

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 10

№ 4(107) Межвузовский сборник научных статей 2013
Издается с января 2004 г.



Волгоград
2013

Учредитель: ГОУ 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»
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. Дербшиер*;
д-р техн. наук проф. *В. Ф. Желтобрюхов*;
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 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. № 4(107) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – 160 с. – (Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 10).
ISBN 978–5–9948–1155–9

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. 56. Табл. 47. Библиогр.: 549 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

I. ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

- Новаков И. А., Радченко Ф. С.*
Наноразмерные алюмооксидные частицы – прекурсоры
органонеорганических гибридных полимерных композиций..... 5
- Мохов В. М., Бутов Г. М., Лысых Б. А.*
1,3-Дегидроадамтан как синтон для построения связей
углерод – гетероатом..... 21

II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

- Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Мамутова Н. Н., Савельев Е. Н., Потаёнова Е. А.*
Особенности хромато-масс-спектрометрического исследования
адамтансодержащих гидроксикислот..... 42
- Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Брунилин Р. В., Махаева Т. А.,
Бакиаева А. А., Сорокина Е. В.*
Некаталитическое взаимодействие *n*- и *m*-нитрокоричных альдегидов
с циклопентадиеном..... 47
- Рахимов А. И., Бутковская Л. А.*
Влияние 1,1,3-тригидроперфторпропильной группы на свойства
диалкилпероксидикарбоната..... 50
- Рахимов А. И., Заярный В. П., Мирошниченко А. В., Молдавский Д. Д.,
Хоперскова Л. В., Аввакумов В. Е.*
Синтез ди(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилового) эфира
и его применение для электроизоляции..... 53
- Рахимов А. И., Мирошниченко А. В., Петросян Э. В., Во Тхи Нгок Куен*
Влияние метильной группы на полифторалкилирование фенола
1.1.5-октафторпентилхлорсульфитом..... 57
- Дербишер Е. В., Гермашев И. В., Дербишер В. Е., Патракеев Д. С.*
Планирование синтеза новых веществ для практического применения
в условиях нечетких данных..... 59
- Гаджиев Р. Б., Москвичев С. М., Тужиков О. О., Гоник И. Л., Бураков Б. А.,
Желтобрюхов В. Ф.*
Извлечение никеля из отработанных катализаторов
производства морфолина растворами соляной кислоты..... 63
- Зауэр Е. А.*
Энтальпии образования полициклических ароматических углеводородов
в конденсированном состоянии..... 66
- Мохов В. М., Попов Ю. В., Танкабекян Н. А.*
Одностадийный синтез производных 2-аминоадамтан-2-карбонитрила..... 71
- Попов Ю. В., Мохов В. М., Танкабекян Н. А.*
Реакция 2-адамантилиденацетонитрила с реактивами Гриньяра..... 74
- Мохов В. М., Попов Ю. В., Нгуен Т. Т.*
О взаимодействии спиртов с β-дикетонами в присутствии
ультрадисперсных частиц металлов..... 76
- Попов Ю. В., Мохов В. М., Сафронова О. Ю., Танкабекян Н. А.*
Синтез замещенных 2-производных адамантана с использованием
бис-триметилсилиламида лития..... 79
- Мохов В. М., Попов Ю. В., Небыков Д. Н., Чан Буй Фук*
Изучение гидрирования алкенов на наночастицах никеля
в изопропанолу при атмосферном давлении водорода..... 84
- Мохов В. М., Попов Ю. В., Бессей Иту Бессей*
Гидрирование карбонильных соединений при катализе коллоидными
частицами никеля и атмосферном давлении водорода..... 91

<i>Попов Ю. В., Красильникова К. Ф., Юрин В. П., Зотов Ю. Л., Перов И. Д.</i> Выделение 1,2-дихлорэтана из кубовых остатков после ректификации винилхлорида.....	95
III. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>Рахимова Н. А., Молдавская Е. Д., Рахимов А. И., Авилова В. С.</i> Модификация олигомерных отходов производства поликапроамида.....	97
<i>Рахимов А. И., Марьшиев А. Ю., Рахимова Н. А., Марьшева М. А., Азаров Д. В.</i> Строительные покрытия на основе отходов полипропилена.....	99
<i>Рахимов А. И., Ганицев М. П., Медведев В. П., Азаров Д. В.</i> Строительные покрытия на основе сополимеров бутадиен-изопренового каучука со стиролом и отходами оливкового масла.....	102
<i>Хардина И. А., Алейникова Т. П.</i> Синтез N-хлорполикапроамида.....	106
<i>Бахтина Г. Д., Кочнов А. Б., Новаков И. А., Устинова К. С.</i> Сополимеры фосфор- и кремнийсодержащих метакрилатов с пониженной горючестью.....	109
<i>Хо Нгуен Хиеу Там, Вершинина Ю. С., Шулевич Ю. В., Брюзгин Е. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А.</i> Радикальная полимеризация с переносом атома натриевой соли 2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислоты и молекулярно-массовые характеристики полученных полиэлектролитов.....	112
<i>Чухланов В. Ю., Ионова М. А.</i> Модификация однокомпонентного полиуретана кремнийорганическим соединением.....	119
<i>Дрябина С. С., Фотина К. М., Навроцкий А. В., Новаков И. А.</i> Особенности поведения макромолекул одноименно заряженных полиэлектролитов в растворе.....	124
<i>Кудашев С. В., Урманцев У. Р., Табаев Б. В., Арисова В. Н., Даниленко Т. И., Желтобрюхов В. Ф., Шевченко К. Р., Дронова В. М., Барковская О. А.</i> Модификация полиэтилентерефталата фторсодержащими уретанами.....	130
<i>Мальшева Ж. Н., Вершинина Ю. С., Рыжова А. Ю., Новаков И. А.</i> Агрегирующая способность полиэлектролитов и их смесей с поверхностно-активными веществами.....	140
<i>Новаков И. А., Каблов В. Ф., Петрюк И. П., Михайлюк А.Е., Сахарова Н.А.</i> Влияние высокодисперсных частиц меди и никеля на термостойкость эластомерных матриц.....	145
<i>Суркова А. Н., Седелкин В. М., Потехина Л. Н., Чиркова О. А.</i> Кинетика физико-химического модифицирования диацетатов целлюлозы парами водно-органических смесей.....	149
<i>Хохлова Т. В., Цветаева Ю. Д., Тужиков О. О., Тужиков О. И., Желтобрюхов В. Ф.</i> Модификация резин пероксифосфорной кислотой.....	153
Авторский указатель.....	159

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

УДК 541, 546.623, 521.3

*И. А. Новаков, Ф. С. Радченко***НАНОРАЗМЕРНЫЕ АЛЮМОКСАНОВЫЕ ЧАСТИЦЫ – ПРЕКУРСОРЫ
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: radchenko@vstu.ru

Рассмотрены механизмы гидролиза солей алюминия с образованием полиядерных комплексов. Проанализирована структура возникающих кластеров и образующихся из них наноразмерных алюмоксановых частиц, которые используют в качестве исходных веществ для получения органо-неорганических композиций с водорастворимыми полимерами.

Ключевые слова: полигидрохлорид алюминия, алюмоксановые частицы, органо-неорганические полимерные комплексы.

Введение

Создание нанокомпозитных материалов является одним из главных направлений развития современных технологий. Сюда относятся как чисто неорганические продукты, так и гибридные материалы, проявляющие специфические оптические, физико-механические, электрические и другие свойства [1–14]. В данном случае под гибридными материалами понимаются композиции, в которых непрерывной фазой является полимер или его раствор, а дискретной фазой – неорганические частицы, причем взаимодействие между ними происходит часто за счет нековалентных связей [15–18]. Известно достаточно большое число неорганических наночастиц, удовлетворяющих этому условию – нульвалентные металлы, сульфиды металлов, коллоидный кремнезем, оксиды и гидроксокомплексы металлов или полупроводников.

Существуют различные методы получения наночастиц, среди которых перспективным является золь-гель метод синтеза [4, 10, 17–19], используемый, в частности, для получения наночастиц оксида алюминия [20–21] и алюмоксановых частиц [22–25].

Термин «алюмоксаны» обязан своим происхождением изучению процессов гидролиза алюминийорганических соединений [26–28] и обозначает структуры, содержащие оксо-группу, связанную с двумя атомами алюминия – $[>Al-O-Al<]_n$. В современной литературе к алю-

моксанам относят супрамолекулярные трехмерные кластеры с указанным структурным элементом [29–32]. В качестве алюмоксановых частиц выступают возникающие в процессе гидролиза неорганических солей алюминия аквагидрохсокомплексы алюминия, образующие в результате поликонденсации в водной среде, так называемые первичные частицы неустановленного состава. Дальнейшая поликонденсация этих кластеров может неограниченно проходить в определенных условиях с образованием одномерных, плоскостных и объемных форм [33–37]. Очевидно, что точное знание процессов образования таких прекурсоров, их структуры и закономерностей превращения их в наночастицы имеет важнейшее значение для конкретных практических применений в области нанотехнологий.

Следует отметить, что в связи со сложностью поведения солей алюминия в водных растворах, связанной с амфотерной природой иона алюминия, а также противоречивостью многочисленных экспериментальных данных, несмотря на длительную предысторию этих исследований, долгое время не было общего взгляда на природу и строение продуктов гидролиза иона алюминия и дискутировался вопрос о том, являются ли эти растворы коллоидными [38–42] или истинными [43–45]. Эта проблема связана с самой системой (ион алюминия – вода), осложненной кислотно-основным равновесием, поло-

жение которого зависит от многих факторов: величины pH и температуры раствора, концентрации и исходной формы алюминия, активности присутствующих анионов и прочего. Проблема усугубляется тем, что в условиях равновесных процессов при удалении из системы одного из продуктов гидролиза гидролитическое равновесие смещается в сторону его образования.

Положительным моментом такого отсутствия единого взгляда на гидролитические процессы, протекающие в водных растворах солей алюминия, является продолжающиеся интенсивные исследования строения продуктов гидролиза и их физико-химических свойств [46–54]. При этом используются все более совершенные методы исследований: электронная микроскопия высокого разрешения [53], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [55–56], синхротронное малоугловое рентгеновское рассеяние [36], методы резисторной томографии и следовой эмиссии позитронных частиц [57] и др. Несмотря на актуальность проблемы, работ, обобщающих экспериментальный материал в этой области, практически нет. Существующий наиболее подробный обзор [58] охватывает раннюю литературу до 1982 г. и связан в основном с проблемами очистки воды.

В связи с этим целью данного обзора является анализ опубликованных работ, посвященных изучению структуры кластерных форм солей алюминия, и определение общих принципов получения неорганических частиц алюмоксановой структуры, которые могут быть использованы для создания органо-неорганических гибридных полимерных материалов.

Кластерные формы гидроксоалюминия и алюмоксановые частицы

Вопрос о формах полигидроксокатионов алюминия в водных растворах и структуре коллоидных частиц, возникающих на их основе в золях, является далеко не академическим. Не говоря уже о большом влиянии форм и зарядов продуктов гидролиза основных солей алюминия на процессы коагуляции и флокуляции при очистке воды, природа этих частиц влияет на характер и прочность связей в золь-гель системах, используемых в качестве прекурсоров в производстве керамических мембран [19, 21], алюмооксидных катализаторов [35, 59, 60], огнеупорных волокон, покрытий, абразивных материалов и пр. [17, 61–64]. Такие золь-гель системы получают обычно при самопроизвольной полимеризации гидратирован-

ных катионов Al^{3+} в водном растворе при определенных условиях [34, 65] либо при гидролизе алкоксидов алюминия [31, 32, 66]. Точное знание природы и форм ПКК позволяет контролировать химический состав и микроструктуру золь и материалов на их основе. Значение этих исследований возрастает в современный период в связи с созданием новых гибридных материалов с использованием монодисперсных неорганических коллоидных систем [17, 67–71].

Анализ литературных источников показывает, что в большинстве работ подчеркивается образование различных гидратированных полимерных форм алюминия в ходе гидролиза солей алюминия. Еще в начале 1950-х годов было постулировано [72], что главными продуктами гидролиза иона алюминия является бесконечная серия полиядерных комплексов общей формулы $Al[(OH)_3Al]_n^{3+}$. Однако последующий перерасчет тех же данных привел к выводу, что основным продуктом гидролиза мог являться единственный комплекс $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ или бесконечная серия комплексов с формулой $Al[(OH)_5Al_2]_n^{3+}$ [73]. В более поздней обзорной работе [74] авторы, принимая во внимание предыдущие исследования, предложили другие формулы продуктов гидролиза: $Al_{13}(OH)_3^{7+}$; $Al(OH)_2^{4+}$, $Al_{2+n}(OH)_{3n}Cl_6$. В работе [75] впервые был использован метод светорассеяния для определения числа атомов алюминия в агрегатах, присутствующих в золях. При этом было установлено, что с ростом основности соли Al^{3+} возрастает размер агрегатов. Метод динамического рассеяния света вообще оказался весьма информативным и доказательным для обнаружения кластерных форм Al^{3+} в растворах. Так, в работе [76] авторы, признавая, что размер частиц в рассеивающей системе меньше длины волны света и классическая теория Релея-Ганса-Дебая в данном случае неприменима, впервые, по крайней мере, для данной дисперсной системы, использовали инкремент показателя преломления растворителя и дисперсии для построения автокорреляционных кривых и исследовали влияние различных параметров (концентрации Al^{3+} , NaOH, их соотношения) на интенсивность рассеяния света при щелочном гидролизе алюминия. Автокорреляционные функции флуктуации интенсивности рассеянного света (рис. 1) фиксировались через определенный индукционный период после смешения реагентов. Исследования показали, что основным параметром, контролирующим приро-

ду и поведение форм Al^{3+} в растворе, является концентрация NaOH.

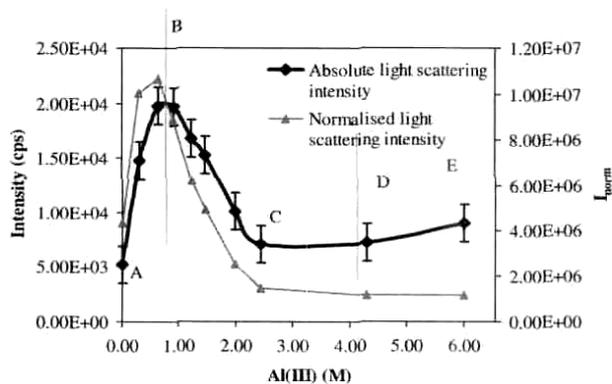


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеянного света дисперсной системы от соотношения $Al^{3+}/NaOH$ (моль) [76]

При этом существует три области: А–В, в которой наблюдается рост концентрации больших частиц – продуктов поликонденсации комплексных ионов алюминия, аналогичных иону Кеггина. Далее же при повышении концентрации (2,5–7,0 М) NaOH происходит переход от больших и плотных структурных агрегатов к димерным и мономерным формам $[Al(OH)_4]^-$ (область В–С и С–Д) в соответствии со схемой представленной на рис. 2.

В этот временной период (1950–60-е годы) существовала несколько иная точка зрения на продукты гидролиза солей алюминия [77–79].

Методом разделения продуктов гидролиза в водно-спиртовой среде были получены отдельные фракции основных хлоридов алюминия раз-

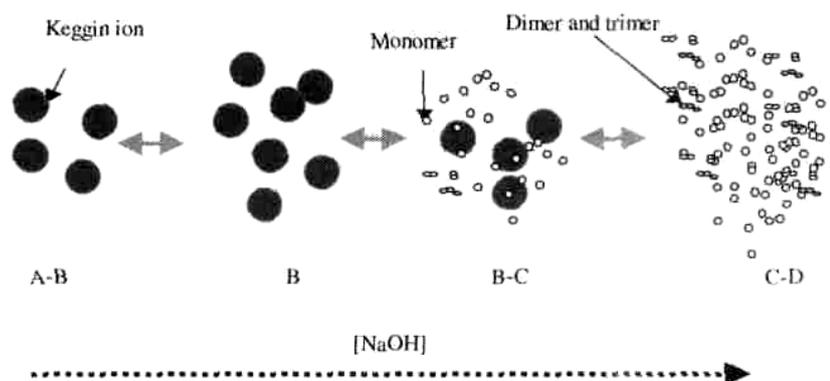


Рис. 2. Схема трансформации структур комплексных ионов алюминия в процессе гидролиза Al^{3+} [76]

личного состава и показано, что низкоосновные соли являются только промежуточными продуктами гидролиза хлорида алюминия, конечным же продуктом является растворимая соль состава $Al_2(OH)_5Cl$ в полимерной форме. Причем, с увеличением степени полимеризации, то есть по мере замены в поликомплексах аквагрупп на гидроксигруппы, происходит снижение растворимости полимера и переход раствора в коллоидное состояние. В качестве доказательства полимерного строения продукта гидролиза авторы предложили повышенное значение характеристической вязкости растворов (вязкость при бесконечном разбавлении), свойственное для растворов полимеров, и наличие трех физических состояний при повышении температуры, присущих некоторым высокомолекулярным соединениям. Любопытно определенное совпадение этих представлений с более ранними данными работы других авторов [80], которые при титровании пентагидроксохлорида алюминия сульфат-ионом обнаружили сильное замедление этой типично ионной реакции

и связали его с полимерным состоянием соли. Кроме того, при растворении избытка металлического алюминия в хлороводородной кислоте, раствор стремится к составу 5/6 основного хлорида, а при превышении этого соотношения раствор из истинного переходит в коллоидный.

При всем большом количестве работ в этот период, посвященных изучению структур ПГК в золях, только для Al_{13} был надежно установлен состав – $[Al_{13}O_4(OH)_{24+x}(H_2O)_{12-x}]^{(7-x)+}$ [65, 76, 81–85]. Для других же форм было доказано только их существование.

Детальное исследование процесса гидролиза хлорида алюминия в присутствии NaOH было проведено методом ^{27}Al ЯМР «in situ» [33]. Проведя подробный сравнительный анализ полученных экспериментальных данных ЯМР, экспериментальных и расчетных данных (коэффициентов активностей) потенциометрического титрования всех возможных форм Al^{3+} , описанных в предыдущих исследованиях [75, 86–88 и др.], авторы пришли к заключению, что представления о двухмерном росте поликатио-

нов за счет присоединения ионов Al^{3+} в октаэдральной координации не согласовываются с полученными собственными результатами и предложили трехмерную структуру растущего кластера, в котором октаэдральные атомы алюминия симметрично окружают тетраэдральный центральный атом алюминия. Была предложена также формула элементарного звена полимера – $Al^{IV}O_4Al^{VI}_{12}(OH)_{28}^{3+}$. Структура такого типа всегда вызывала особый интерес, была предложена еще в 1962 году для кристаллической формы Al_{13} [81] и изображалась в виде изомера «кластера Кеггина» [86, 89, 90] (рис. 3).

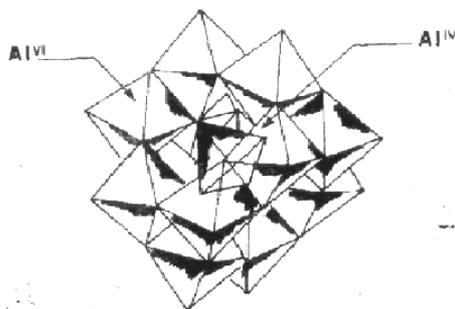


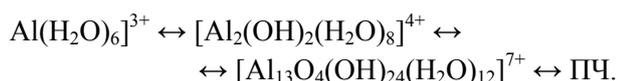
Рис. 3. Структура «кластера Кеггина»

Входящие в ее состав октамер $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ был описан также на основании коагуляционных данных [91, 92], однако прямых доказательств его существования не было получено. Этой задаче была посвящена работа [34], в которой механизм превращения Al_{13} в гидроксид алюминия исследовали одновременно тремя методами: ИК-спектроскопией, малоугловым рентгеновским рассеянием и твердофазным ЯМР высокого разрешения. Было установлено, что только два параметра гидролиза играют основную роль в процессе образования твердой фазы – время старения и отношение OH/Al^{3+} . На основе анализа кривых рассеяния в различных условиях эксперимента оценивались четыре параметра: радиус инерции частиц R_g , объем частиц V , удельная поверхность σ , и длина хорды l , характеризующая поперечный размер частиц. Основной вывод из экспериментальных данных состоит в том, что не существует единственного решения данной системы. При $r = 2$ и малом времени старения раствора система содержит до 90 % алюминия в виде Al_{13} – полимера, который представлен в виде гомогенных икосаэдрических структур с радиусом инерции $12,6 \text{ \AA}$ и удельной поверхностью $2380 \text{ м}^2/\text{см}^3$. Сольватные слои имеют существенную толщину и обеспечивают независимое состояние час-

тиц. При $r = 2,5$ возникающая мутность раствора указывает на присутствие больших рассеивающих частиц, в то же время малая мощность рассеяния свидетельствует о небольшой разнице в электронной плотности рассеивающих частиц и молекул растворителя. Частицы в этом состоянии гетерогенны из-за набухания в растворителе, сильно различаются по размерам и представляют собой агломераты цилиндрической формы с диаметром 30 \AA , протяженностью 310 \AA и удельной поверхностью $2000 \text{ м}^2/\text{см}^3$. Механизм агрегации частиц резко изменяется на границе отношений 2,5 к 3. В этом интервале усиливается обмен между ионами Si и OH . При переходе OH/Al^{3+} от 2,5 к 2,6 агрегаты сближаются и образуют более плотные структуры с фрактальностью 1,85. Однако процесс протекает очень медленно (~ 240 час), при этом масса частиц не увеличивается, но уменьшается диаметр частиц, что свидетельствует об их уплотнении. Положительный заряд частиц уменьшается вследствие замещения координированных молекул воды на OH -группы. Октаэдральные OH -группы соседних частиц конденсируются в оксо-группы. При $OH/Al^{3+}=2,8$ происходит перегруппировка в общую октаэдрическую симметрию и при $OH/Al^{3+}=3$ образуется дальнедействующий порядок кристаллического байерита. Авторы делают заключение: данный механизм реализуется в твердофазном состоянии, поэтому он не согласуется с ранее предложенным, основанном на идее сборки в растворе плоских гексамеров в октаэдральные слои [84, 86].

Сходные результаты были получены другой группой исследователей в близких по содержанию и методам исследованиях [35, 94–98]. Принимались во внимание факторы, которые могут оказывать значительное влияние на состав: концентрация акваионов металла в исходном растворе и соотношение OH/Al^{3+} в нем; способ добавления гидролизующего агента к растворам Al^{3+} ; возможность комплексообразования металла с донором OH -групп или анионами исходной соли. Было установлено, что при полимеризации акваионов Al^{3+} нитрат- и хлорид-ионы участвуют в формировании частиц золя и образуют два типа связей – прочную и слабую. Слабоудерживаемые анионы находятся в состоянии быстрого обмена со свободными анионами раствора, при этом анион ClO_4^- не взаимодействует с продуктами полимеризации акваионов алюминия, а ионы SO_4^{2-} препят-

ствуют образованию гидрокомплекса Al_{13} и способствуют формированию частиц золя. В растворе присутствует ряд промежуточных полиядерных гидрокомплексов: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ и $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (соответственно Al_1 , Al_2 и Al_{13}). При концентрациях Al^{3+} 0,1–0,4 моль/л в системе находится в основном комплекс Al_{13} , содержащий не более 14–15 атомов алюминия. При большем же содержании Al^{3+} (>0,3 моль/л) в продуктах полимеризации растет доля частиц с большей степенью полимеризации (Al_q), не наблюдаемых в спектре ЯМР. Этот процесс усиливается также при увеличении отношения OH/Al^{3+} . В итоге дальнейший процесс полимеризации приводит к возникновению трехмерной сетки и застудневанию раствора. По мнению авторов, сетка образуется в основном из полимеров Al_q , а Al_1 , Al_2 и Al_{13} находятся в ячейках сетки и практически не взаимодействуют с ней [94, 96]. Причем в таком состоянии они могут существовать длительное время. Позднее данные были подтверждены методом малоуглового рентгеновского рассеивания [97]. Этот метод позволяет провести оценку формы и размеров частиц в растворе, чем исключается искажение результатов измерений, если бы они находились в сухом состоянии. Основные выводы этой работы состоят в том, что строительным элементом для полимерных частиц являются полиядерные комплексы состава Al_{13} и полимеризация протекает по схеме:



Авторы справедливо замечают, что в условиях получения гидроксидов Al^{3+} при взаимодействии соли алюминия с основанием система проходит через ряд состояний с различным значением $[OH^-]/[Al^{3+}]$ и, соответственно, своим распределением комплексов. Тупиковой формой в этом ряду является форма Al_{13} , структура которой в этих условиях не меняется [98]. Следовательно, процесс продолжается в направлении агрегации комплексов Al_{13} . Анализ экспериментальных кривых рассеяния и сопоставление их с теоретическими, рассчитанными для частиц с различной формой, показал, что наилучшее согласие наблюдается для частиц в форме вытянутых эллипсоидов вращения с эксцентриситетом около 2.

Кривые распределения $D_n(R)$ (число частиц – радиус частиц) (рис. 4) сходны для системы

в трех состояниях: раствор – свежий осадок – осадок при старении и имеют одинаковое положение максимума. Положение максимумов на кривых распределения соответствуют размерам Al_{13} . Комплексы Al_{13} имеют сферическую форму и размер 18–20 Å. По мере увеличения отношения OH/Al^{3+} происходит их попарное взаимодействие с образованием удлиненных эллипсоидных частиц. Дальнейшее взаимодействие происходит уже между ними с образованием в растворе коллоидной системы.

Интересно изучение гидролиза не солей, а алкоксидов Al при высоком отношении H_2O/Al и повышенной температуре [99], в ходе которого в продуктах гидролиза наблюдались частицы гидроксида алюминия в форме открытых разряженных фрактальных структур. Методом малоуглового нейтронного рассеяния был установлен размер таких субстанций с диаметром 10–25 Å.

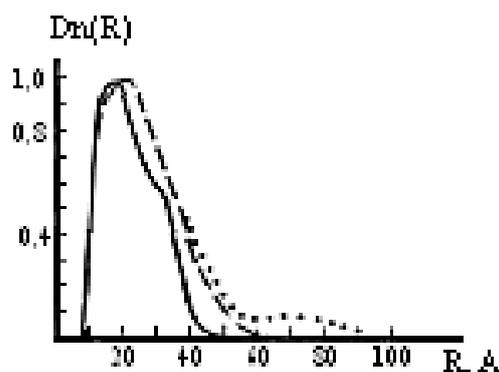


Рис. 4. Кривые распределения $D_n(R)$ частиц в разных состояниях:
1 – раствор; 2 – свежий осадок; 3 – осадок [98]

Содержание кластеров Al_{13} в этих растворах не превышало 70 % от общего содержания Al^{3+} в растворе. Было установлено также, что старение гидролизованного раствора при 90 °C сопровождается образованием неидентифицируемых методом ЯМР кластерных форм перед тем, как золь превращается в гель. Образование неидентифицируемых продуктов на поздних стадиях гидролиза неоднократно отмечалось и другими исследователями. В работе [100] была предпринята попытка выяснения структуры этих форм, для чего авторы вернулись к гидролизу неорганических солей алюминия, позволяющему получать более определенные золи. Для выяснения происходящих процессов были поставлены специальные эксперименты, в ходе которых первоначальные продукты быстрого гидролиза хлорида алюминия при 90 °C обра-

батывались раствором BaCl_2 и осажденные продукты разделялись гель-проникающей хроматографией. Методом ^{27}Al ЯМР фиксировались резонансные полосы 64,5; 70,2 и 75,6 м.д. (ppm), характерные для тетраэдральных и октаэдральных структур алюминия. Резонансная полоса 64,5 м.д. относится к форме Al_{13} , полосы 70,2 м.д. и 75,6 м.д. были отнесены к новым продуктам полимерного строения AlP_1 и AlP_2 , возникающим на поздних стадиях старения раствора. В табл. 1 представлены результаты обсчета резонансных спектров во времени. Сравнение химических сдвигов и интенсивностей в спектрах дают основание авторам сделать общие выводы: две новые полимерные формы AlP_1 и AlP_2 возникают в результате трансформаций Al_{13} , сущность которой состоит в искажении тетраэдральной конфигурации поликатионов Al^{3+} , при этом форма AlP_1 является промежуточной, так что схема этих превращений:

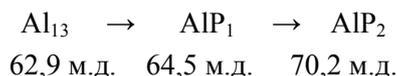
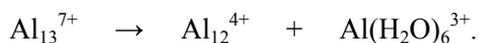


Таблица 1

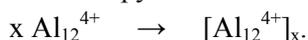
Интенсивности резонансных полос в ЯМР-спектрах разных форм Al^{3+} [100]

Время старения, час	Интенсивность спектров для разных форм Al^{3+} в условных единицах		
	0 м.д. (Al^{3+})	62,9 м.д. (Al_{13})	70,2±64,5 м.д. ($\text{AlP}_1+\text{AlP}_2$)
2	0,8	24	6
6	2,1	26	10
12	3,0	21	15
18	3,7	17	20
24	4,6	13	2
30	4,8	11	26
38	5,2	8	28

Наблюдаемое возникновение и рост интенсивности резонансной полосы для мономерного Al^{3+} (0 м.д.) авторы объясняют распадом Al_{13}^{7+} с образованием ненасыщенного кластера Al_{12}^{4+} по схеме:



Al_{12}^{4+} , идентифицируемая как AlP_1 , который превращается в результате полимеризации в более стабильный и более крупный поликатион AlP_2 :



В итоге на основе анализа спектров выделенных продуктов предложены структурные модели и трансформации форм, исходя из кластера Al_{13} и модели «иона Кеггина», представленные на рис. 5, где изображены формы катионов.

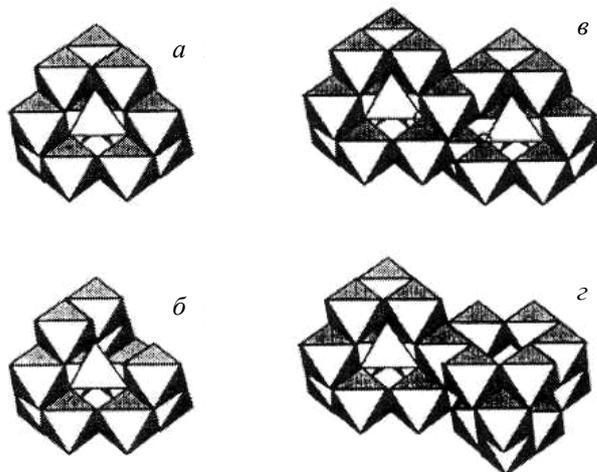
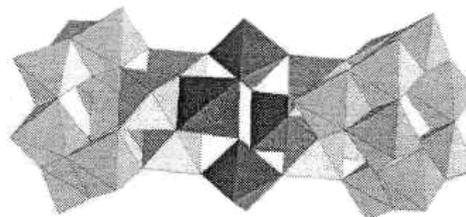


Рис. 5. Структурные модели кластеров: а – Al_{13} ; б – AlP_1 – дефектная структура после потери одного Al – октаэдра; в – AlP_2 – ненасыщенная структура, в которой тетраэдральный Al скоординирован только с 11 октаэдральными Al ; г – AlP_3 – насыщенная структура, в которой тетраэдральный центральный атом Al скоординирован с 12 октаэдральными атомами Al [100]

Схема, поясняющая механизм олигомеризации, предполагает, что на первой стадии при рекомбинации двух дефектных кластеров Al_{13} (рис. 5, б) происходит их димеризация с образованием Al_{24} кластера AlP_2 . Дальнейшая олигомеризация приводит к образованию более высокомолекулярных полиоксисилиминий-катионов, не идентифицируемых в данных условиях и авторы считают, что наблюдаемые превращения золь связаны скорее с их термической обработкой, чем с увеличением отношения OH/Al^{3+} . В более поздней работе этих же авторов [101, 102] на основе известных представлений о каркасных неорганических комплексах и данных рентгеновского дифракционного анализа исходного Al_{13} и его димера AlP_2 подробно анализируется структура кластеров и предлагается новая форма Al_{13} δ -изомера «кластера Кеггина», которая приводит в результате димеризации к каркасной структуре $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}][\text{SO}_4]_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, изображенной на рис. 6.

Рис. 6. Димер δ -изомера «кластера Кеггина»

Что касается полимерного продукта AlP_3 , представленного в этих работах, его состав не

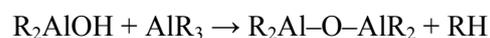
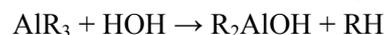
установлен. Однако используя эти схемы превращения и обширные справочные данные [103], в работе [104] предпринята попытка установить взаимозависимость состава и заряда поликатионов (оксогидроксокомплексов) между собой, исходя из предположения, что частицы AlP_3 могут выступать в качестве строительных блоков при образовании кристаллических гидроксидов. В результате анализа данных было установлено, что по мере увеличения числа атомов металла (N) в поликомплексе его заряд (Z) изменяется таким образом, что величина Z/N уменьшается. Такая тенденция взаимосвязи N и Z/N наблюдается и для продуктов гидролиза Al_{13} , причем для Al_{13} обнаружены комплексы с различными зарядами +3, +6 и +7. Авторы пришли к заключению, что, рассматривая взаимосвязь N и Z_{max}/N , можно определить состав поликомплекса, не имеющего заряда. С помощью графической обработки справочных данных и приняв ряд допущений, авторы показали вероятность существования оксогидроксокластера с $N = 24$ и $Z = 0$. Кластер состоит из блоков M_3 , типичных для Al_{13} ; имеет ось симметрии четвертого порядка и размер его должен превышать 1 нм. Поликонденсация подобного кластера может проходить с образованием трехмерных форм. Предложенная идея незаряженного кластера, по мнению авторов, вполне согласуется с представлениями о прекурсорах в известных процессах золь-гель синтеза.

Вышеуказанные исследования проводились на разбавленных системах, в которых основной формой был Кеггин-кластер Al_{13} . В работе [36] было сделано предположение, что в концентрированных алюминатных растворах механизм агрегации может быть другим. Действительно, по данным динамического рассеяния света, интенсивность рассеяния сначала резко возрастала из-за нарастания концентрации образующегося Кеггин-кластера, однако при увеличении концентрации $NaOH$ интенсивность падала до определенного предела и далее оставалась постоянной. По мнению авторов, это связано с распадом Al_{13} и переходом его в форму $Al(OH)_4^-$. Для выяснения этого процесса авторы применили метод синхротронного малоуглового рентгеновского рассеяния с использованием более совершенной модели спектрометра, которая позволяла получать большую интенсивность рассеяния в случае полидисперсных систем, дающих низкую мощность рассеяния. Было установлено, что интенсив-

ность рассеяния при старении растворов с малым отношением $NaOH/Al=1,22$ растет монотонно. Подробно изучив процесс в условиях нарастания концентрации $NaOH$ и времени старения растворов, авторы предложили механизм эволюционного изменения поверхностной структуры частиц гидроксида алюминия. Основным смыслом его состоит в том, что в разбавленных растворах происходит наложение тонких слоев малой плотности из вновь возникающих форм на межфазную поверхность больших плотных частиц. В концентрированных же растворах происходит наращивание больших разреженных частиц с массовой фрактальностью $\sim 2,5$, которые уплотняются в ходе старения раствора. Различие в поведении растворов разной концентрации объясняется, по предположениям авторов, различным вкладом энтропийного и энтальпийного факторов в работу по нуклеации частиц в разбавленном и концентрированном растворе.

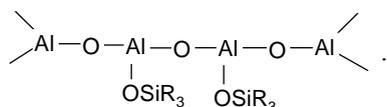
Алюмоксановые частицы, образующиеся при гидролизе алюминийорганических соединений

Как уже отмечалось [66], альтернативным путем к созданию дисперсных систем (золей) – продуктов гидролиза неорганических соединений алюминия является гидролиз алюминийорганических соединений. Интерес к алюминийорганическим соединениям вырос после открытия высокой каталитической активности смесей алкил-производных алюминия (органоланов) с водой [105, 106]. Реакция в такой системе протекала бурно с образованием промежуточных соединений – органоалоксанов, однако выделить и охарактеризовать их не удалось. Предполагалось, что эти промежуточные соединения содержат в своем составе мостики $O-Al-O$ [107, 108], а образование их при гидролизе триалкилалюминия протекает по схеме [109]:



Впервые идея о полимерном строении продуктов гидролиза металлорганических соединений была сформулирована в работе [110] при изучении реакции присоединения органических групп к неорганическим кремний-кислородным полимерным цепям. Гидролиз исходных металлосилоксанов с последующей поликонденсацией гидрокси-производных приводил к образованию макромолекул с чередующимися атомами металла и кислорода в главной цепи. В частности, были получены структуры, ко-

торые по аналогии с силоксанами получили название *алюмоксанов* [111]:



Позднее была открыта их важная роль в повышении активности металлоценовых катализаторов полимеризации технически важных этилена, пропилена и диеновых углеводородов [107, 112, 113]. Оказалось, что простейший их представитель – метилалюмоксан является активным сокатализатором, выполняет роль кислоты Льюиса и служит катионо-подобным центром в металлическом комплексе [66]. Однако вопреки важности этого соединения и мно-гочисленности исследований его роли в каталитических системах, структура его оставалась неясной, а действие его относилось к действию «черного ящика» [114]. Предполагалось, что структуру его представляют олигомерные линейные или циклические цепи из звеньев $[-\text{Al}(\text{Me})\text{O}]_n$. Позднее, ис-

пользуя мягкие условия гидролиза и применяя в качестве источника воды кристаллогидрат сульфата меди, удалось выделить и охарактеризовать индивидуальные алюмоксаны, которые отнесли к полимерным соединениям [115–117]. Более определенная структура алюмоксанов была предложена на основе тщательного изучения гидролиза триэтилалюминия в бензольном растворе в виде циклического тримера, имеющего равное число трех- и четырех координированных атомов алюминия [118]:

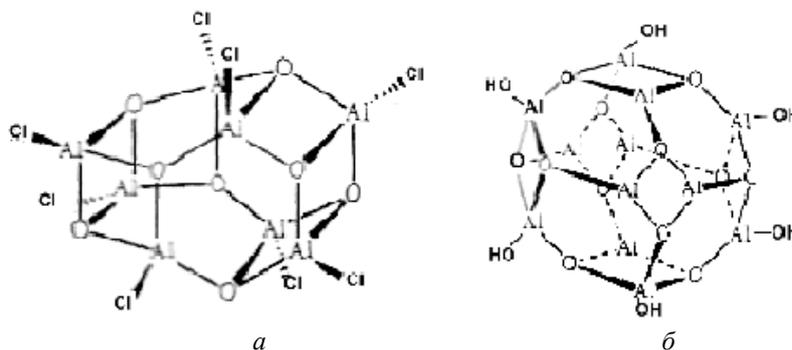
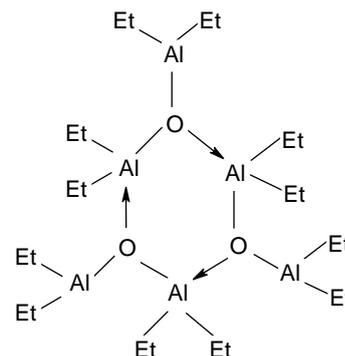


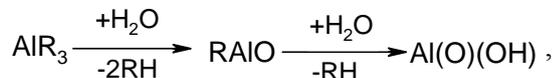
Рис. 7. Структура додекамера в виде трехмерного кластера сферической (а) и эллипсоидной (б) формы

В работах, посвященных изучению алюмоксановых циклов, отмечалась склонность атома алюминия максимизировать свой координационный номер через мостиковые связи с различными лигандами [29–31, 119], в связи с чем были предложены модели сконденсированных четырехчленных и шестичленных алюмоксановых колец. Подробный анализ трансформации этих представлений дан в работе [66], в которой обобщены результаты собственных комплексных исследований структуры алюмоксанов методами ЯМР на ядрах ^1H , ^{17}O , ^{27}Al , спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеновской кристаллографии и различными химическими превращениями соединений. Исходя из предпосылки, что алюмоксаны представляют собой трехмерные кластеры, и базируясь на экспериментальных фактах, авторы рассмотрели ряд

молекулярных структур и пришли к выводу, что *трет*-бутил алюмоксан представляет собой высокосимметричную каркасную структуру, в которой объединены 12 равноценных атомов алюминия через кислородные мостики. Структура такого додекамера может быть представлена в виде трехмерного кластера сферической или эллипсоидной формы (рис. 7), в котором заместителями могут служить не только *трет*-бутильные радикалы, но и другие группы (Cl , OH , RCOO , RO) [30, 32]. Тетракоординированные атомы Al находятся в окружении кислородных атомов, соединенных через координационные мостики с тремя атомами алюминия. В более поздней работе [31] приведены дополнительные доказательства каркасной структуры *трет*-бутил алюмоксана и установлена его природная химическая связь с алюмо-

гелем и бемитом – аморфной модификацией гидроксида алюминия, структурная характеристика которого хорошо известна.

В ходе эксперимента в результате гидролиза триалкилалюминия при различных условиях, протекающего по схеме:



были выделены и охарактеризованы полупродукты – алюмоксаны и конечный продукт бемит. Основной вывод из эксперимента состоял в том, что структура продуктов в данном случае определяется главным образом температурой гидролиза и стехиометрией $\text{AlR}_3:\text{H}_2\text{O}$. Наблюдаемое образование гелеобразных продуктов объясняется накоплением алюмоксанов со структурой бемита. Аналогичные результаты были получены при изучении смешанных кремнийтриэтилзамещенных алюмоксанов [29]. Условия гидролиза практически совпадали с предыдущим случаем с чистыми алюмоксанами. Анализ продуктов реакции методами ЯМР, ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показал, что структура ядра гибридного алюмоксана совпадает со структурой природных бемита и диаспора – модификаций гидроксида алюминия, в которых алюмоксановые центры также находятся в шестикоординатном окружении.

Результаты многолетних исследований многих исследовательских групп указывают на то, что процессы гидролиза как неорганических солей алюминия, так и его органических производных имеют много общих черт в механизме элементарных химических актов и протекают в виде нарастающего процесса сборки мономерных единиц во все более объемные супрамолекулярные структуры, в пределе превращающиеся в стабильные кристаллические или аморфные гидроксиды алюминия.

Можно предположить, и история развития представлений о кластерных формах оксо- и оксогидроксипроизводных алюминия подтверждает это, что механизм образования супрамолекулярных (нано-) частиц не исчерпывается широко распространенными классическими постулатами о гидролизе металлов, которые основаны на интеграции атома/молекулы на энергетически выгодных центрах поверхности растущего кристалла. В последние годы все большее внимание исследователей привлекает альтернативный механизм – ориентированное присоединение с образованием мезофазы, в ко-

тором наночастицы выступают в качестве строительных блоков при образовании супрамолекулярных ансамблей. Как отмечается в обзоре [120], данный механизм включает в себя не только образование мезоструктур из однородных наночастиц и монокристаллов, но и допускает интегрирование в их состав соединений иной природы, например, полиэлектролитов.

Алюмоксановые частицы – прекурсоры гибридных нанокомпозитов с водорастворимыми полимерами

Перспектива образования анизотропных структур открывает широкие возможности создания новых материалов с контролируемыми свойствами. Условно к таким структурам можно отнести дисперсные системы, состоящие из неорганических частиц и макромолекул органических полимеров, связанных на молекулярном уровне силами нековалентных взаимодействий, полимер-коллоидные комплексы [121–132]. К ним относятся и поликомплексы на основе рассматриваемых алюмоксановых наночастиц и водорастворимых полимеров [23–25, 133–138]. Первые представители их были получены в начале 2000-х годов, и уже появились перспективы их практического применения в качестве регуляторов устойчивости дисперсных систем [139–148], гелеобразующих компонентов в составе для увеличения нефтеотдачи пластов [149–152] и связующих для отверждаемых форм из концентрированных суспензий кремнезема [153–154]. Важно отметить, что поликомплексы образуются не с любыми основными солями алюминия, а только с зольями высокоосновного пентагидроксохлорида алюминия, то есть с коллоидными алюмоксановыми частицами. Основные хлориды алюминия, часто выступающие под названием пента- или полигидроксохлорида алюминия, фактически являются смесью основных хлоридов алюминия различной основности. Очевидно, что для получения полимер-коллоидных комплексов предпочтительна коллоидная система, приближающаяся к монодисперсной. В связи с этим был предложен способ получения зольей алюмоксановых частиц [155], базирующийся на ранее разработанном методе получения пентагидроксохлорида алюминия путем обработки алюминиевого сплава хлороводородной кислотой [156]. В отличие от последнего в качестве исходных веществ использовались низкоосновные оксохлориды алюминия, полученные любыми другими способами, и гранулы алюминиевого

сплава, содержащего небольшое количество железа. Гидрокомплексы алюминия, уже присутствующие в исходном растворе, играют роль зародышеобразователей новой фазы, рост которой происходит за счет реакции гидролитической поликонденсации. Источником ионов алюминия для роста частиц служат гранулы алюминиевого сплава, растворяющиеся в кислой реакционной среде. Практически процесс протекает по механизму псевдоматричной поликонденсации, в которой роль матрицы играют частицы аквагидрокомплексов алюминия. Процесс роста возникающих кластеров алюмоксановой структуры продолжается спон-

танно до некоторого характеристического размера, определяемого величиной поверхностной энергии частиц. Присутствие в реакционной среде противоионов Cl⁻ обеспечивает агрегативную устойчивость дисперсии. В результате этого конечный продукт представляет собой высококонцентрированный золь. В отличие от исходного раствора оксихлорида алюминия с широким распределением частиц по размерам (радиус гидродинамических сфер) от 0,24 до 3000 нм, золь представляет собой практически монодисперсную систему алюмоксановых частиц в воде с размерами 63–76 нм и содержанием данной фракции > 97,0 масс. (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики растворов низкоосновных оксихлоридов алюминия (исходных) и полученных из них золь АЧ

Производитель	Исходный ОХА					Золь АЧ				
	Al ³⁺ %, масс.	Cl/Al ³⁺ , атомн.	pH	Rh частиц, нм	Содержание частиц, % *	Al ³⁺ , % масс.	Cl/Al ³⁺ , атомн.	pH	Rh частиц, нм	Содержание частиц, % *
ОАО «Химпром», Волгоград	9,0	0,96	2,5	1,8	90,4	13,5	0,48	4,1	73,4	97,2
ОАО «Аурат», Москва	8,9	1,8	1,5	1,3	91,2	11,5	0,52	4,1	76,6	88,5
Импорт, Китай	7,0	1,6	1,1	1,1	86,5	12,1	0,65	4,0	63,3	82,8

Примечание. * – по данным светорассеяния

Размер алюмоксановых частиц, по данным фотонной корреляционной спектроскопии, изменяется от 77 до 84 нм при увеличении концентрации золя от 0,4 до 5,0 масс. % и практически остается постоянным при длительном стоянии золя и повышении температуры до 60 °С [157]. Введение низкомолекулярного электролита (NaCl) приводит к уменьшению гидродинамического радиуса частиц за счет сжатия ДЭС, при этом размер самих частиц не изменяется. Добавление HCl к золю до эквивольного отношения не изменяет унимодальный характер кривых светорассеивания, однако выше этого значения распределение частиц становится бимодальным, что говорит о присутствии в растворе маленьких и больших частиц. Распределение по размерам маленьких частиц оказывается более узким, чем распределение исходных частиц, кроме того, максимум его смещается в сторону больших размеров. На этом основании делается предположение, что в агрегации в первую очередь участвуют более мелкие алюмоксановые частицы.

Существование больших и маленьких частиц в золях полигидрохлорида алюминия было подтверждено также методом седимента-

ционного равновесия [37]. Исследовались водные растворы солей различной основности с атомными отношениями OH/Al³⁺, равными 2,5; 1,0 и 0,5. В качестве исходного образца использовали переосажденный из водного раствора в ацетон ПГХА, соответствующий формуле Al₂(OH)₅Cl·3H₂O. Водные растворы с основностью 1,5 и 1,0 готовили путем добавления соответствующего количества HCl к раствору ПГХА и выдерживания их в течение месяца до наступления равновесия. Значения pH для них составили 4,9; 3,5 и 2,8 для растворов с основностью 2,5; 1,0 и 0,5. Седиментационный анализ, проведенный для исходного ПГХА центрифугированием в диапазоне 50000–200000 g, выявил присутствие в растворе двух типов частиц, существенно отличающихся по молекулярной массе (~ 680 и ~ 9400). Рассчитанный условный радиус частиц лежал в диапазоне 0,44–0,56 нм. Следует отметить, что из-за полидисперсности системы данные результаты оказываются сильно заниженными. Более достоверные результаты для данной системы были получены методом малоуглового рентгеновского рассеяния [37]. В качестве координаты рассеяния использовали величину модуля вектора

рассеяния $S = 4\pi \sin(\Theta)/\lambda$ в диапазоне $0,07-4,26 \text{ нм}^{-1}$. Кривые рассеяния для образцов различной основности (рис. 8) имеют широкий динамический диапазон интенсивности рассеяния, что свидетельствует о гетерогенном строении исследуемых объектов.

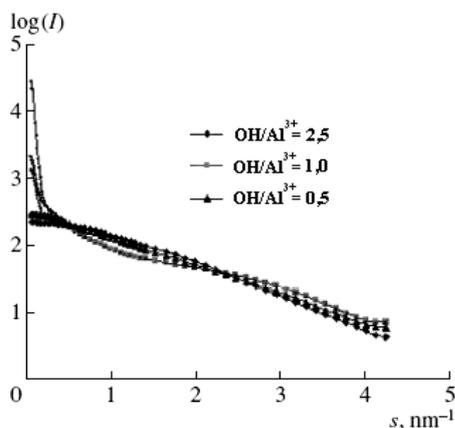


Рис. 8. Кривые рентгеновского рассеяния для основных хлоридов алюминия различной основности [37]

Наличие двух участков указывает на существование двух разбавленных систем частиц с сильно различающимися характерными размерами, причем система с малыми размерами составляет основную часть, объемное содержание которой близко к 100 %. Кривые рассеяния в координатах $S-Is^2$ указывают на неоднородное внутреннее строение малых частиц и на компактную структуру больших частиц. Для определения формы рассеивающей частицы применяли подход с использованием метода Монте-Карло с наложением процедуры отжига в рамках модели виртуальных атомов. На рис. 9 представлены восстановленные формы маленьких частиц при различном соотношении OH/Al^{3+} . Любопытно совпадение данных форм со структурными моделями полимерных форм AlP_2 в более ранней работе [100].

Важной характеристикой в этих построениях является функция радиального распределения плотности в частице $P(r)$. Оказалось, что результаты определения функции $P(r)$, полученные из Фурье-преобразований кривых рассеяния и непосредственно из пространственных координат виртуальных атомов в восстановленных формах, хорошо согласуются между собой, что является свидетельством физической обоснованности структур восстановленных частиц. Найденные функции $P(r)$ позволили оценить фрактальные размерности частиц из соотношения скейлинга $M = F(r) = r^\alpha$.

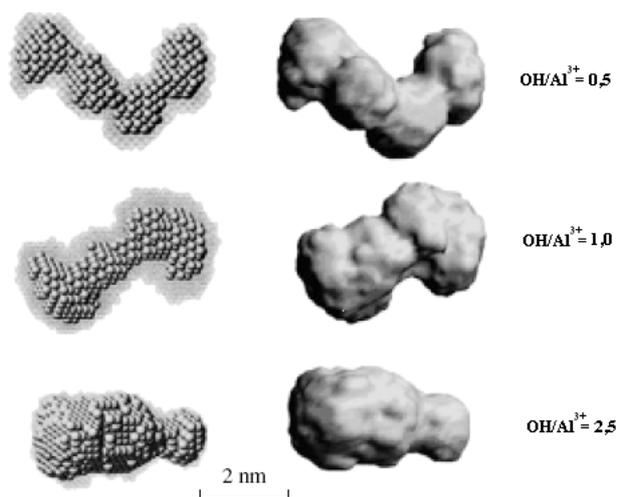


Рис. 9. Форма рассеивающих частиц золь АЧ. Левая колонка – представление структур в модели виртуальных атомов, правая колонка – поверхность частиц, доступная молекуле растворителя (пробы) с радиусом 0,3 нм

На основании проведенного исследования делаются следующие выводы:

- водная дисперсия ПГХА представляет собой двухуровневую систему из больших ($r_{\text{ин.}} = 22 \text{ нм}$) и малых ($r_{\text{ин.}} = 1,6 \text{ нм}$) частиц, при этом содержание больших частиц не превышает 5 % от объема всех рассеивающих частиц;
- величина удельной поверхности малых частиц составляет $1,7 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{г}$ золя, а характерный размер имеет значение $0,5-0,6 \text{ нм}$, причем он практически совпадает для найденного из удельной поверхности (данные X-гау рассеяния) и из данных размывания границы растворитель – раствор во времени (метод седиментационного равновесия);
- малые частицы в растворах ПГХА имеют фрактальную размерность, равную 1, и представляют собой удлиненные пространственные структуры, составленные из плотных субъединиц.

Заключение

Создание гибридных нанокomпозиционных материалов имеет огромное практическое значение вследствие сочетания в них уникальных магнитных, каталитических, нелинейных оптических, сенсорных и других свойств неорганических наночастиц с комплексом свойств самой полимерной матрицы и ее способностью стабилизировать диспергированные в ней неорганические частицы. На возможность образования и свойства таких композиций оказывают влияние как природа макромолекул полимерной матрицы, так и природа и размерные характеристики неорганических частиц. Поэтому знание количественных и размерных характеристик алю-

моксановых частиц, а также приемов, позволяющих регулировать эти параметры, является необходимым условием для создания новых нанокompозитных материалов на основе алюмоксановых частиц.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Laine, R. M. Organic Inorganic Hybrid Materials / R. M. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker, eds. // Materials Research Soc. – Warrendale, PA. – 2000. – V. 628. – P. 137–141.
2. Huo, Z. Organized Ultrathin oxide nanocrystals / Z. Huo [etc.] // Nano Letters. – 2009. – V. 9. – P. 1260–1264.
3. Суздаев, И. П. Магнитные наноструктуры на основе нанокластеров оксидов железа / И. П. Суздаев [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5, № 11–12. – С. 104–110.
4. Wu, L. Photo responsive Behavior and Self-assembly of Poly (acrylic acid)-Based Azo Polyelectrolytes / L. Wu [etc.] // Macromolecules. – 2001. – V. 4. – P. 8005–8013.
5. Ерошенко, Л. В. Самосборка ансамблей полистирольных субмикрочастиц, модифицированных стироловым красителем в испаряющейся микрокапле раствора / Л. В. Ерошенко [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5, № 11–12. – С. 114–118.
6. Озерин, С. А. Синтез, структура и свойства металлополимерных нанокompозитов на основе серебра и полип-ксилилена / С. А. Озерин, С. А. Завьялов, С. Н. Чвалун // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. А43, № 11. – С. 1993–2000.
7. Помогайло, А. Д. Синтез и интеркаляционная химия гибридных органо-неорганических композитов / А. Д. Помогайло // Высокомолекулярные соединения. – 2006. – Т. 48, № 7. – С. 1318–1381.
8. Захаров, О. Г. Синтез и структурно-конформационные свойства гибридных полимеров стирола с перфторированными соединениями германия / О. Г. Захаров [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2009. – Т. 51, № 11. – С. 768–774.
9. Карпушкин, Е. А. Интергелевая полиэлектролитная реакция и получение гибридных композитов на основе заряженных микрогелей и неорганических нанокристаллов / Е. А. Карпушкин, С. Б. Зезин, А. Б. Зезин // Высокомолекулярные соединения. – 2009. – Т. Б51, № 2. – С. 322–327.
10. Виноградов, В. В. Золь-гель синтез наноструктурированных материалов на основе оксида алюминия с заданными текстурными свойствами / В. В. Виноградов, А. В. Агафонов, А. В. Виноградов // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 510–514.
11. Alonso, B. Hybrid Organic-Inorganic Mesostuctured Membranes / B. Alonso [etc.] // J. Phys. Chem. – 2010. – V. 114. – P. 11730–11740.
12. Суздаев, И. П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2005. – 353 с.
13. Шабанова, Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Р. Саркисов. – М.: МКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
14. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин. – М.: Физматлит, 2010. – 452 с.
15. Caruso, F. Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating / F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald // Science. – 1998. – V. 282. – P. 1111–1114.
16. Лен, Ж. М. Супрамолекулярная химия. Концепция и перспективы / Ж. М. Лен. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.
17. Oren, R. Organization of nanoparticles in Polymer Brushes / R. Oren [etc.] // J. American Chemical Society. – 2009. – V. 131, № 5. – P. 1670–1671.
18. Шилов, О. А. Нанокompозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом / О. А. Шилов, В. В. Шилов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 9–83.
19. Brinker, J. J. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / J. J. Brinker, G. W. Scherer. – New York: Academic Press, 1990. – 252 p.
20. Шкрабина, Р. А. Полиморфные превращения оксидов и гидрооксидов алюминия / Р. А. Шкрабина, Э. М. Мороз, Э. А. Левицкий // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. 22, № 5. – С. 1293–1299.
21. Каграманов, Г. Г. Моделирование золь-гель процесса получения селективных слоев керамических мембран / Г. Г. Каграманов, П. В. Холкин, Е. А. Лукашев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 5. – С. 3–13.
22. Novakov, I. A. Study of gels formation on basis of macromolecules of acrylamide with ethylene carboxylic acid linear Water-base copolymers, crosslinked with nano-sized aluminosilicate particles / I. A. Novakov [etc.] // The 1st Annual World Congress of Nanomedicine, 23–25 Oct. – Beijing China., 2010. – P. 57.
23. Novakov, I. A. Formation of Polymer Colloid Complexes of Aluminosilicate Particles with Poly(acrylic acid) and its Copolymers with Acrylamide / I. A. Novakov [etc.] // Colloid and Polymer Science. – 2011. – V. 289. – P. 1197–1203.
24. Radchenko, S. S. Interaction of Aluminosilicate Particles with weakly charged Cationic Polyelectrolytes / S. S. Radchenko [etc.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – V. 121. – P. 475–482.
25. Novakov, I. A. Flocculating Properties of Water-Soluble Polymer-Colloid Complexes of Aluminosilicate Particles with Weakly Charged Cationic Polyelectrolytes / I. A. Novakov [etc.] // Journal of Water Recourse and Protection. – 2011. – V. 3. – P. 213–221.
26. Сахаровская, Г. Б. Синтез и свойства алкилалюмоксанов / Г. Б. Сахаровская [и др.] // Журнал общей химии. – 1969. – Т. 39, № 4. – С. 788–795.
27. Волков, Л. А. Исследование активирующей способности алюмоксана в процессе полимеризации бутадиена-1,3 / Л. А. Волков [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – Т. Б15, № 6. – С. 455–457.
28. Разуваев, Г. А. Синтез алюмоксанов реакцией взаимодействия алюминийорганических соединений с кристаллогидратом сернокислой меди / Г. А. Разуваев [и др.] // Известия АН СССР, серия химическая. – 1975. – № 11. – С. 2547–2553.
29. Arblett, A. W. Characterization of Triethylsiloxy-Substituted Alumoxanes / A. W. Arblett, A. S. Warren, A. R. Barron // Chemical Materials. – 1992. – V. 4. – P. 167–173.
30. Landry, C. C. Siloxy substituted Alumoxanes: Synthesis from Polydialkylsiloxanes and Application as Aluminosilicate Precursors / C. C. Landry [etc.] // Journal of Materials Chemistry. – 1993. – V. 3. – P. 597–601.
31. Harlan, C. I. Tert-Butylaluminum Hydroxides and Oxides: Structural Relations between Alkylaluminum Hydroxides and Alumina Gels / C. I. Harlan, M. R. Mason, A. Barron // Organometallics. – 1994. – V. 13. – P. 2957–2969.

32. Pat. 6322890 US IPS B 32 B 5/66. Supra-Molecular alkylaluminumoxanes / S. J. Obrey, A. R. Barron. – Publ. 2001. – P. 11–27.
33. *Bottero, J. J.* Studies of Hydrolyzed Aluminum Chloride Solution 1 Nature of Aluminum Species and Composition of Aqueous Solutions / J. J. Bottero [etc.] // J. Phys. Chem. – 1980. – V. 84. – P. 2933–2939.
34. *Bottero, J. J.* Mechanism of Formation of Aluminum Trihydroxide from Keggin Al_{13} Polymers / J. J. Bottero [etc.] // Journal of Colloid Interface Science. – 1987. – V. 117. – P. 47–54.
35. *Криворучко, О. П.* Теоретические основы приготвления носителей и катализаторов из малорастворимых гидроксидов : дис. ... д-ра хим. наук / О. П. Криворучко. – Новосибирск, 1990. – 461 с.
36. *Cristal, Li J.* Growth through Progressive Densification Identified by Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering / J. Li Cristal, D. J. Cookson, A. R. Gerson // Crystal Growth and Design. – 2008. – V. 8, № 5. – P. 1730–1733.
37. *Ozerin, A. S.* Study of Structural and Molecular Weight Characteristics of Poly(Aluminum Hydroxychloride)-Nanoparticles by Small-angle X-ray Scattering and Sedimentation Analyses / A. S. Ozerin [etc.] // Nanotechnology in Russia. – 2009. – № 1–2. – P. 93–101.
38. *Mahin, E. G.* The constitution of aluminates / E. G. Mahin, B. C. Ingraham, O. J. Stewart // Journal of American Chemical Society. – 1913. – V. 35. – P. 30–31.
39. *Dhar, N.* Studies in adsorption. IV Charge reversal of some colloids / N. Dhar, K. Sen // Journal of Physical Chemistry. – 1923. – V. 27. – P. 377.
40. *Marian, S. P.* Effect of diverse ions on the pH maximum precipitation of aluminum hydroxide / S. P. Marian, A. W. Thomas // Journal of Colloid Chemistry. – 1946. – V. 1. – P. 221–226.
41. *Искольдский, И. И.* Химия растворов алюминиевой промышленности / И. И. Искольдский. – М.: ОНТИ-НКТИ, 1938. – 241 с.
42. *Берестнева, З. Я.* О механизме образования коллоидных частиц гидроксида алюминия / З. Я. Берестнева, Т. А. Корецкая, В. А. Каргин // Коллоидный журнал. – 1951. – Т. 13. – С. 323–325.
43. *Blum, W.* The constitution of Aluminates / W. Blum // Journal of American Chemical Society. – 1913. – V. 35. – P. 1499–1505.
44. *Britton, D.* Hydrogen Ions / D. Britton. – London, 1920. – V. 2. – P. 32–33.
45. *Pearson, T. G.* The Chemical Background in the Aluminum Industry / T. G. Pearson. – Monografia № 3. – 1995. – 380 p.
46. *Trawczynski, J. T.* Effect of Aluminum Hydroxide precipitation Conditions on the Alumina Surface Acidity / J. T. Trawczynski // Industrial Engineering Chemical Reports. – 1996. – V. 38. – P. 241–244.
47. *Muhr, H.* A rapid Method for the Determination of Growth Rate Kinetic Constants: Application to the Precipitation of Aluminum Trihydroxide / H. Muhr, J. Leclers, E. Plazari // Industrial Engineering Chemical Reports. – 1997. – V. 36. – P. 675–681.
48. *Hellgardt, K.* Effect of pH Precipitation on the Preparation of High Surface Area Aluminas from Nitrate Solutions / K. Hellgardt, D. Chadwick // Industrial Engineering Chemical Reports. – 1998. – V. 37. – P. 405–415.
49. *Hiemstra, T.* Interfacial Charging Phenomena of Aluminum Hydroxides / T. Hiemstra, H. Yong, W.H. Van Riemsdijk // Langmuir. – 1999. – V. 15. – P. 5242–5955.
50. *Li, T.S.* Influence of the Estimation Procedure on the Accuracy and Precision of Aluminum Trihydroxide Crystallization Kinetics from Dynamic Data / T. S. Li, J. Livk, D. Ilievski // Industrial Engineering Chemical Reports. – 2001. – V. 40. – P. 5005–5013.
51. *Rousseaux, J. M.* Aging of Precipitated Amorphous Alumina Gel / J.M. Rousseaux [etc.] // Industrial Engineering Chemical Reports. – 2002. – V. 41. – P. 2584–2592.
52. *Lefevre, G.* Controlling Particle Morphology during Growth of Bayerite in Aluminates Solutions / G. Lefevre, V. Pichot, M. Fedoroff // Chemical Materials. – 2003. – V. 15. – P. 280–288.
53. *Sweegers, G.* Growth Rate Analysis of Gibbsite Single Crystals Growing from Aqueous Sodium Aluminate Solutions / C. Sweegers, H. Meekes, W. J. Van Enkevort // Crystal Growth and Design. – 2004. – V. 4. – P. 185–198.
54. *Кузнецова, Т. Ф.* Кинетика формирования микроstructures байерита / Т. Ф. Кузнецова, В. Е. Романенков, Д. И. Клевченя // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70. – С. 235–239.
55. Acid-Base Characterization of Aluminum Oxide With XPS / J. Vanden Brand J. [etc.] // Journal Physical Chemistry. – 2004. – V. 108. – P. 6017–6024.
56. *Soar, T. J.* Static Light and X-ray Scattering Study of Supersaturated Caustic Aluminate Liquors / T. J. Soar, J. A. Coenter, A. R. Gerson // Langmuir. – 2000. – V. 16. – P. 4784–4791.
57. *Edwards, J.* Combined use of PEPT and ERT in the Study of Aluminum Hydroxide Precipitation / J. Edwards [etc.] // Industrial Engineering Chemical Reports. – 2009. – V. 48. – P. 1019–1028.
58. *Пилипенко, А. Т.* Состояние алюминия (III) в водных растворах / А. Т. Пилипенко, Н. Ф. Фалендыш // Химия и технология воды. – 1982. – Т. 4. – С. 136–150.
59. *Шкрабина, Р. А.* Полиморфные превращения оксидов и гидрооксидов алюминия / Р. А. Шкрабина, Э. М. Мороз, Э. А. Левицкий // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. 22. – С. 1293–1299.
60. *Исмаилов, З. Р.* Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение / З. Р. Исмаилов [и др.]. – Новосибирск : Институт катализа им. Г. К. Берескова, 1994. – 356 с.
61. *Сычев, М. М.* Неорганические клеи / М. М. Сычев. – М.: Химия, 1974. – 160 с.
62. *Лукин, Е. С.* Новые керамические материалы на основе оксида алюминия / Е. С. Лукин, Н. В. Макаров, Н. В. Додонова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – №7. – С. 2–11.
63. *Бердоносков, С. С.* Новая изящно структурированная форма аморфного оксида алюминия в виде полых микротрубок / С. С. Бердоносков [и др.] // Вестник Московского университета / МГУ. – 2002. – Т. 43. – С. 64–68. (Сер. 2. «Химия»).
64. *Park, J. H.* Control of hydrolytic reaction of aluminum particles for Aluminum Oxide Nanofibres / J. H. Park [etc.] // Material Science Engineering. – 2004. – V. 375. – P. 1263–1268.
65. *Bottero, J. Y.* Investigation of the Hydrolysis of Aqueous Solution of Aluminum chloride. 2. Nature and Structure by Small-Angle X-ray Scattering / J. Y. Bottero [etc.] // Journal of Physical Chemistry. – 1982. – V. 86. – P. 3667–3671.
66. *Mason, M. R.* Hydrolysis of Tri-tret-butylaluminum: The First Structural characterization of Alkylaluminumoxanes $[(R_2Al)_2O]_4$ and $(RAlO)_4$ / M. R. Mason [etc.] // Journal of American Chemical Society. – 1993. – V. 115. – P. 4971–4984.
67. *Ozen, R.* Organization of Nanoparticles in Polymer Brushes / R. Ozen [etc.] // Journal of American Chemical Society. – 2009. – V. 131. – P. 1670–1671.

68. *Alonso, B.* Hybrid Organic-Inorganic Mesostuctured Membranes: Interfaces and Organization at Different Length Scales / B. Alonso [etc.] // *Journal of Physical Chemistry*. – 2010. – V. 114. – P. 1730–1740.
69. *Matijevic, E.* Uniform Inorganic Colloid Dispersions. Achievements and Challenges / E. Matijevic // *Langmuir*. – 1994. – V. 10 – P. 8–16.
70. *Pileni, M. P.* Nanozed Particles Made in Colloidal Assembles / M. P. Pileni // *Langmuir*. – 1997. – V. 13. – P. 3266–3270.
71. *Talapin, D. V.* Evolution of an Assemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study / D. V. Talapin [etc.] // *Journal of Physical Chemistry*. – 2001. – V. 105. – P. 12278–12285.
72. *Brosset, G.* On the reactions of the Aluminum ion with water / G. Brosset // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1952. – V. 6. – P. 910–940.
73. *Brosset, G.* Studies on the hydrolysis of metal ions. XI. The aluminum ion. Al^{3+} // G. Brosset [etc.] // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1954. – V. 8. – P. 1917–1926.
74. *Frink, C. B.* Hydrolysis of aluminium ion in dilute aqueous solutions / C. B. Frink, M. Peech // *Journal of Inorganic Chemistry*. – 1963. – V. 2. – P. 473–478.
75. *Ruff, J. K.* Light scattering studies on Aqueous Aluminum Nitrate Solutions / J. K. Ruff, S. Y. Tyree // *Journal of American Chemical Society*. – 1958. – V. 80. – P. 1523–1526.
76. *Grunwald, E.* Acidity and association of aluminum ion in dilute aqueous acid / E. Grunwald, D. W. Fong // *Journal of Physical Chemistry*. – 1969. – V. 73. – P. 650–653.
77. *Левицкий, Э. А.* О составе продуктов гидролиза в растворах хлористого алюминия / Э. А. Левицкий, В. Н. Максимов // Доклады Академии Наук СССР. – 1961. – Т. 141. – С. 865–868.
78. *Левицкий, Э. А.* О полимерной природе 5/6 основного хлорида алюминия и возможности существования оксихлоридов алюминия более высокой основности / Э. Т. Левицкий, В. Н. Максимов, Ч. Ю. Марченко // Доклады Академии Наук СССР. – 1961. – Т. 139. – С. 884–887.
79. *Левицкий, Э. А.* Получение 5/6 ОХА и перспективы его промышленного использования / Э. А. Левицкий // *Химическая промышленность*. – 1960. – №7. – С. 557–556.
80. *Denk, G.* Uber die Bildung basischer Salze beim Auflösen von Aliminium in salzsaurer / G. Denk, L. Bauer // *Zeitschrift für und allgemeinen Chemische*. – 1951. – B. 267. – P. 89–96.
81. *Johansson, G.* The crystal structures of $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]$ / G. Johansson // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1962. – V. 16. – P. 403–420.
82. *Wallace, R. M.* Determination of charges on Solutions by Donnan membrane equilibrium / R. M. Wallace // *Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – V. 68. – P. 2418–2423.
83. *Leonard, A. J.* Structure and Properties Amorphous Silicoaluminas III. Hydrated Aluminas and Transition Aluminas / A. J. Leonard, F. Van Cauvelaert // *Journal of Physical Chemistry*. – 1967. – V. 71. – P. 695–701.
84. *Hem, J. D.* Form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution / J. D. Hem, G. F. Roberson // *Geological Survives Water-Supply Paper A*. – 1967. – № 1827. – P. 3–55.
85. *Patterson, J. H.* A light scattering study of the hydrolytic polymerization of aluminum / J. H. Patterson, S. G. Tyree // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1973. – V. 43. – P. 389–398.
86. *Akitt, J. W.* Aluminium – 27 nuclear magnetic resonance studies of sulphatocomplexes of the hexaquoaluminum ion / J. W. Akitt [etc.] // *Journal Chemical Society Dalton Transaction*. – 1972. – № 12. – P. 1226–1229.
87. *Raush, W. V.* Small – angle X – ray scattering from hydrolyzed aluminum nitrate solutions / W. V. Raush, H. D. Balle // *Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – V. 40. – P. 3391–3394.
88. *Akitt, J. W.* Hydration number of aluminum (III) in dilute aqueous solution / J. W. Akitt // *Journal Chemical Society*. – 1971. – A. 18. – P. 2865–2867.
89. *Popc, M. T.* Heteropoly and Isopolyoxometalates / M. T. Popc. – New York: Springer, 1983. – 181 p.
90. *Johanssen, K. H.* Beitrag zum Einfluss von Komplexbildnern auf die Flo kung von Medelltuben / K. H. Johanssen // *Acta hydrochim et hydrobid*. – 1974. – V. 2. – P. 65–78.
91. *Matijevic, E.* Coagulation effects of aluminum nitrate and aluminum sulfate on aqueous sols of silver halides in situ nascendi. Detection of polinuclear complex aluminum ions by means of coagulation measurements / E. Matijevic, B. Tezak // *Journal of Physical Chemistry*. – 1953. – V. 57. – P. 951–954.
92. *Matijevic, E.* Detection of metal ion hydrolysis by coagulation III Aluminum / E. Matijevic [etc.] // *Journal of Physical Chemistry*. – 1961. – V. 65. – P. 826–829.
93. *Sillen, L.G.* Stability constants of metal-ion complexes / L. G. Sillen // London. The Chemical Society. – 1964. – P. 240.
94. *Криворучко, О. П.* Зависимость состава продуктов полимеризации акваионов Al (III) от концентрации исходных растворов / О. П. Криворучко, М. А. Федотов, Р. А. Буянов // *Известия АН СССР, сер. химическая*. – 1977. – № 10. – С. 2183–2186.
95. *Федотов, М. А.* Взаимодействие анионов исходных солей с продуктами гидролитической полимеризации акваионов Al(III) / М. А. Федотов, О. П. Криворучко, Р. А. Буянов // *Известия АН СССР, сер. химическая*. – 1977. – № 12. – С. 2647–2650.
96. *Криворучко, О. П.* О влиянии способа добавления к растворам основания на состав продуктов поликонденсации акваионов Al(III) / О. П. Криворучко, М. А. Федотов, Р. А. Буянов // *Журнал неорганической химии*. – 1978. – Т. 23. – С. 2242–2246.
97. *Федотов, М. А.* Исследование гидролитической поликонденсации акваионов алюминия (III) как промежуточного этапа формирования гидрогелей алюминия методом ЯМР на различных ядрах / М. А. Федотов, О. П. Криворучко, Р. А. Буянов // *Журнал неорганической химии*. – 1978. – Т. 23. – С. 2326–2331.
98. *Криворучко, О. П.* Исследование формирования гидроксидов алюминия (III) методом малоуглового рентгеновского рассеяния / О. П. Криворучко, В. Н. Коломийчук, Р. А. Буянов // *Журнал неорганической химии*. – 1985. – Т. 23. – С. 306–310.
99. *Plee, D.* High Resolution Solid – State ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance study of Pillared Clays / D. Plee [etc.] // *Journal of American Chemical Society*. – 1985. – V. 107. – P. 2362–2369.
100. *Fu, G.* Aging Processes of Alumina Sol – Gels: Characterization of new Aluminum Polyoxocations by ^{27}Al NMR Spectroscopy / G. Fu, L. F. Nazar // *Chemical Materials*. – 1991. – V. 3. – P. 602–610.
101. *Rowell, J.* Speciation and Thermal Transformation in Alumina Sols; Structures of the Polyhydroxyoxoaluminum Cluster $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$ and its δ -Keggin Moiete / J. Rowell, L. F. Nazar // *Journal of American Chemical Society*. – 2000. – V. 12. – P. 3777–3778.

102. Veith, M. Cage Compounds with main - Group Metals / M. Veith // *Chemical Reviews*. – 1990. – V. 90. – P. 3–16.
103. Stability constants of metal – ion complexes. Part A. Inorganic Ligand. Comp. By E. Hogfeldt IUPAC Chem. Data Ser. № 21. Pergamon. Press. Oxford – Frankfurt, 1982.
104. Осмоловский, М. Г. Незаряженный кластер – основной структурный элемент амфотерных гидроксидов / М. Г. Осмоловский, И. А. Зверев, Л. И. Тарасенко // *Физико-химия наносистем : сб. научных трудов VI Междунар. конф. / МИФИ*. – М., 2003. – С. 592–594.
105. Coates, G. E. *Organo-Metallic Compounds*. – 2-nd ed. – New York: Wiley Inc, 1960. – 140 p.
106. Pasynkiewicz, S. Alumoxanes: Synthesis, Structures, Complexes and Reactions / S. Pasynkiewicz // *Polyhedron*. – 1990. – V. 9. – P. 429–453.
107. Kimura, J. Coordination structure of the aluminum atom of poly(methylaloxane), poly(isopropoxyaloxane) and poly(acyloxy)aloxane / J. Kimura [etc.] // *Polyhedron*. – 1990. – V. 9. – P. 371–376.
108. Kimura, J. Synthesis of Poly[(acyloxy)aloxane] with Carboxyl Ligand and its utilization for the Processing of Alumina Fiber / J. Kimura [etc.] // *Macromolecules*. – 1989. – V. 22. – P. 371–376.
109. Сахаровская, Г. Б. Реакция алюминийтриалкилов с водой / Г. Б. Сахаровская [и др.] // *Журнал общей химии*. – 1964. – Т. 34. – С. 3435–3438.
110. Andrianov, K. A. Synthesis of new polymer with inorganic chains of molecule // K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov // *Journal of Polymer Science*. – 1958. – V. 30. – P. 513–524.
111. Андрианов, К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями макромолекул / К. А. Андрианов. – М.: Издание АН СССР, 1962. – 340 с.
112. Resconi, L. Study on the Role of Methylalumoxane in Homogeneous Olefin Polymerization / L. Resconi, S. Bossi, L. Abis // *Macromolecules*. – 1990. – V. 23. – P. 4489–4491.
113. Dahmen, K. H. Organometallic Molecule – Support Interactions / K. H. Dahmen [etc.] // *Langmuir*. – 1988. – V. 4. – P. 1212–1214.
114. Sinn, H. Transition Metals and Organometallics as Catalyst for Olefin Polymerization / H. Sinn [etc.]. – New York: Springer, 1988. – P. 257.
115. Сахаровская, Г. Б. Синтез и свойства алкилалюмоксанов / Г. Б. Сахаровская [и др.] // *Журнал общей химии*. – 1969. – Т. 39. – С. 788–795.
116. Волков, Л. А. Исследование активирующей способности алюмоксана в процессе полимеризации бутадиена-1,3 / Л. А. Волков [и др.] // *Высокомолекулярные соединения*. – 1972. – Т. Б15. – С. 455–457.
117. Разуваев, Г. А. Синтез алюмоксанов реакцией взаимодействия алюминийорганических соединений с кристаллогидратом сернистой меди // Г. А. Разуваев [и др.] // *Известия АН СССР, сер. химическая*. – 1975. – № 11. – С. 2547–2553.
118. Storr, A. The Partial Hydrolysis of Ethylalane Compounds / A. Storr, K. Jones, A. W. Lambengauer // *Journal of American Chemical Society*. – 1965. – V. 99. – P. 3173–3177.
119. Chane-Ching, Y. Y. Hydrolysis in the Aluminum-sec-Butoxide-Water-Isopropyl Alcohol System II. Aging and Microstructure / Y. Y. Chane-Ching, L. C. Klein // *Journal of American Chemical Society*. – 1988. – V. 71. – P. 86–90.
120. Niederberger, M. Oriented attachment and mesocrystals: Non classical crystallization mechanism based on nanoparticle assembly / M. Niederberger, H. Goffen // *Physical Chemistry and Chemical Physics*. – 2006. – V. 8. – P. 3271–3287.
121. Papisov, I. M. Structural effect in matrix polycondensation of silicic acid / I. M. Papisov [etc.] // *European Polymeric Journal*. – 1999. – V. 35. – P. 2087–2094.
122. Papisov, I. M. On recognition phenomena in polymerminute particle interactions and pseudo-matrix processes / I. M. Papisov, A. A. Litmanovich // *Colloids and Surfaces*. – 1999. – V. 151. – P. 399–408.
123. Buchhammer, H. M. Salt Effect on Formation and Properties of Interpolyelectrolytes Complexes and Their Interactions with Silica Particles / H. M. Buchhammer [etc.] // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – P. 4306–4310.
124. Mori, H. Intelligent Colloidal Hybrids via Reversible pH-Induced Complexation of Polyelectrolyte and Silica Nanoparticles / H. Mori, A. H. Müller, J. Klee // *Journal of American Chemical Society*. – 2003. – V. 125. – P. 3712–3713.
125. Yu, Y. Y. Transparent organic-inorganic hybrid thin films prepared from acrylic polymer and aqueous monodispersed colloidal silica / Y. Y. Yu, W. C. Chen // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – V. 82. – P. 388–395.
126. Gann, J. P. A Versatile Method for Grafting Polymers on Nanoparticles / J. P. Gann, M. Yan // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – P. 5319–5323.
127. Colver, P. J. Multilayered Nanocomposite Polymer Colloids Using Emulsion Polymerization Stabilized by Solid Particles / P. J. Colver [etc.] // *Journal of American Chemical Society*. – 2008. – V. 130. – P. 16850–16851.
128. de Resende, C. A. Silica Nanoparticles at Interfaces Modulated by Amphiphilic Polymer and Surfactant // C. A. de Resende, L. T. Lee, F. Galembeck // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – P. 7346–7353.
129. Heckel, J. C. Synthesis and Self-assembly of Polymer and Polymer-Coated Ag Nanoparticles by the Reprecipitation of Binary Mixtures of Polymers / J. C. Heckel [etc.] // *Langmuir*. – 2009. – V. 25. – P. 9671–9676.
130. Pösel, E. Highly Stable Biocompatible Inorganic Nanoparticles by Self-assembly of Triblock-Copolymer Ligands / E. Pösel [etc.] // *Langmuir*. – 2009. – V. 25. – P. 13906–13913.
131. Smith, G. D. Dispersing nanoparticles in a Polymer Matrix: Are Long, Dense Polymer Tethers Really Necessary / G. D. Smith, D. Bedrov // *Langmuir*. – 2009. – V. 25. – P. 11239–11243.
132. Sedlačik, M. Electrorheological properties of hollow globular titanium oxide / polypyrrole particles / M. Sedlačik [etc.] // *Colloid Polymer Science*. – 2012. – V. 290. – P. 41–48.
133. Новаков, И. А. Об образовании поликомплексов на основе полиакриламида и солей алюминия / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, И. М. Паписов // *Высокомолекулярные соединения*. – 2003. – Т. А45. – С. 1340–1344.
134. Новаков, И. А. Исследование свойств водных растворов полимер-коллоидных комплексов полиакриламида и полигидроксохлорида алюминия / И. А. Новаков [и др.] // *Высокомолекулярные соединения*. – 2005. – Т. А47. – С. 73–77.
135. Новаков, И. А. Исследование свойств полимер-коллоидных комплексов полиакриламида и полигидроксохлорида алюминия / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, И. М. Паписов // *Высокомолекулярные соединения*. – 2007. – Т. Б49. – С. 912–915.
136. Новаков, И. А. Исследование свойств водных растворов полимер-коллоидных комплексов полиэтиленimina и полигидроксохлорида алюминия / И. А. Новаков [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2008. – Т. 81. – С. 1389–1393.
137. Новаков, И. А. Взаимодействия золя полигидроксохлорида алюминия с натриевой солью поли-4-винил-

бензолсульфокислоты / И. А. Новаков [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2011. – Т. А53. – С. 680–673.

138. *Novakov, I. A. Rheological Study of Polymer-Colloid Complexes of Aluminosilicate Particles with Weakly Charged Polyelectrolytes in Semi diluted Aqueous Solutions / I. A. Novakov [etc.] // Journal of Materials Science Research. – 2012. – V. 1. – P. 119–125.*

139. *Новаков, И. А. Водорастворимые полимер-коллоидные комплексы полигидрохлорида алюминия и полиакриламида в процессах разделения модельных и реальных дисперсий / И. А. Новаков, С. С. Радченко, Ф. С. Радченко // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – С. 1666–1706.*

140. *Новаков, И. А. Водорастворимые полимер-коллоидные комплексы полигидрохлорида алюминия и полиэтиленimina – реагенты для разделения дисперсий с пониженным значением pH / И. А. Новаков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – С. 472–477.*

141. *Новаков, И. А. Синтез полиэлектролитов и полимерных комплексов пентагидроксохлорида алюминия, исследование их флокулирующих свойств / И. А. Новаков [и др.] // Записки горного института «Экология и рационального природопользования». – СПб., 2006. – Т. 154. – С. 472–477.*

142. *Новаков, И. А. Исследование кинетики полимеризации акриламида в водных растворах гидроксохлорида алюминия, изучение флокулирующей способности полученных продуктов / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 124–131.*

143. *Пастухов, А. С. О возможности образования поликомплексов полиэтиленамина и полигидроксохлорида алюминия и изучение их флокулирующей способности / А. С. Пастухов, С. С. Радченко, Ф. С. Радченко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 46–49.*

144. Пат. 2174104 РФ, МПК С 02 F 1/52. Способ очистки природных и сточных вод от взвешенных частиц / И. А. Новаков [и др.]. – Оpubл. 27.09.2001, Бюл. № 27.

145. Пат. 2288181 РФ, МПК С 02 F 1/58. Способ получения водорастворимого реагента для очистки природных и сточных вод и разделения фаз / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 27.11.2006, Бюл. № 33.

146. Пат. 2288182 РФ, МПК С 02 F 1/58. Способ очистки нефтесодержащих сточных вод / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 27.11.2006, Бюл. № 33.

147. Пат. 2292309 РФ, МПК С 02 F 1/58. Способ получения водорастворимого реагента для очистки сточных вод и разделения фаз / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 27.01.2007, Бюл. № 3.

148. Пат. 2292308 РФ, МПК С 02 F 1/58. Способ очистки нефтесодержащих сточных вод и разделения фаз / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 27.01.2007, Бюл. № 3.

149. *Новаков, И. А. Композиции на основе полиакриламида, пентагидроксохлорида алюминия и карбамида в качестве реагентов для водоизоляции в нефтяном пласте / И. А. Новаков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – С. 1389–1393.*

150. *Радченко, С. С. Золь-гель метод с использованием полигидроксохлорида алюминия как основа технологии ограничения водопритока в нефтяные скважины / С. С. Радченко, А. С. Озерин, П. С. Зельцер // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 2(50) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 72–75.*

151. Пат. 2348792 РФ, МПК Е 21 В 33/138. Способ селективной изоляции водопритока к добывающим нефтяным скважинам / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 10.09.2009, Бюл. № 7.

152. Пат. 2396419 РФ, МПК Е 21 В 33/138. Способ изоляции водопритока к добывающим нефтяным скважинам / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 15.11.2010, Бюл. № 14.

153. *Шамрей, И. А. Полимер-коллоидный комплекс как новый связующий материал для изготовления литейных форм и стержней / И. А. Шамрей [и др.] // Техника машиностроения. – 2011. – Вып. 2. – С. 31–34.*

154. Пат. 2449854 РФ, МПК В 22 С 1/18. Способ получения связующего материала для изготовления литейных форм и стержней / Н. А. Кидалов [и др.]. – Оpubл. 11.01.2011, Бюл. № 13.

155. Пат. 2362738 РФ, МПК С 01 F 7/56. Способ получения высокоосновного полигидроксохлорида алюминия / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 27.07.2009, Бюл. № 21.

156. Пат. 2083495 РФ, МПК С 01 F 7/56. Способ получения основных хлоридов алюминия (варианты) / И. А. Новаков [и др.]. – Оpubл. 10.07.1997, Бюл. № 19.

157. *Захарченко, С. О. Исследование агрегативной устойчивости коллоидных частиц пентагидроксохлорида алюминия методом фотонной корреляционной спектроскопии / С. О. Захарченко [и др.]. // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. 68. – С. 467–471.*

I. A. Novakov, Ph. S. Radchenko

ALUMOXANE NANOPARTICLES AS THE PRECURSORS FOR THE NOVEL ORGANIC-INORGANIC HYBRID POLYMER COMPOSITIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. The mechanisms of hydrolysis salts of aluminum and formation of polynuclear complexes were considered. The formation of cluster structures and their leading into nanosize alumoxane particles were analyzed.

Keywords: polyhydroxochlorid aluminum, alumoxane particles, organo-inorganic polymer complex.

УДК 547.518

В. М. Мохов*, Г. М. Бутов**, Б. А. Лысых**

1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАН КАК СИНТОН ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ СВЯЗЕЙ УГЛЕРОД – ГЕТЕРОАТОМ

*Волгоградский государственный технический университет

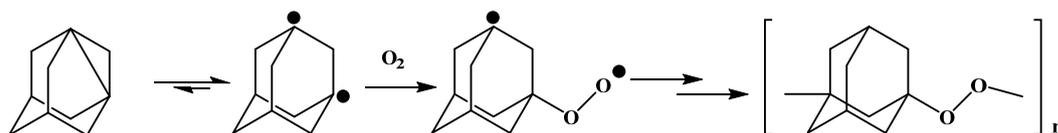
**Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

E-mail: butov@volpi.ru, tons@vstu.ru

Настоящая обзорная статья посвящена реакциям 1,3-дегидроадамантиана с соединениями, приводящими к образованию замещенных адамантанов со связью углерод-элемент. Рассмотренные реакции могут быть использованы для получения ряда кислород-, серо-, азот-, кремний- и фосфорсодержащих производных адамантана, в которых гетероатом связан с узловым углеродным атомом адамантана. Полученные производные представляют интерес для медицинской, полимерной и супрамолекулярной химии.

Ключевые слова: пропелланы, 1,3-дегидроадамантиан, адамантан, амины, эфиры, тиоэфиры, пероксиды, селениды.

Данная обзорная статья является продолжением предыдущих обзоров, в которых рассмотрены реакции 1,3-дегидроадамантиана (1,3-ДГА) и его гомологов с различными С-Н кислотами, ароматическими соединениями [1], а также рядом галогенсодержащих соединений с образованием новых связей С-С и С-Нal [2]. Однако данными реакциями далеко не исчерпываются уникальные химические свойства пропелланоуглеводородов. Вследствие высокого сродства 1,3-ДГА к протону, он может вступать во взаимодействие с различными протоноподвижными соединениями (NH-, OH-, SH-кислотами и другими) с образованием химических связей углерод-гетероатом. Аналогичные химические связи могут получаться и при внедрении полициклического фрагмента в молекулы термически неустойчивых соединений: пероксидов, дисульфидов и диселенидов.



Полученный продукт представлял собой белое кристаллическое вещество с пределом взрываемости 145–180 °С [4].

Поражает необычность и легкость протекания данной реакции, которая в свою очередь приводит к созданию определенных трудностей при исследовании химических реакций с участием 1,3-ДГА.

Реакции с водой, спиртами и фенолами

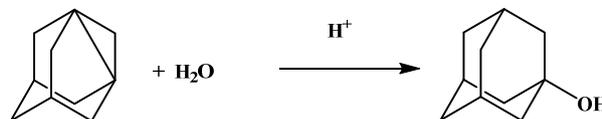
1,3-ДГА легко вступает в реакцию с водой даже в отсутствии кислотного катализатора. Это приводит к повышению требований к содержанию воды в органических растворителях

Данные реакции могут быть положены в основу новых методов получения многих 1-моно- и 1,3-дизамещенных производных адамантана, получение которых традиционными способами затруднительно или многостадийно.

1. Реакции, протекающие с образованием новой связи углерод – кислород

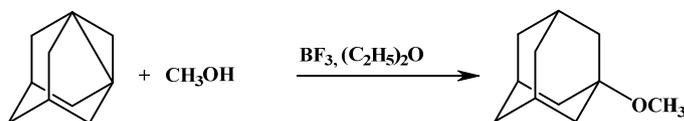
Одной из первых реакций, обнаруженной авторами [3, 4] уже при синтезе 1,3-ДГА была его реакция с кислородом воздуха. Так, за несколько часов при комнатной температуре образуется 1,3-полипероксиадамантиан – нерастворимый сополимер 1,3-ДГА с кислородом с соотношением звеньев 1:1. Для объяснения этой реакции был предположен свободнорадикальный механизм образования полипероксиадамантиана, причем источником свободных радикалов выступает 1,3-ДГА [4]:

при проведении реакций 1,3-ДГА. В присутствии серной кислоты 1,3-ДГА быстро гидратируется с образованием 1-гидроксиадамантиана:



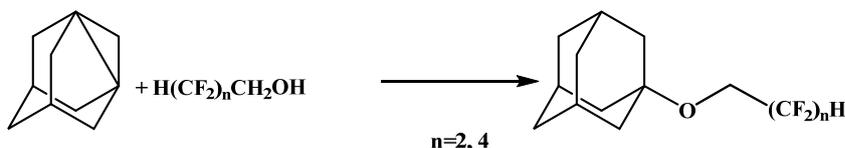
По-видимому, реакция идет через стадию образования адамантил-катиона.

В работе [3] указывается, что 1,3-ДГА при взаимодействии с метанолом в присутствии BF_3 в диэтиловом эфире быстро и легко с выходом 90 % образует 1-метоксиадамантиан:



Скорость реакции возрастает с увеличением кислотности исходного спирта. Так, некаталитическая реакция 1,3-ДГА с фторированными

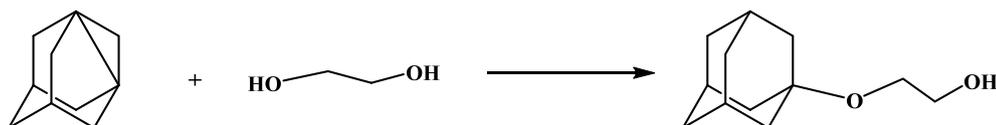
спиртами приводит к образованию простых адамантиловых эфиров за 30 минут с выходом 68–77 % [5]:



Следует отметить, что в молекулах полифторированных спиртов $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ присутствуют несколько реакционных центров, по которым может протекать реакция 1,3-ДГА. Это гидроксильная группа, метиленовая группа CH_2 (СН-кислотный центр), а также связи С-Ф. Однако, методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что реакция 1,3-ДГА с полифторированными спиртами протекает преимущественно по гидроксильной группе исходного спирта. По-видимому, это объясняется высокой кислотностью полифторированных спиртов ($\text{pK}_a=12,7$ [6]),

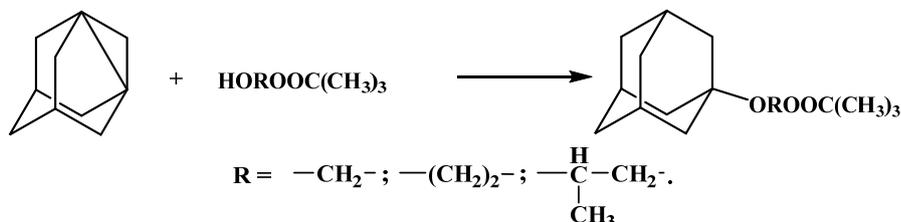
а также легкой протонируемостью молекулы ДГА [7]. Таким образом, реакция 1,3-ДГА с полифторированными спиртами является удобным препаративным методом получения полифторсодержащих эфиров адамантана по узловому положению, позволяющим получать подобные соединения в одну стадию без образования побочных и сопутствующих веществ.

Реакция 1,3-ДГА с избытком этиленгликоля при длительном нагревании приводит к получению 1-адамантилцеллозольва с высоким выходом [8]:



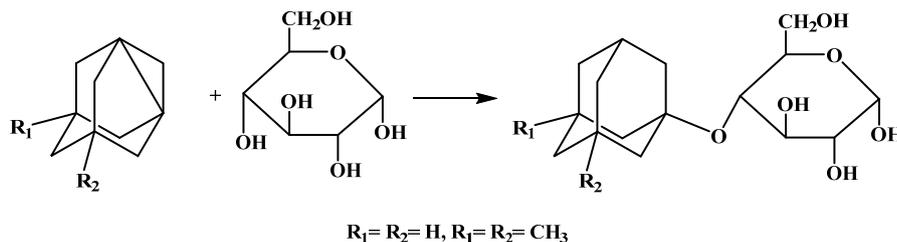
В работе [9] показано, что реакция 1,3-ДГА с пероксиспиртами значительно ускоряется в присутствии каталитических количеств серной

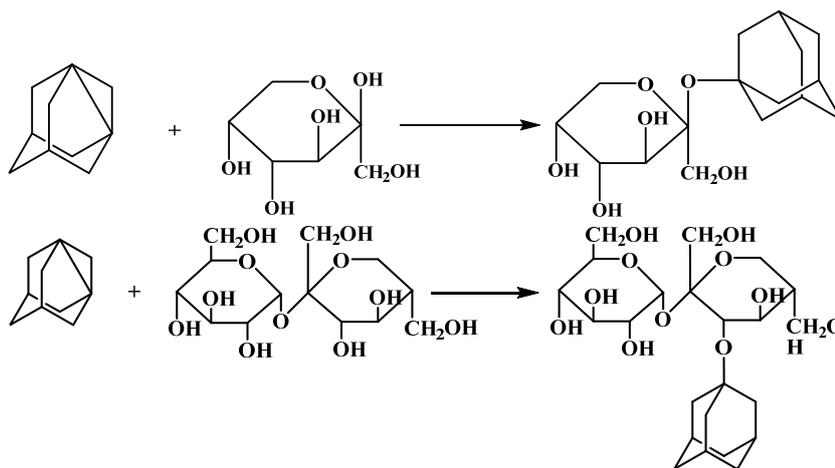
кислоты. При этом образуются 1-адамантиловые пероксиэфиры с выходом 75–90 %:



Введение адамантильной группы в молекулы природных соединений представляет определенный практический интерес, прежде всего для придания им липофильных свойств. Однако это не всегда представляется возможным из-за наличия в их структуре лабильных групп. В этом плане 1,3-ДГА и его 5,7-диметильный аналог

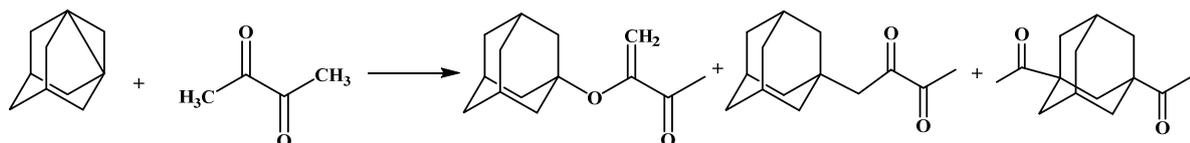
могут быть использованы для проведения таких реакций. Например, реакция 1,3-ДГА и 5,7-диметил-1,3-ДГА с углеводами протекала по глюкозидной гидроксильной группе в мягких условиях и в отсутствие катализатора. Данным способом осуществлено О-адамантилирование β -D-глюкозы, D-фруктозы и сахарозы [10]:





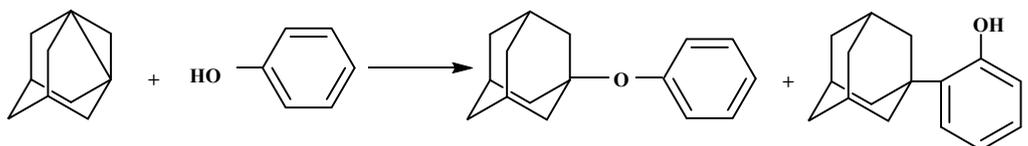
В литературе имеется пример реакции 1,3-ДГА с енольной формой α -дикетонсов, в частности, 2,3-пентандиона [11]. Помимо ожидаемых продуктов С-алкилирования по метиленовой и метильной группам 2,3-пентандиона, обнаружены продукты алкилирования енольных форм исходного дикарбонильного соединения с об-

разованием продукта О-адамантилирования, которые не образовывались в реакциях с участием алифатических кетонсов [12], β -дикетонсов [13] и β -дикарбонильных соединений [14, 15]. Однако выход его при проведении реакции в среде *n*-гексана не превышал 5%:



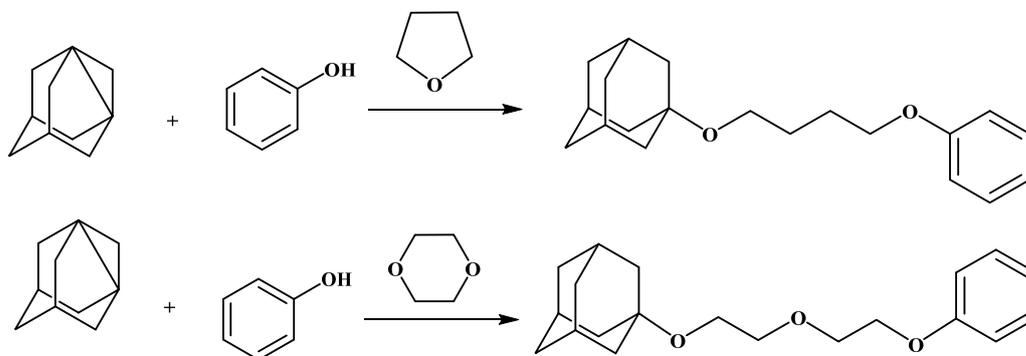
Фенолы вступают в реакцию с 1,3-ДГА значительно быстрее, чем алифатические спирты, так как их кислотность значительно выше. Уже при комнатной температуре 1,3-ДГА реагирует

с фенолом, основным продуктом реакции является адамантиловый эфир фенола. Кроме того, побочным продуктом является 2-(адамант-1-ил)фенол [16]:



Весьма необычно протекали реакции 1,3-ДГА с фенолом в среде фурана и диоксана. В реакци-

онной массе обнаружены продукты сопряженного включения фрагмента растворителя:

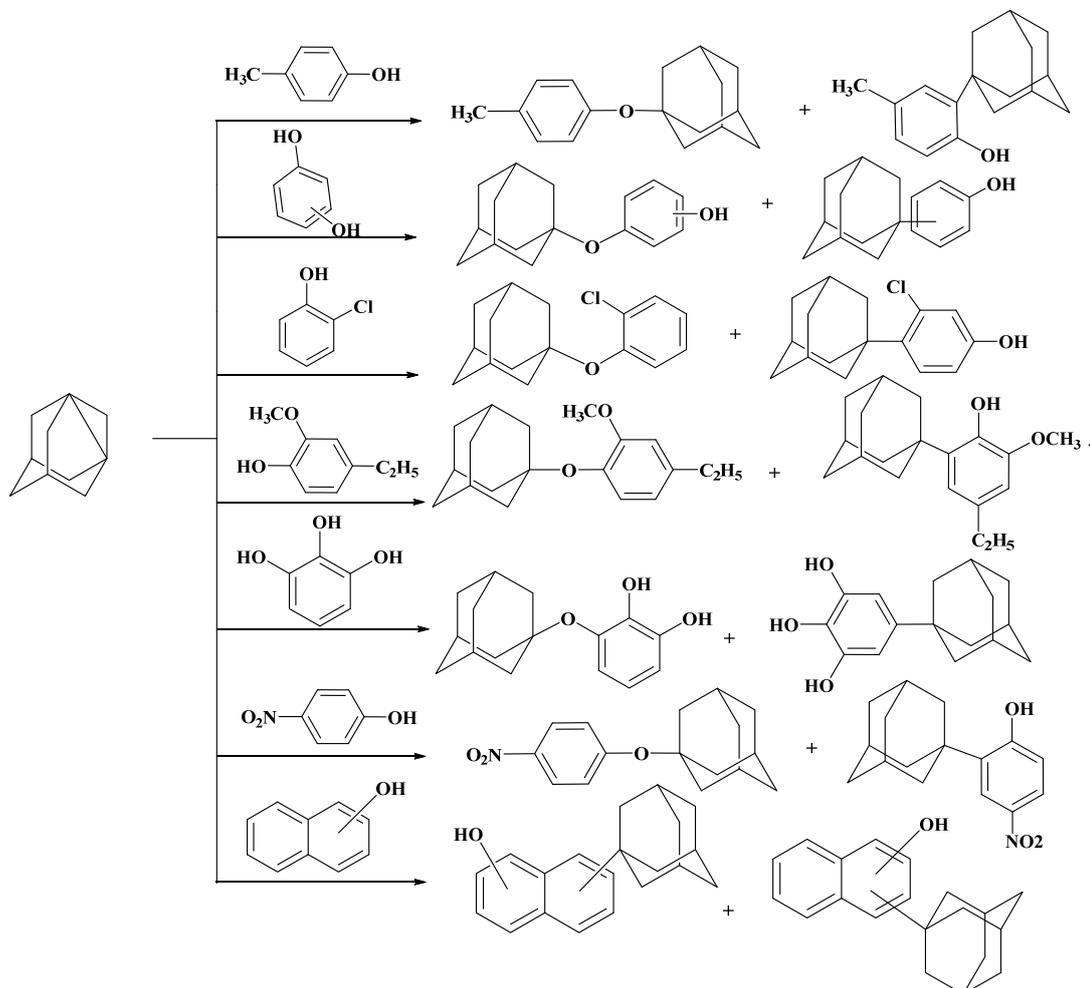


Эти реакции являются редким примером тримолекулярной реакции с участием 1,3-ДГА, представляющие как научный, так и практический интерес.

Реакции с производными фенола были подробно изучены в работах [17–20]. Во всех реакциях 1,3-ДГА наблюдалось образование как продуктов О-адамантилирования фенолов (адаман-

тиловые эфиры фенолов), так и продуктов С-адамантирования ароматического кольца (1-адамантилфенолы). Различие в хемоселективности реакций 1,3-ДГА с фенолами во многом зависела от природы субстрата, а также от

наличия кислотного катализатора. В отсутствие катализатора преимущественно образовывался продукт О-адамантирования, в присутствии катализатора – (1-адамантил)фенолы:



Выходы 1-адамантиловых эфиров фенолов при отсутствии катализатора составляли 81–95 %, (1-адамантил)фенолов – 5–19 %.

Аналогичные результаты получены и в реакциях 1,3-ДГА с двухатомными и трехатомными фенолами, а также с 1- и 2-нафтолами [21].

Таким образом, реакции 1,3-ДГА с фенолами, нафтолами и спиртами имеют препаративное значения для получения простых 1-адамантиловых эфиров с высокими выходами в мягких условиях, из которых особый интерес представляют фениловые эфиры. Реакции 1,3-ДГА с фенолами в присутствии кислотных катализаторов, по-видимому, протекают по карбоний-ионному механизму и приводят к образованию 1-адамантилфенолов. Кроме того, вследствие осуществления реакций в мягких условиях, возможно О-адамантирование спиртов и фе-

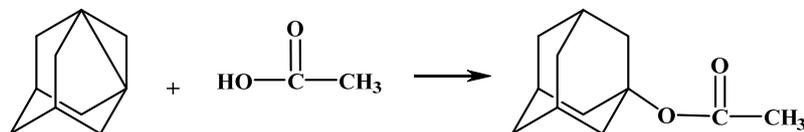
нолов, содержащих лабильные группы, например, пероксидную, нитро- и другие.

С другой стороны, эти реакции не позволяют использовать некоторые широко применяемые в органическом синтезе спирты в качестве растворителей в реакциях с участием 1,3-ДГА.

Реакции 1,3-ДГА с минеральными и органическими кислотами

Сложные адамантиловые эфиры органических кислот сравнительно малоизученный класс производных адамантана. Однако они представляют не только научный, но и практический интерес. Например, сложноэфирная адамантильная группа входит в состав структуры действующего вещества лекарственного препарата «Adaphostin», который проявляет высокую противораковую активность.

Существующие методы получения таких эфиров в основном основаны на реакциях 1-адамантола с органическими кислотами и обычно очень продолжительны – 12–30 часов, что затрудняет их проведение. Применение 1,3-ДГА в реакциях с кислотами выглядит весьма перспективно и обнадеживающе.



Реакция протекает очень быстро с большим экзотермическим эффектом, который был экспериментально определен калориметрическим методом и составил – 43,5 ккал/моль [22].

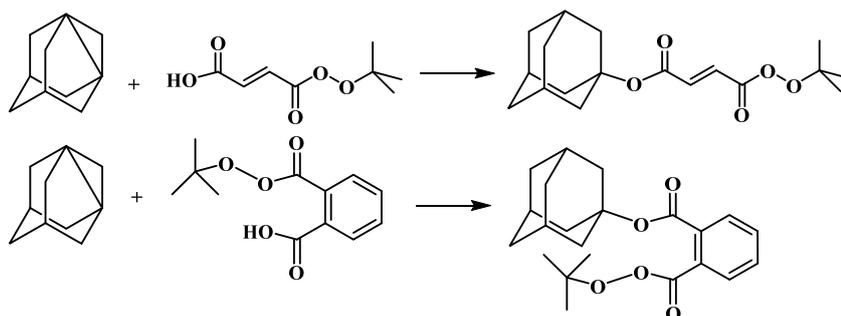
Реакция 1,3-ДГА с азотной кислотой в метилхлориде при –10 °С быстро приводит к образованию 1-нитроксиадамантана с выходом 93 % [23], а взаимодействие с пентаоксидом азота приводит к получению 1-нитрокси-3-

Органические и минеральные кислоты, в силу их более высокой кислотности по сравнению со спиртами и фенолами, сравнительно легко вступают в реакцию с 1,3-ДГА.

Например, 1,3-ДГА в мягких условиях, в среде *n*-гептана, быстро присоединяет уксусную кислоту, образуя адамант-1-илацетат [3]:

нитроадамантана с выходом 80 % [24].

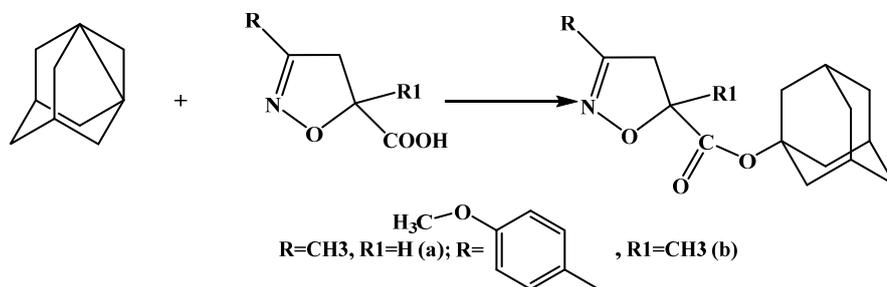
Так как многие реакции 1,3-ДГА идут при комнатной или пониженной температуре, то возможно осуществление реакций с участием лабильных или реакционно-способных групп. Например, 1,3-ДГА вступает в реакцию с трет-бутипероксималеиновой кислотой и трет-бутилпероксифталевой при охлаждении с сохранением пероксигрупп [25]:



При проведении этих реакций в ТГФ, как в случае с фенолом, также протекала реакция сопряженного включения растворителя.

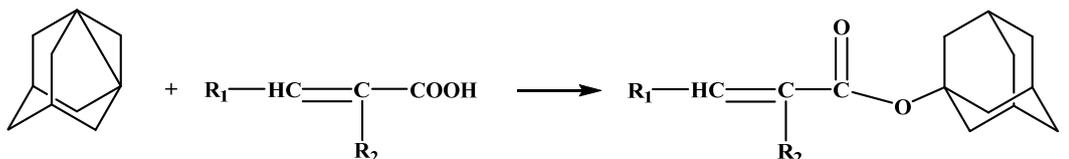
Реакция 4,5-дигидроизоксазолкарбоновых кислот с 1,3-ДГА при 100 °С, в мольном соотно-

шении 1,3-ДГА: кислота, равном 1:1, и продолжительности реакции 1 ч приводит к селективному образованию соответствующих О-адамантил-4,5-дигидроизоксазолатов с выходом 92–95 % [26, 27]:



Реакция 1,3-ДГА с некоторыми непредельными кислотами позволяет получать с высоким выходом в одну стадию адамантиловые эфиры этих кислот, которые являются мономерами для полимеров, широко используемых в волоконной оптике [28, 29]. Реакции протекают

в среде абсолютного диэтилового эфира в течение 0,5 часа, при температуре 30–35 °С и соотношении реагентов 1,3-ДГА: непредельная кислота 1:1,5, в инертной атмосфере с практически количественным выходом:



где $R_1=H$; $R_2=H, CH_3$; $R_1=C_6H_5$; $R_2=H$

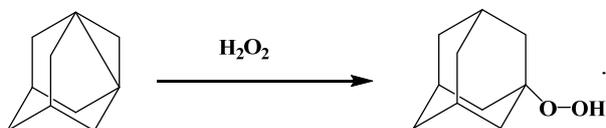
В аналогичных условиях 1,3-ДГА реагирует с другими карбоновыми кислотами. Так, с п-нитробензойной кислотой 1,3-ДГА образует адамант-1-ил-п-нитробензоат. Реакции протекают без участия катализаторов [4].

Реакции 1,3-ДГА с пероксидом водорода, органическими и кремнийорганическими пероксидами, надкислотами

Широко изучалось взаимодействие 1,3-ДГА с перекисью водорода, органическими гидропероксидами, надкислотами, органо-кремниевыми пероксидами [30–32].

Первое сообщение о реакции 1,3-ДГА с пероксидом водорода появилось в 1990 г. [33]. Авторы использовали в реакции 30 %-ную перекись водорода, в результате чего была получена смесь гидропероксида адамант-1-ила (ГПА) и 1-адамтананола, которая не разделялась. Образование ГПА подтверждалось масс-спектром, другие свойства ГПА не изучались.

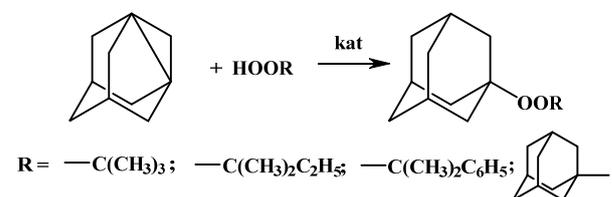
Позднее авторами обзора проводились систематические исследования по синтезу ГПА, в частности, изучалось влияние концентрации водного раствора пероксида водорода на селективность реакции 1,3-ДГА. Установлена зависимость выхода ГПА от содержания пероксида водорода, в результате чего было найдено, что при содержании H_2O_2 более 75 % образуется ГПА без заметного содержания 1-адамтананола, а в реакции с концентрированной (90–95 %) перекисью водорода был получен гидропероксид адамант-1-ила с выходом 75 %:



Взаимодействие осуществлялось при температуре $-20 \div -15$ °С в течение 15–30 минут в среде инертного растворителя при 2–10-кратном избытке пероксида водорода [34]. Кроме того, при использовании концентрированных растворов H_2O_2 образовывалась прозрачная вязкая жидкость, содержащая активный кислород, по видимому, отвечающая олигомерному пероксиду линейного или циклического строения. Позднее был разработан усовершенствованный спо-

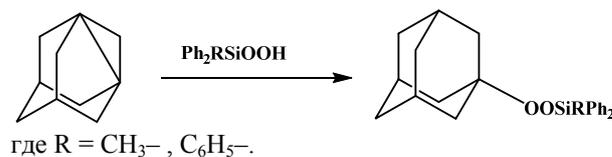
соб получения ГПА, исключаящий использование концентрированного пероксида водорода, вместо которого использовался его примерно 10 %-ный раствор в диэтиловом эфире [35].

Осуществлен ряд превращений 1,3-ДГА с различными органическими гидропероксидами без катализаторов в кипящем пентане. Проведение реакции в присутствии катализаторов позволило значительно ускорить процесс и снизить температуру проведения реакции [36]:



Реакция 1,3-ДГА с гидропероксидами кумила и трет-амила в присутствии эфирата трехфтористого бора позволила получить соответствующие диалкилпероксиды в безводном тетрагидрофуране (ТГФ) при комнатной температуре в атмосфере азота в течение 3–5 минут. Синтез ди-(1-адамтантил)-пероксида осуществляли в присутствии серной кислоты, в безводном ТГФ в течение 1 часа. Выход продуктов присоединения ~ 70 % [30].

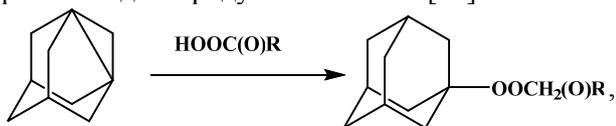
Был разработан метод синтеза кремнийорганических пероксидов с 1-адамтантилпероксидной группой у атома кремния [31]:



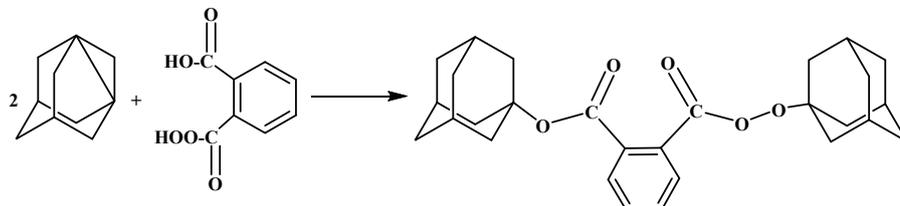
где $R = CH_3$ -, C_6H_5 -.

Также установлено, что 1,3-ДГА вступает в реакцию с надкислотами, которые являются одним из самых неустойчивых классов органических перекисных соединений. Большинство надкислот подвергается разложению уже при комнатной температуре, а также в присутствии сильных минеральных кислот. В связи с этим взаимодействие 1,3-ДГА с данными соединениями проводилось в среде абсолютного диэтилового эфира при температуре $0 \div 10$ °С без катализатора. В данных условиях реакция протекала с сохранением пероксидной связи, без

деструкции или окисления адамантильного ядра с выходом продуктов 80–95 % [32]:



где R= Me, Ph, Ad, Ph CH₂, AdCH₂.

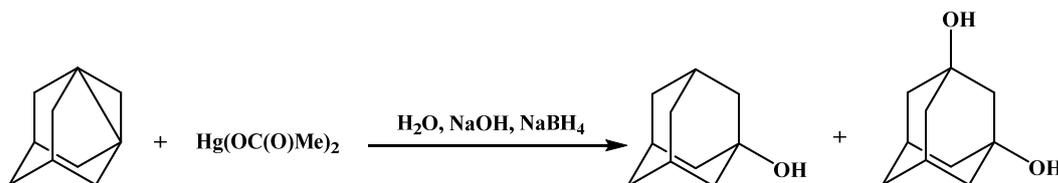


Таким образом, реакции Н-О-О- связи с 1,3-ДГА в мягких условиях протекают с сохранением пероксидной связи и приводят к образованию труднодоступных пероксидных соединений адамантана у узлового углеродного атома.

Аналогично, без применения катализатора был осуществлен синтез перэфира, содержащего адамантильный радикал в перэфирной группе, реакцией алкилирования мононадфталевой кислоты 1,3-ДГА [36]:

Другие реакции 1,3-ДГА, приводящие к образованию связи углерод – кислород

Взаимодействие 1,3-ДГА с водным раствором ацетата ртути с последующей обработкой едким натром и боргидридом натрия привело к образованию 1-адамтананола (выход – 47 %) и 1,3-адамтанандиола (9 %) [4]:

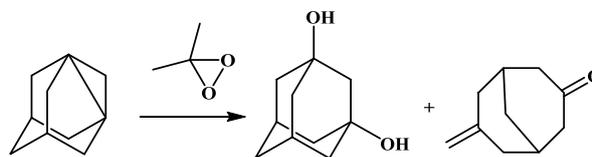


Особенностью реакции является образование продукта 1,3-замещения – 1,3-адамтанандиола.

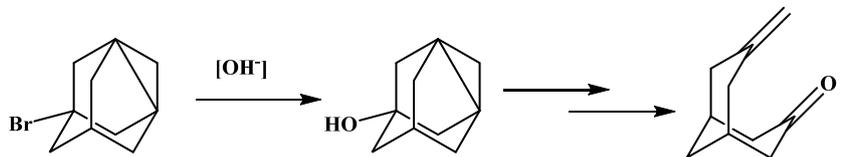
Аналогично протекает и реакция 1,3-ДГА с оксихлоридом хрома в ЧХУ или дихлорметане. Выходы 1-адамтананола и 1,3-адамтанандиола составляют 64 и 24 % соответственно [37].

Реакция 1,3-ДГА с ацетонитрилом в присутствии серной кислоты приводит к образованию смеси 1-гидрокси- и 1-ацетиламиноадамтанов [38].

При взаимодействии 1,3-ДГА с диметилдиоксираном образуются 1,3-дигидроксиадамтан и продукт фрагментации адамантанового ядра [37]:

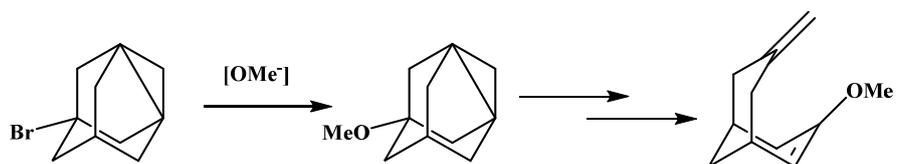


Среди производных 1,3-ДГА следует отметить необычную реакционную способность 5-бром-1,3-дегидроадамтана и его высокую склонность к последующему раскрытию цикла [39]. Быстрый гидролиз при повышении температуры от – 35 до +20 °С приводит к образованию 7-метиленбицикло[3.3.1]нонан-3-она:



Из представленной схемы видно, что пропеллановая связь в данном соединении оказывается менее реакционноспособной, чем связь С-Br.

Подобное же раскрытие цикла имеет место и в реакции с метанолом. Конечным продуктом данного взаимодействия является соответствующий метилвиниловый эфир.

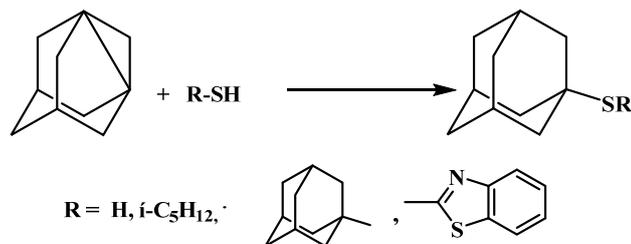


2. Реакции, протекающие с образованием новой связи углерод – сера и углерод – селен

Синтез адамантилтиолов в настоящее время вызывает повышенный интерес из-за участия тиольной связи в реакциях с наноразмерными частицами золота, а адамантильной группы – в связывании с привитыми на различные поверхности молекулы β -циклодекстрина. В результате образуются наноразмерные золотосо-

держающие слои, которые можно использовать в микроэлектронике.

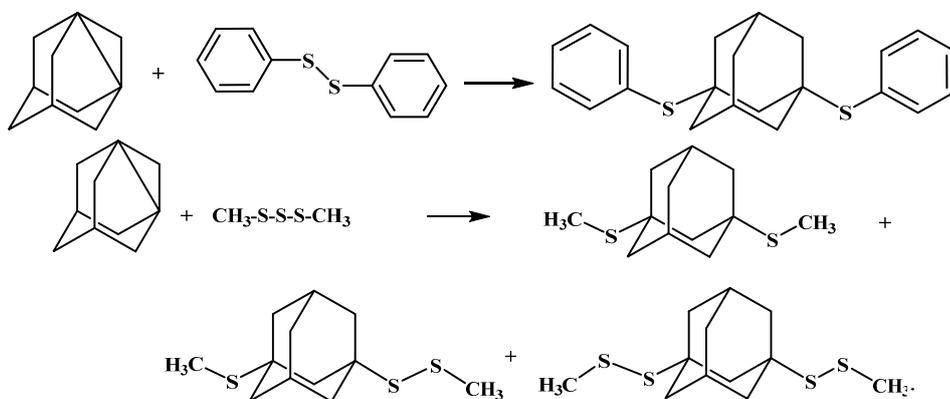
Синтез тиопроизводных адамантана традиционными методами, как правило, многостадийен и сопровождается невысокими выходами целевых продуктов. В этой связи реакция 1,3-ДГА с сероводородом путем барботажного последнего через раствор 1,3-ДГА в диэтиловом эфире приводила к образованию 1-адамантилмеркаптана с высоким выходом [40]:



Дальнейшее присоединение второй молекулы 1,3-ДГА к синтезированному тиолу привело к образованию диадамант-1-илсульфида с выходом 70 %. В качестве тиолов были использованы также *n*-амилмеркаптан и 2-меркаптобензотиазол [40]. Реакция присоединения к 1,3-ДГА соединений по связи SH протекает достаточно легко, однозначно и с высоким выходом приводит к сульфидам адамантана.

Как показано ранее в реакциях с кислоро-

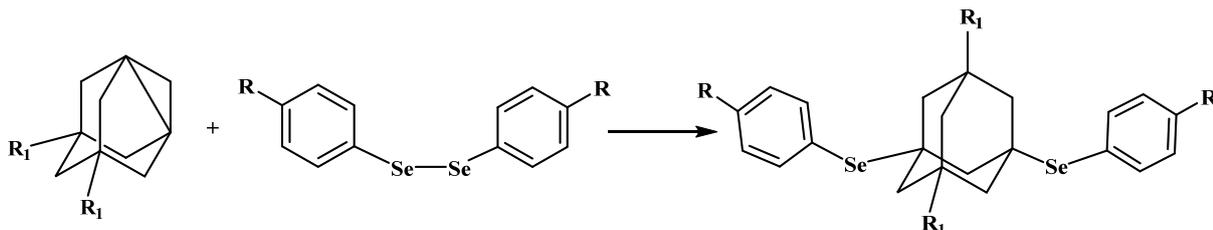
дом, а также в исследовании [41], 1,3-ДГА и его гомологи способны участвовать в радикальных реакциях через промежуточное образование 1,3-бирадикала. С целью изучения возможности использования данного свойства мостиковых [3.3.1]пропелланов в реакциях, включающих расщепление связи элемент – элемент, изучено взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с дифенилдисульфидом [42–44] и диметилтрисульфидом [45]:



Показано, что при реакции с симметричными дисульфидами селективно образуется симметричный продукт 1,3-дизамещения адамантана. Взаимодействие 1,3-ДГА с диметилтрисульфидом приводит к смеси всех трех продуктов рекомбинации 1,3-адамантиленбирадикала с моно- и дисеросодержащими радикалами, образованными при разрыве связи S-S, с преимущественным содержанием несимметричного продукта. Образование элементарной серы не обнаружено. Очевидно, при взаимодействии образуется 1,3-адамантиленбирадикал и происходит гомолити-

ческое расщепление связи S-S с образованием радикалов, рекомбинация которых приводит к получению 1,3-дитиопроизводных адамантана.

Так как связь между атомами селена слабее, чем между атомами серы, образование адамантилен-1,3-бирадикала дает возможность получения ряда симметричных селенопроизводных адамантана. Взаимодействие 1,3-ДГА и 5,7-диметил-1,3-ДГА с бис-фенилдиселенидом и бис-4-хлорфенилдиселенидом протекает уже при комнатной температуре с высокой скоростью и селективностью [46, 47]:



где R=H, R₁=H ; R=H, R₁=CH₃ ; R=Cl, R₁=H ; R=Cl, R₁=CH₃

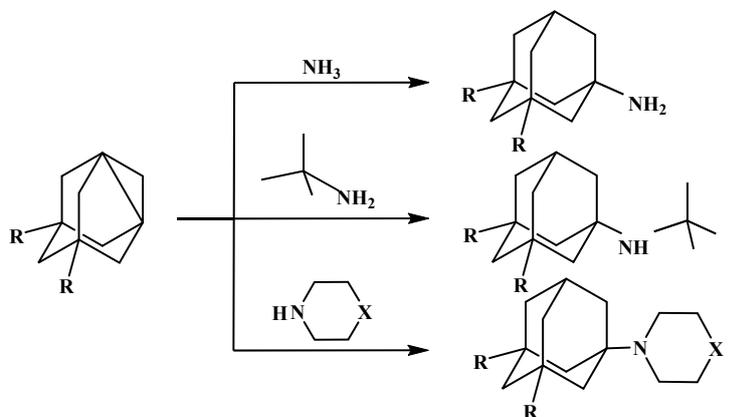
3. Реакции 1,3-ДГА, протекающие с образованием связи углерод – азот

Азотсодержащие производные адамантана являются весьма перспективными соединениями с точки зрения их применения в медицине и фармакологии [48]. Ряд соединений данного класса проявляет высокую биологическую активность, некоторые (ремантадин, мидантан, мемантин и др.) используют в качестве лекарственных препаратов. Представляется актуальным как поиск удобных одностадийных путей синтеза известных соединений, так и получение новых веществ данного класса. В настоящее время слабо изучены реакции пропелланов с веществами, содержащими связи N-H, поэтому осуществление таких реакций имеет важное практическое значение для получения азотсодержащих производных адамантана.

Реакции 1,3-ДГА с аммиаком и аминами

Исходя из строения и свойств связи N-H в молекулах аммиака и алифатических аминов, следовало предположить проблематичность прямого N-алкилирования пропелланами данных соединений в относительно мягких условиях. Известно, что аминогруппа легко вступает в реакции, сопровождающиеся присоединением протона, а отдавать его способна только при участии сильнейших оснований. В литературе также приводятся сведения об отсутствии взаимодействия [1.1.1]пропеллана с пиперидином по связи N-H [49, 50].

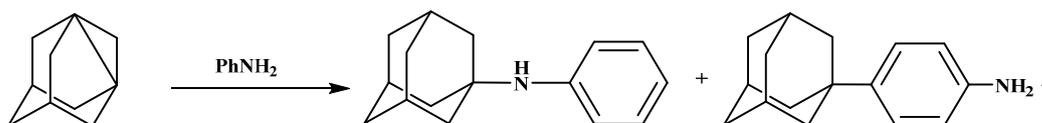
Авторами установлено, что 1,3-ДГА и его алкилзамещенные гомологи реагируют с сильными основаниями: с аммиаком, первичными аминами (*tert*-бутиламин), а также гетероциклическими соединениями, аналогичными по строению вторичным аминам (пиперидин, морфолин, пиперазин) [51]:



где R=H: X=-CH₂-, -O-, -NH- ; R=CH₃, X=-NH-

Реакции протекали в абсолютном *n*-гексане или в среде избытка исходного аминопроизводного при температуре 70–110 °С в течение 6–8 часов.

Интересно, что в реакции 1,3-ДГА с анилином образуются два продукта алкилирования: по аминогруппе и в *para*-положение бензольного кольца в соотношении 4:1:

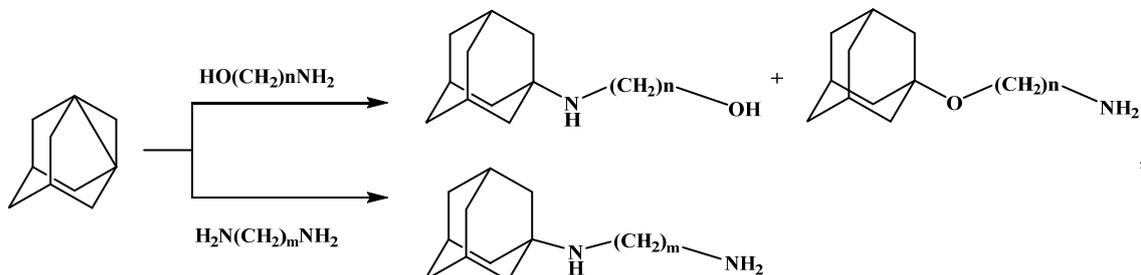


Авторы предполагают для данных реакций механизм, включающий промежуточное образование адамантового катиона, который далее

атакует анилин в указанное положение [52]. Таким образом, данную реакцию можно рассматривать как алкилирование анилина адамантиль-

ным катионом. Отсюда следует, что 1,3-ДГА в силу чрезвычайно высокой реакционной способности может конкурировать за протон с такими соединениями, как анилин [53].

В реакциях 1,3-ДГА с бифункциональными соединениями, например аминспиртами, наблюдается образование смесей продуктов О- и N-алкилирования [7]:

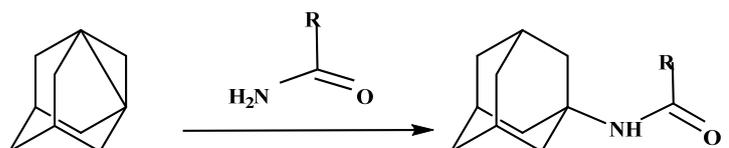


где $n=2, 3$; $m=2, 6$

Образование смеси продуктов при взаимодействии с ω -аминоалканами вызывает определенный интерес, так как протоноподвижность гидроксильной группы несравненно выше, чем аминогруппы, в связи с чем следовало ожидать преимущественного, если не исключительного присоединения изучаемого пропеллана по связи О-Н.

Реакции 1,3-ДГА с амидами кислот

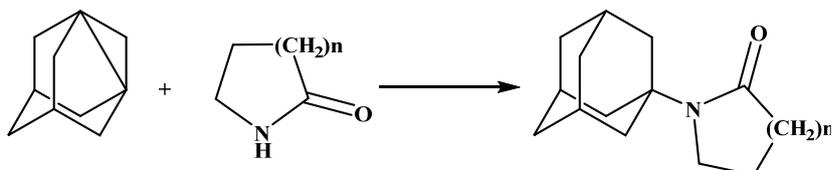
Известно [54], что амиды карбоновых кислот являются менее основными соединениями, чем первичные и вторичные амины, и ожидалось, что они должны легче вступать в реакцию присоединения к 1,3-ДГА. Действительно, взаимодействие 1,3-ДГА с формамидом и бензамидом уже при температуре кипения диэтилового эфира привело с хорошим выходом к N-формиламино-1-адамантану [51]:



где $R=H, Ph$

Проведена реакция 1,3-ДГА с циклическими амидами ω -аминокислот – α -пирролидоном

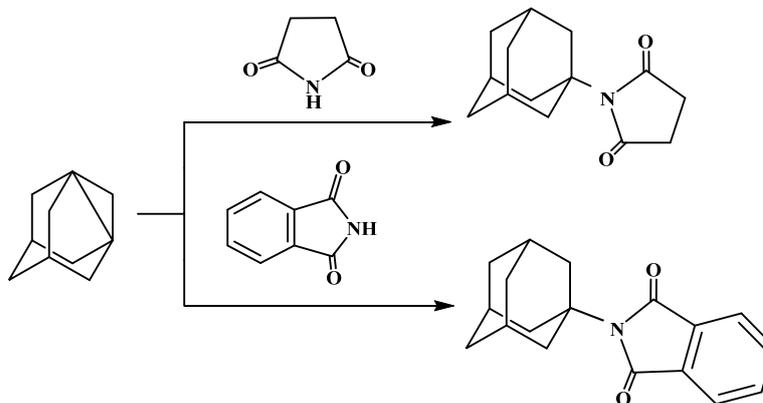
и ϵ -капролактомом [55]. Выходы продуктов составляли 60–70 %:



где $n=1, 3$.

Еще более легкое протекание процесса адамантирования наблюдалось при взаимодействии

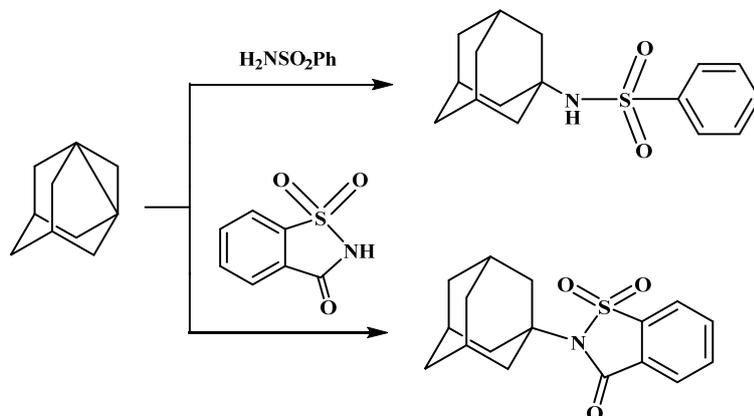
1,3-ДГА с имидами дикарбоновых кислот – сукцинимидом и фталимидом [51]:



В этих случаях время реакции при температуре кипения диэтилового эфира составляло 2–3 часа, а выходы продуктов адамантирования достигали 95 %. При смешении раствора 1,3-

ДГА с фталимидом отмечался заметный экзотермический эффект.

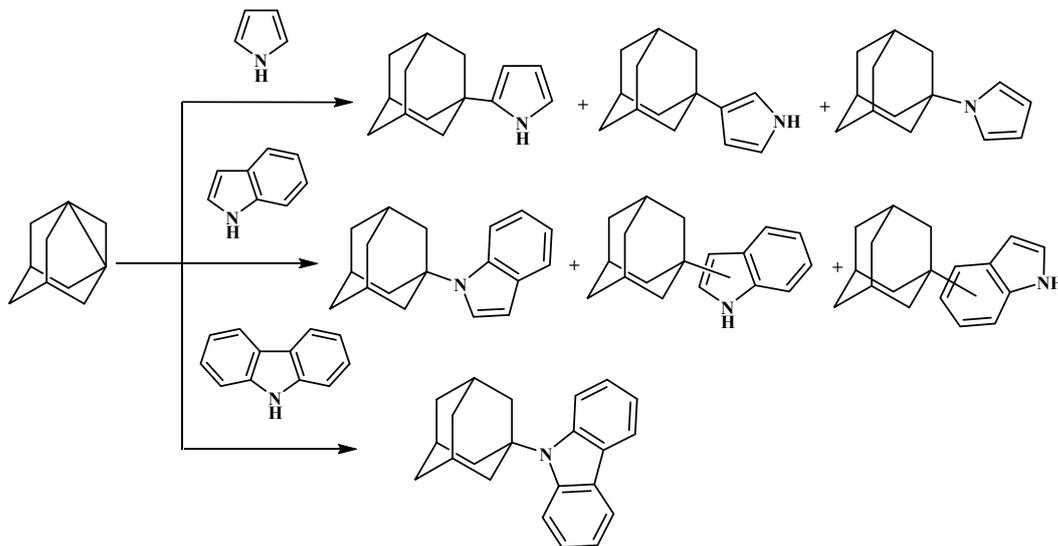
1,3-ДГА способен реагировать со слабыми NH-кислотами [56]:



Примечательно, что в случае реакции 1,3-ДГА с сахарином образуются два соединения. Однако удалось выделить только продукт N-адамантирования, так как при хроматографировании на силикагеле происходила изомеризация продукта O-адамантирования в продукт присоединения по связи NH.

Реакции 1,3-ДГА с азотсодержащими гетероциклами

Традиционные способы введения адамантильной группы в молекулы гетероциклов, как правило, трудоемки и связаны с использованием сильноокислых сред, поэтому перспективным является использование 1,3-ДГА в качестве исходного реагента. Так, осуществлено взаимодействие 1,3-ДГА с азотсодержащими гетероциклами ряда пиррол – индол – карбазол [57]:

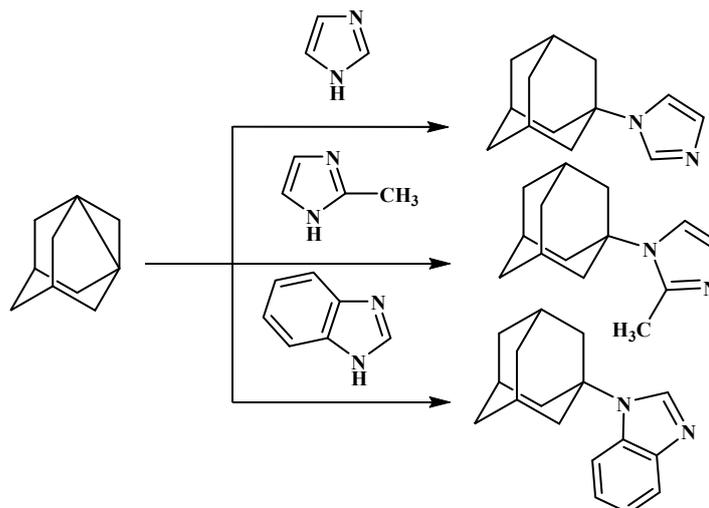


Суммарные выходы продуктов данных реакций составили 65–80 %. Согласно данным хромато-масс-спектрометрии, при взаимодействии 1,3-ДГА с пирролом и индолом образовывалась смесь N- и C-замещенных продуктов, причем обнаружено, что адамантирование индола протекает не только в азольное кольцо, но и в бензольное. В случае пиррола адамантирование протекает как по связи N-H, так и в положения 2 и 3. Доля продукта N-алкииро-

вания индола выше, чем в случае пиррола. Взаимодействие 1,3-ДГА с карбазолом приводит только к продукту N-алкиирования.

Различие в протекании данных реакций, по-видимому, связано с увеличением подвижности протона связи N-H в ряду пиррол<индол< карбазол.

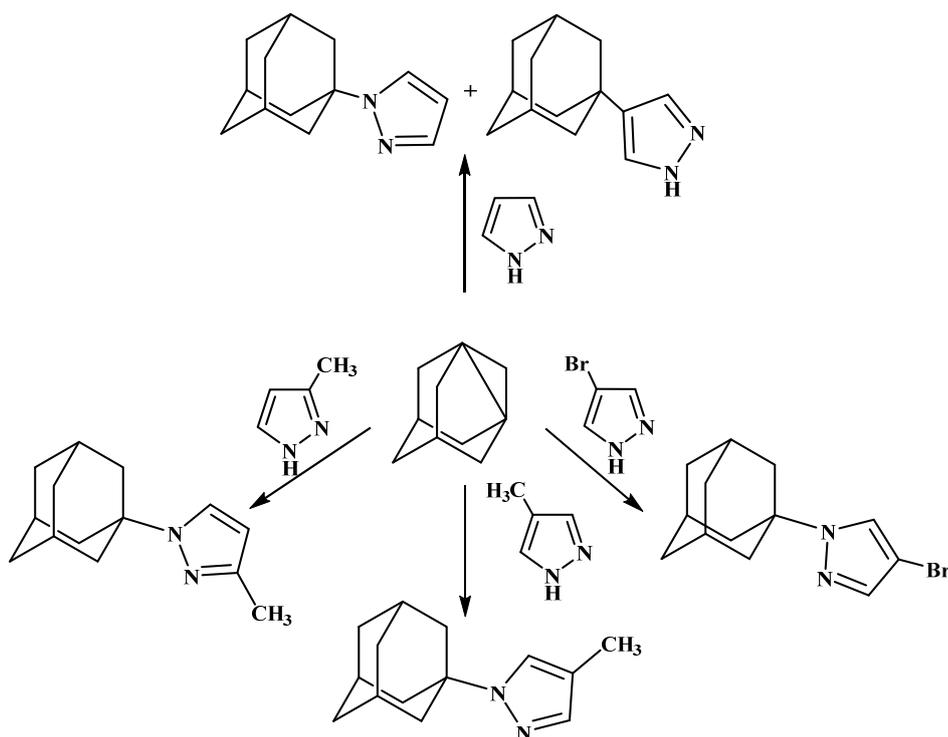
Имидазол, 2-метилимидазол и бензимидазол вступают в реакцию с 1,3-ДГА преимущественно с образованием N-замещенных соединений [58]:



В качестве минорных продуктов образуются гетериладамантаны, в которых адамантильная группа связана с углеродными атомами азолов.

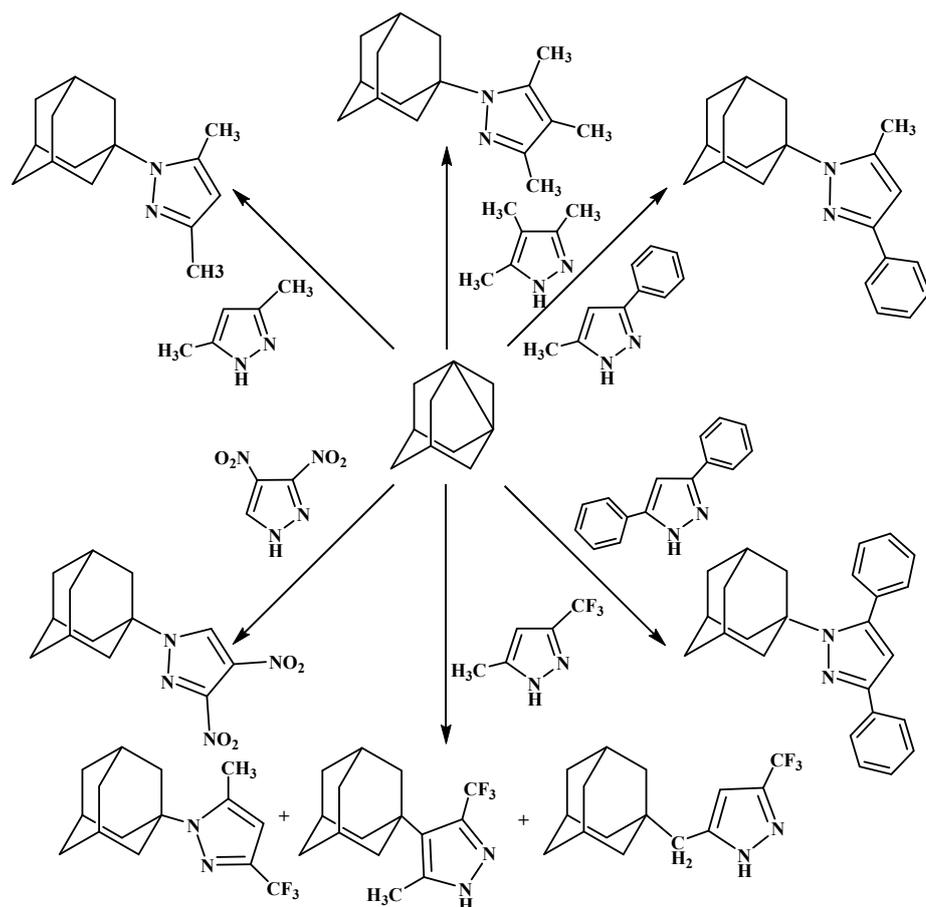
Проведено прямое адамантирование пиразола и ряда его производных [59]. Показано, что присоединение 1,3-ДГА к незамещенному пира-

золу протекает в основном по связи N-H, выход продукта составил 65 %, побочным продуктом является 4-адамант-1-илпиразол. Взаимодействие 1,3-ДГА с монозамещенными пиразолами [3(5)-метилпиразол, 4-метил- и 4-бромпиразол] привело к получению 1-адамантилзамещенных продуктов по первому атому азолов:

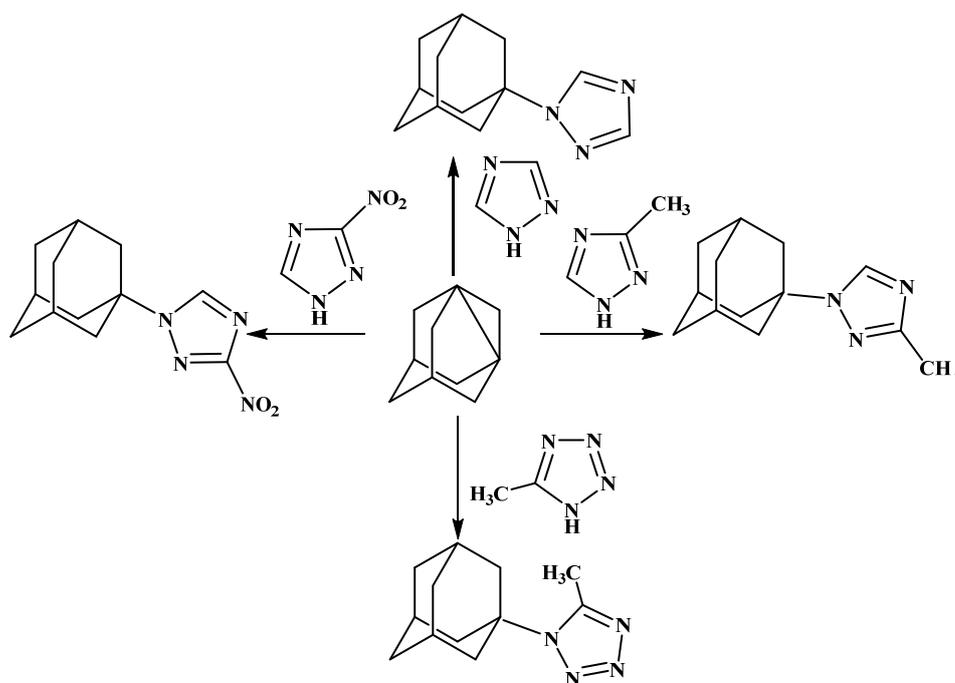


Адамантирование 1,3-ДГА 3,5- и 3,4-дизамещенных пиразолов: 3,5-диметилпиразола, 3(5)-фенил-5(3)-метилпиразола, 3,5-дифенилпиразола, 3-(трифторметил)-5-метилпиразола, 3,4-динитропиразола, и 3,4,5-триметилпиразола также дает преимущественно 1-адамантилзамещенные продукты по первому атому азолов.

При взаимодействии 1,3-ДГА с 3,5-*R* пиразолами, помимо основного продукта N-адамантирования, также образуются продукты C-адамантирования с выходом $\leq 25\%$ [60, 61]. Для полученных несимметричных 1-(адамант-1-ил)-3,5-*R*-пиразолов характерно наличие таутомерных форм:

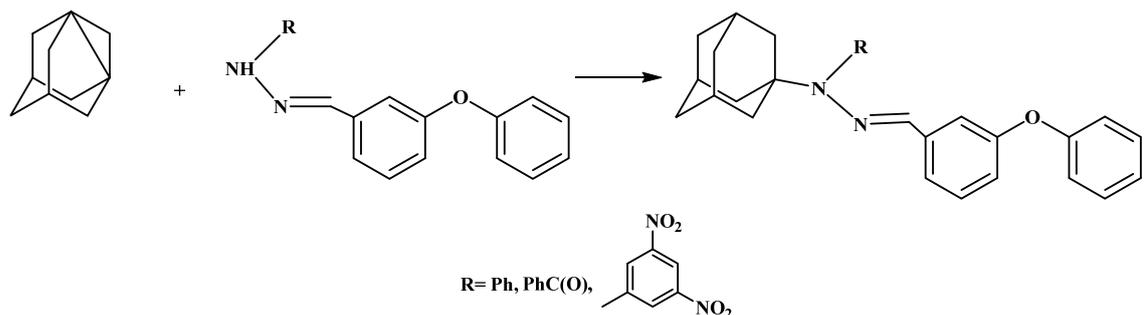


Аналогичным образом протекали реакции изводными [62], а также тетразолами [63]: 1,3-дегидроадамантана с триазолом и его про-



Рассмотренные реакции могут быть предложены в качестве препаративного метода синтеза ряда адамантилсодержащих гетероциклов.

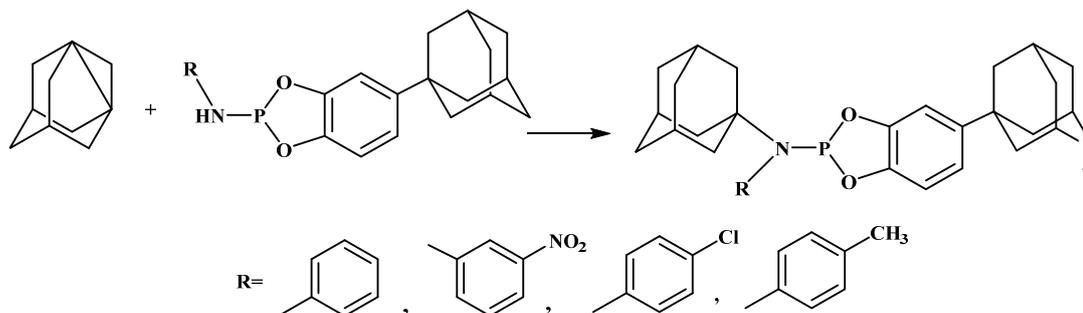
Другие реакции 1,3-ДГА по связи NH
 В работе [64] приведены результаты исследования взаимодействия 1,3-ДГА с гидразонами:



Авторами отмечается, что замена сильных электроноакцепторных заместителей у атома азота на фенильную группу в одинаковых условиях снижает скорость реакции. Для выяснения качественной зависимости скорости реакции от основности азотсодержащих соединений, а также с целью выяснения механизма N-адамантилирования азотистых оснований 1,3-дегидроадамантаном были проведены кинетические исследования на примере реакции 1,3-ДГА с гидразонами.

Было установлено, что с повышением основности реагентов скорость реакции падает, а сама реакция протекает по бимолекулярному механизму.

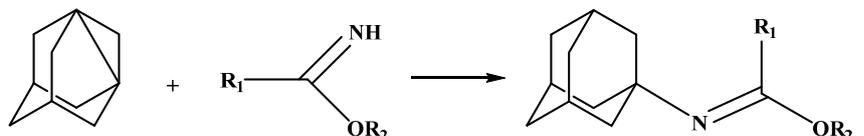
Осуществлено также взаимодействие 1,3-ДГА с эфироидами пирокатехинфосфористой кислоты [65], обладающими низкой основностью благодаря электроноакцепторному влиянию кислотной группы с атомом фосфора, с одной стороны, и электроноакцепторными группами у атома азота, с другой стороны:



Реакция проводилась в среде метиленхлорида при стехиометрических соотношениях реагентов в течение 3–5 часов. Выходы продуктов составили 58–77 %, причем авторами также отмечено влияние электроноакцепторных

свойств радикала R на скорость реакции.

В работе [66] представлены результаты исследований по адамантилированию 1,3-дегидроадамантаном имидатов, в том числе фосфорилированных имидатов:



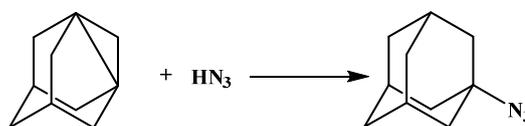
где $R_1 = \text{Ph, Me}$; $R_2 = i\text{-Pr, Bu}$

Присоединение 1,3-ДГА проводилось при стехиометрических соотношениях реагентов или небольшом избытке имидата, в качестве растворителя использовалась смесь гептана и пентана (3:1), реакция протекала в течение 6 часов при температуре 65–75 °С.

Изучение взаимодействия 1,3-ДГА с С-фосфорилированными имидатами было продолжено с другими представителями данного класса соединений – диалкоксифосфорилалкилимида-

тана при незначительном избытке имидата в течение 6–7 часов [66].

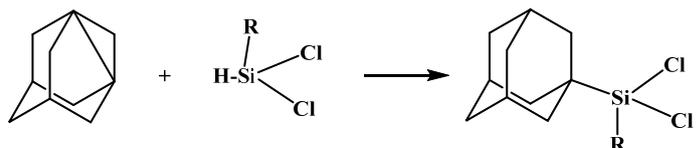
Реакция 1,3-ДГА с безводным азидом водорода протекала при комнатной температуре [67]. Выход продукта 1-адамантилазида составил 90 %:



Таким образом, 1,3-ДГА является перспективным синтоном для получения разнообразных аминопроизводных адамантана, что позволит в будущем сделать синтетически доступными многие соединения данного строения.

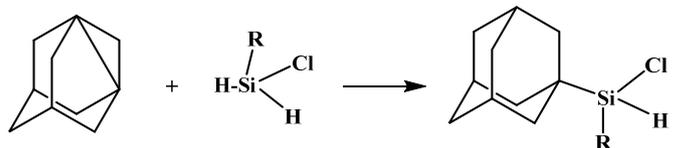
4. Реакции 1,3-ДГА, протекающие с образованием связи углерод – кремний

Традиционными методами введения адамантильного радикала непосредственно у атома кремния являются реакция Вюрца, отличающаяся не технологичностью, низкими селективностью и выходами целевых соединений;



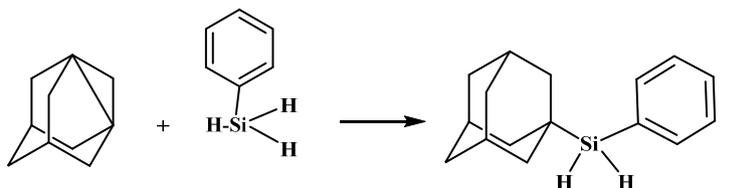
где R = Me, Cl

Осуществлена также реакция между данным пропелланом и рядом органоидгидрихлорсиланов:



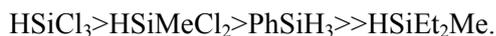
где R = Ph, AdCH₂CH₂

Синтез осуществлялся в среде абсолютного гексана при температуре его кипения, при 2–5-кратном избытке исходных органохлорсиланов в течение 4 часов. Выход продуктов адамантирования после очистки вакуумной перегонкой составил 70 и 74 % соответственно [69].



Снижение температуры процесса до 30 °С за счет замены гексана пентаном приводит к увеличению продолжительности реакции до 9 часов и снижению выхода продукта до 20 %.

Показано, что гидридсиланы по отношению к 1,3-ДГА располагаются по убыванию реакционной способности в следующий ряд:



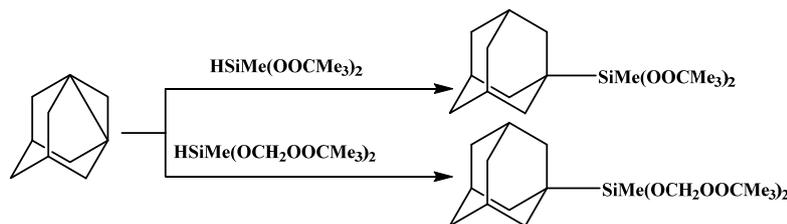
литийорганические реакции, которые являются препаративно-сложными; газофазный синтез адамант-1-илтрихлорсилана. Все указанные способы малоэффективны. Более удобным и перспективным методом синтеза соединений со связью Si-Ad является присоединение кремнийорганических веществ к 1,3-ДГА.

Ряд работ посвящен изучению реакции гидросилилирования 1,3-ДГА. Показано, что гидридсодержащие органохлорсиланы способны к присоединению к 1,3-ДГА в мягких условиях без катализатора [68]:

Изучено также взаимодействие 1,3-ДГА с фенилсиланом, протекающее в среде гексана при температуре кипения реакционной массы в течение 3 часов, приводящее к получению адамант-1-илфенилдигидридсилана с выходом 70 % [69]:

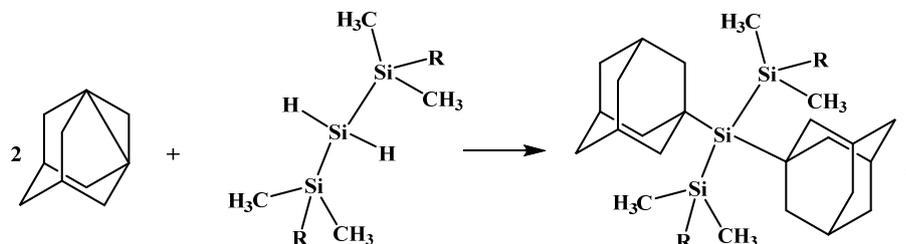
Данная зависимость хорошо согласуется с литературными данными [70] по реакционной способности гидридсиланов в реакциях гидросилилирования.

В работе [71] также осуществлена реакция 1,3-ДГА с кремнийорганическими и кремнийсодержащими дипероксидами. Реакцию осуществляли в среде абсолютного диэтилового эфира при температуре его кипения в течение 1–1,5 часов:



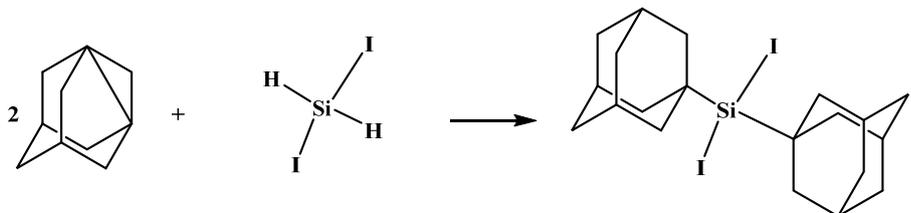
Выход пероксидов составил 95 и 89 % соответственно. Высокий выход продуктов присоединения свидетельствует о значительном электроакцепторном влиянии трет-бутилпероксигруппы, поляризующем связь Si-H в исходных дипероксидах.

Взаимодействие 1,3-ДГА с метилдиэтилси-



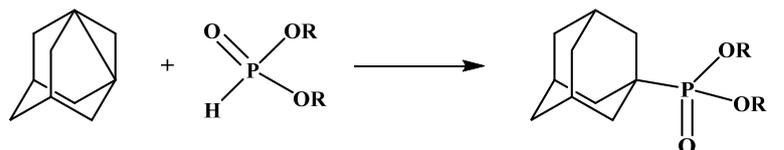
где $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

В свою очередь дийодсилан реагировал с 1,3-ДГА в пентане в течение 2 часов с образованием диадамантилдийодсилана с высоким



5. Реакции 1,3-ДГА, протекающие с образованием новой связи углерод – фосфор

Широкие исследования проводились по изучению реакций между 1,3-ДГА и различными фосфорорганическими соединениями.



где $R = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$.

Следует отметить, что эфиры 1-адамантилфосфоновой кислоты являются известными, описанными в литературе соединениями [75]. Способ же получения эфиров через 1,3-ДГА является более перспективным, так как позволяет повысить выход и снизить время реакции. Таким образом, 1,3-ДГА является первым углеводородом, к которому удалось осуществить прямое присоединение слабой Р-Н-кислоты.

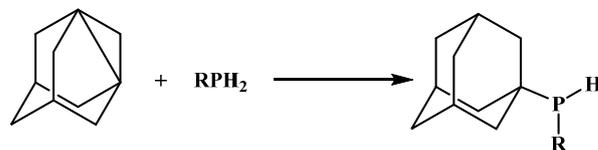
В работах [74, 76] показано, что дипропил- и дибутилфосфиты так же легко присоединяются к 1,3-ДГА с образованием соответствующих эфиров 1-адамантилфосфоновой кислоты. Было осуществлено взаимодействие 1,3-ДГА с некоторыми первичными фосфинами.

ланом при многочасовом кипячении (30 часов) осуществить не удалось [68].

Приводятся сведения об алкилировании 1,3-дегидроадамантаном 1,3-дифенил-1,1,3,3-тетраметилтрисилана и 1,1,1,3,3,3-гексаметилтрисилана в присутствии гексахлорплатиновой кислоты в гексане или изопропанол [72]:

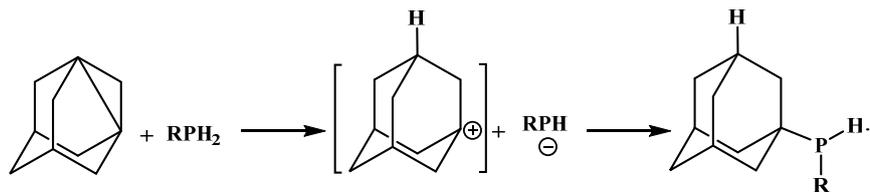
выходом (87 %) в отсутствии катализатора гидросилилирования [72]:

Было обнаружено, что диметилфосфит и диэтилфосфит легко присоединяются к 1,3-дегидроадамантану с образованием соответствующих эфиров 1-адамантилфосфоновой кислоты [73, 74]:



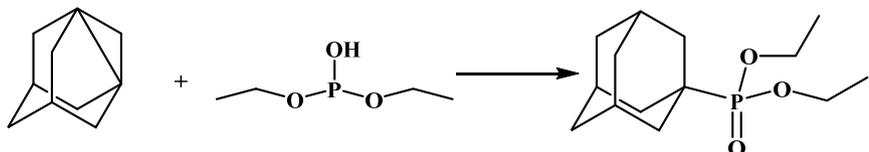
где $R = -\text{C}_6\text{H}_5; -\text{n-C}_9\text{H}_{19}; -\text{Ad}$.

Обнаружено, что при переходе от $R = -\text{C}_6\text{H}_5$ к $R = -\text{n-C}_9\text{H}_{19}$ заметно снижается выход продукта. Продукт присоединения 1-адамантилфосфина выделить не удалось [73]. Автор объясняет это снижением кислотности при переходе от $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ к AdPH_2 . Взаимодействия первичных фосфинов с 1,3-ДГА описывается авторами с позиции электрофильного присоединения через стадию образования адамантического катиона:



Однако в реакции 1,3-ДГА с диэтиловым эфиром ортофосфористой кислоты, по данным

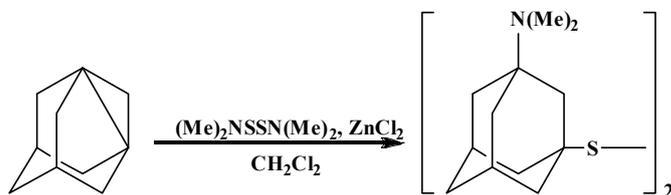
работы [77], неожиданно образуется продукт, содержащий пятивалентный фосфор:



Реакции с образованием 1,3-дизамещенных адамантанов с различными гетероатомами

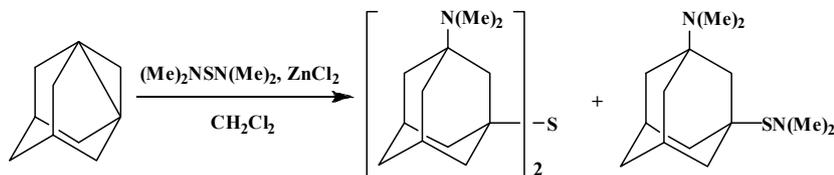
Обнаружено [78], что присоединение бис-(диметиламино)дисульфида к 1,3-ДГА протека-

ет особенно легко по сравнению с циклопропаном, фенилциклопропаном или норкараном, с образованием бис(3-диметиламиноадамантан-1-ил)дисульфида с выходом 89 %:



При использовании в этой реакции бис-(диметиламино)сульфида получается смесь сульфида

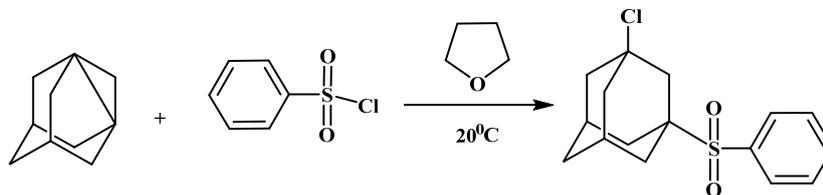
и сульфенамида в соотношении 1:4 (по данным спектра ПМР и жидкостной хроматографии):



Однако выделить эти вещества в индивидуальном состоянии не удалось, а их строение подтверждалось только данными ИК- и ПМР-спектроскопии реакционных масс.

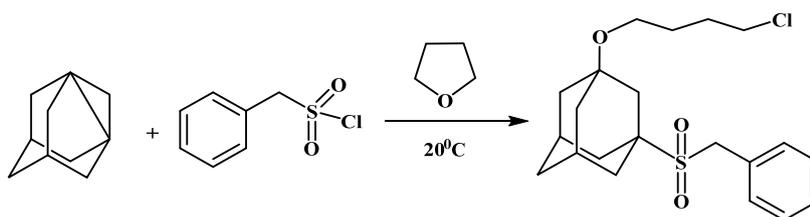
и сульфенхлоридами [78]. Бензолсульfoxлорид в ТГФ легко присоединяется к 1,3-ДГА с образованием фенил-3-хлорадамантилсульфона с выходом 55 % (после перекристаллизации):

1,3-ДГА легко реагирует с сулфо- [79–81]



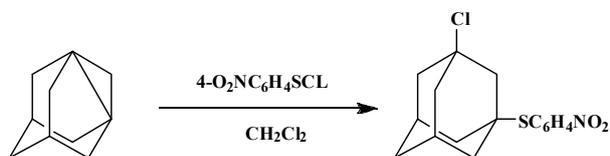
В то же время в аналогичных условиях при взаимодействии 1,3-ДГА бензилсульfoxлоридом образуется продукт сопряженного присое-

динения – 1-(4-хлорбутокси)-3-бензилсульfoxниладамантан [80]:

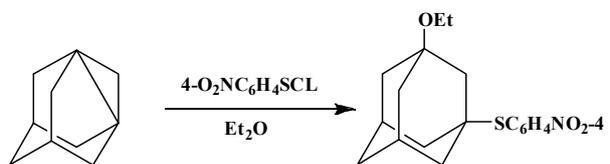


Эта реакция – первый пример сопряженного присоединения сульфонилхлорида и эфира к циклопропановому кольцу [3.3.1]пропеллана. По мнению авторов, отличие этой реакции от взаимодействия бензолсульфохлорида с 1,3-ДГА [79] можно объяснить тем, что бензилсульфохлорид присоединяется к ДГА с образованием катионного интермедиата, а бензолсульфонилхлорид, вероятно, реагирует по радикальному механизму.

4-Нитрофенилсульфенхлорид в хлористом метилена гладко присоединяется к 1,3-ДГА при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ с разрывом связи S-Cl с образованием (3-хлорадамантил-1-ил)(4-нитрофенил)сульфида с выходом 73 % [78]:

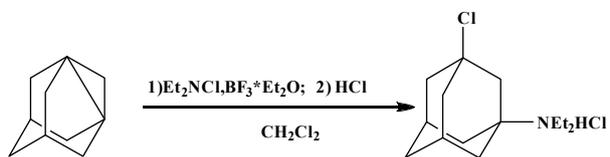


При замене хлористого метилена диэтиловым эфиром реакция протекает с участием внешнего нуклеофила с образованием (3-этоксиадамантил-1-ил)(4-нитрофенил)сульфида с выходом 19 % [78]:



Использование в качестве растворителей этилацетата или ацетонитрила при взаимодействии 1,3-ДГА с сульфенхлоридом приводит лишь к образованию 1-хлорадамантиана и 4,4'-динитродифенилдисульфида.

Взаимодействие диэтилхлорамина с 1,3-ДГА в присутствии эфирата трехфтористого бора приводит к хлорамину с выходом 78 % [78]:



Таким образом, в ряде случаев расщепление напряженного цикла в 1,3-ДГА протекает с образованием продуктов 1,3-присоединения и продуктов с участием внешнего нуклеофила.

Выводы

1,3-Дегидроадамантиан и его замещенные гомологи являются почти универсальными

синтонами и позволяют получать широкий спектр производных адамантана, труднодоступных другими способами. Особый интерес имеют его реакции, приводящие к сложно- или многостадийно получаемым производным адамантана за одну стадию с высоким выходом. Мостиковые [3.3.1]пропелланы и 1,3-дегидроадамантиан как представитель данного класса соединений продолжают оставаться не до конца исследованными объектами органической химии, и дальнейшее изучение их химических свойств по-прежнему остается актуальным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бутов, Г. М. Мостиковые [3.3.1]пропелланы как эффективные реагенты для построения углерод-углеродных связей (обзор) / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Е. А. Камнева // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 6–26.
2. Мохов, В. М. Синтез 1-галоген-3-Р-адамантианов на основе реакций 1,3-дегидроадамантиана с галогенсодержащими субстратами различной природы (обзор) / В. М. Мохов, Г. М. Бутов, С. В. Дьяконов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 6–23.
3. Pincock, R. E. Tetracyclo[3.3.1.1.3.7.0.1.3]decane a highly reactive 1,3-dehydroderivative of adamantane / R. E. Pincock, E. J. Torupka // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – V. 91, № 16. – P. 4593–4599.
4. Pincock, R. E. Synthesis and reactions of strained hydrocarbons possessing inverted carbon atoms. Tetracyclo[3.3.1.1.3.7.0.1.3]decanes / R. E. Pincock, J. Schmidt, W. B. Scott, E. J. Torupka // Can. J. Chem. – 1972. – V. 50, № 24. – P. 3958–3964.
5. Бутов, Г. М. Синтез полифторсодержащих эфиров адамантана / Г. М. Бутов, С. В. Дьяконов, В. М. Мохов // Фторные заметки. – 2012. – № 3 (82).
6. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 4 / Редкол.: Н. С. Зефирова и др. – М.: Большая Российская энцикл., 1995. – 639 с.
7. Багрий, Е. И. Адамантианы / Е. И. Багрий. – М.: Наука, 1989. – 290 с.
8. Бутов, Г. М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с этиленгликолем, этилендиамином и 2-аминоэтанолом / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Р. У. Кунаев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 36–39.
9. Но, Б. И. Синтез простых адамантиловых эфиров пероксиспиртов / Б. И. Но, Г. М. Бутов, С. М. Леденев // Журнал общей химии. – 1992. – Т. 62. – Вып. 3. – С. 606–607.
10. Бутов, Г. М. Реакции 1,3-дегидроадамантианов с углеводами / Г. М. Бутов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 3). – С. 25–28.
11. Бутов, Г. М. Исследование реакции взаимодействия 1,3-дегидроадамантиана с 2,3-пентандионом / Г. М. Бу-

- тов, Р. У. Кунаев, Г. Ю. Паршин, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 3). – С. 28–31.
12. Но, Б. И. Получение α -адамантилзамещенных алифатических кетонов / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин // Журнал органической химии. – 2002. – № 2. – С. 316–317.
13. Бутов, Г. М. Адамантилсодержащие фторированные 1,3-дикетоны / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев, С. А. Шевелев, И. Л. Далингер, И. А. Вацадзе // Журнал органической химии. – 2008. – Т. 44, № 8. – С. 1171–1174.
14. Бутов, Г. М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с камфорой и изокамфаноном / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45, № 12. – С. 1865–1866.
15. Но, Б. И. Синтез адамантилзамещенных кетозэфиров / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин // Журнал органической химии. – 2003. – № 11. – С. 1737–1738.
16. Соколенко, В. А. Реакции 1,3-дегидроадамантиана с фенолом / В. А. Соколенко, Н. М. Свирская // Перспективы развития химии каркасных соединений и их применение в отраслях промышленности: тез. докл. науч. конф. – Киев, 1986. – С. 59.
17. Бутов, Г. М. 1,3-Дегидроадамантиан в некаталитических реакциях с производными фенола / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Камнева, К. Р. Саад, Д. Л. Досов // Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений: тез. докл. XI Междунар. науч.-техн. конф., 3–6 июня 2008 г. / ВолгГТУ [и др.]. – Волгоград, 2008. – С. 177.
18. Бутов, Г. М. Особенности химических реакций 1,3-дегидроадамантиана с крезолами / Г. М. Бутов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев, Н. П. Пастухова, В. М. Мохов, Е. А. Ерощенко // Взаимодействие науч.-исслед. подразделений промышл. предприятий и вузов по повышению эффективности управления и производства: сб. матер. II Межрегион. научно-практич. конф., г. Волжский, 12–13.04.2005 г. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ и др. – Волгоград, 2005. – С. 128–129.
19. Пат. 2326104 РФ, МПК С 07 С 13/615. Способ получения адамантилсодержащих производных фенола / Г. М. Бутов, Е. А. Камнева, В. М. Мохов; ВолгГТУ. – 2008.
20. Бутов, Г. М. Метод синтеза адамантилзамещенных фенолов на основе 1,3-дегидроадамантиана / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, К. Р. Саад, Е. А. Камнева // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 4. – С. 694–695.
21. Бутов, Г. М. Изучение взаимодействия 1,3-дегидроадамантиана с 1- и 2-нафтолами / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Камнева, К. Р. Саад // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 5). – С. 39–41.
22. Wiberg, K. B. Enthalpies of Acetolysis of Tricyclo[3.2.1.0155]octane ([3.2.1]Propellane) and 1,3-Dehydroadamantane / K. B. Wiberg, H. A. Connon, W. E. Pratt // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – Vol. 101, № 7. – P. 6970–6972.
23. Fokin, A. A. NO_2^+ containing reagents in electrophilic and oxidative addition to propellanic C-C bond. / A. A. Fokin, P. A. Gunchenko, N. I. Kulik, S. V. Iksanova, P. A. Krasutsky, et. al. // Tetrahedron. – 1996. – V. 52, № 16. – P. 5857–5866.
24. Fokin, A. A. Oxidative addition to 3,6-dehydrohomoadamantane / A. A. Fokin, P. A. Gunchenko, A. I. Yaroshinsky, A. G. Yurchenko, P. A. Krasutsky // Tetrahedron Letters. – 1995. – Vol. 36, № 25. – P. 4479–4482.
25. Но, Б. И. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с монопероксиэфирами дикарбоновых кислот / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, С. А. Сафонов // Журнал органической химии. – 1998. – № 10. – С. 1570–1571.
26. Бутов, Г. М. Синтез адамантил-1-иловых эфиров производных 3-R-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновой кислоты / Г. М. Бутов, Г. Ю. Паршин, М. Ю. Романова, Б. А. Лысых, С. А. Шевелев, И. Л. Далингер, И. А. Вацадзе // Современные наукоемкие технологии. – 2011. – № 1. – С. 42–43.
27. Пат. 2461547 РФ, МПК С 07 D 261/04. Способ получения адамантил-1-илсодержащих эфиров 3-R-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновых кислот / Бутов Г. М., Паршин Г. Ю., Лысых Б. А., Шевелев С. А., Далингер И. Л., Вацадзе И. А.; ГОУ ВПО ВолгГТУ. Оpubл. 2012.
28. Бутов, Г. М. Метод получения 1-адамантиловых эфиров непредельных кислот / Г. М. Бутов, Н. П. Пастухова, Е. А. Камнева, К. Р. Саад // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 10. – С. 1658–1659.
29. Пат. 2448950 РФ, МПК С 07 С 69/54, С 07 С 69/612, С 07 С 67/035. Способ получения адамантиловых эфиров непредельных кислот / Бутов Г. М., Пастухова Н. П., Камнева Е. А.; ГОУ ВПО ВолгГТУ. Оpubл. 2012.
30. Но, Б. И. Синтез 1-адамантилалкил(ари)пероксидов / Г. М. Бутов, С. М. Леденев // Журнал органической химии. – 1993. – Т. 29. – Вып. 5. – С. 1076–1078.
31. Но, Б. И. 1,3-Циклоадамантиан в синтезе кремнийорганических пероксидов / Б. И. Но, Г. М. Бутов, С. М. Леденев // Журнал общей химии. – 1995. – Т. 65, № 3. – С. 478.
32. Но, Б. И. Новый метод синтеза 1-(ацилперокси)-адамантианов на основе 1,3-дегидроадамантиана / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, С. А. Сафонов // Журнал органической химии. – 1998. – Т. 34, № 6. – С. 942–943.
33. Сон, В. В. Синтезы на основе 1,3-дегидроадамантиана / В. В. Сон, С. П. Иващенко, Т. В. Сон // Журнал общей химии. – 1990. – Т. 60. – С. 710–712.
34. Леденев С. М. Синтез и свойства адамантилсодержащих органических и кремнийорганических пероксидов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / С. М. Леденев. – Волгоград, 1989. – 24 с.
35. Пат. 2471780 РФ, МПК С 07 С 407/00, С 07 С 409/06. Способ получения гидропероксида адамантила / Бутов Г. М., Мохов В. М., Леденев С. М., Терентьев А. О.; ГОУ ВПО ВолгГТУ. Оpubл. 2013, Бюл. № 1.
36. Бутов, Г. М. Адамантилсодержащие органические и кремнийорганические пероксиды: синтез, свойства, применение / Г. М. Бутов, Б. И. Но // Перспективы развития химии и практического применения каркасных соединений: тез. докл. VI научно-практ. конф. стран СНГ. – Волгоград, 1995. – С. 19.
37. Fokin, A. A. Molecule-Induced Alkane Homolysis with Dioxiranes / A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, O. I. Korshunov, P. A. Gunchenko, P. R. Schreiner // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123, № 45. – P. 11248–11252.
38. Adcock, W. Dissociative Electron Transfer to Dihalalkanes. Electrochemical Reduction of 1,3-Dihaloadamantanes, 1,4-Dihalobicyclo[2.2.2]octanes, and 1,3-Dihalobicyclo[1.1.1]pentanes / W. Adcock, C. I. Clark, A. Houmam, A. R. Krstic, Pinson J. et. al. // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V. 116, № 11. – P. 4653–4959.
39. Scott, W.B. Compounds Containing inverted Carbon Atom. Synthesis and Reactions of Some 5-Substituted 1,3-dehydroadamantane / W. B. Scott, R. E. Pincock // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – V. 95, № 6. – P. 2040–2041.
40. Но, Б. И. Присоединение тиолов к 1,3-дегидроадамантиану / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов // Журнал органической химии. – 1999. – Вып. 1. – С. 154–155.

41. Щапин, И. Ю. Пропеллановые катион-радикалы. Необычное электронное строение катион-радикалов тетрацикло[3.3.1.1.^{3,7}.0.^{1,3}]декана (1,3-дегидроадамантиана) / И. Ю. Щапин, С. И. Белопушкин, Д. А. Тюрин, Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов // Доклады Академии Наук. – 2000. – № 1. – С. 60–65.
42. Бутов, Г. М. Реакции 1,3-дегидроадамантиана с некоторыми ароматическими дисульфидами / Г. М. Бутов, О. М. Иванкина, В. А. Иванов, В. М. Мохов, Н. В. Зык // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82, № 6. – С. 1049–1050.
43. Патент РФ № 2448955, МПК C07C319/18, C07C321/28 Способ получения 1,3-ди(R-тио)адамантианов / Бутов Г. М., Мохов В. М., Цапкова Ю. В., Иванкина О. М., Зык Н. В., Антипин Р. Л., Гаврилова А. Ю.; ГОУ ВПО ВолгГТУ. Опул. 2012, Бюл. № 12.
44. Патент РФ № 2448956, МПК C07C319/18, C07C321/28, C07D277/70. Способ получения 1,3-ди(R-тио)адамантианов / Бутов Г. М., Мохов В. М., Цапкова Ю. В., Иванкина О. М., Зык Н. В., Антипин Р. Л., Гаврилова А. Ю.; ГОУ ВПО ВолгГТУ. Опул. 2012, Бюл. № 12.
45. Бутов, Г. М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с диметилтрисульфидом / Г. М. Бутов, О. М. Иванкина, В. М. Мохов, В. А. Иванов // Успехи современного естествознания: химические науки. – 2011. – № 9. – С. 97–99.
46. Бутов, Г. М. О взаимодействии [3.3.1]пропелланов с диарилдиселенидами / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Ю. П. Цапкова, Р. Л. Антипин, А. Ю. Гаврилова, Н. В. Зык // Журнал органической химии. – 2010. – Т. 46, № 6. – С. 928–929.
47. Патент РФ № 2333214, МПК C 07 F 11/00. Способ получения 1,3-ди(4-R-фенилселено)адамантианов / Бутов Г. М., Мохов В. М., Зефирин Н. С., Зык Н. В., Гаврилова А. Ю., Антипин Р. Л.; ВолгГТУ. Опул. 2008.
48. Морозов, И. С. Фармакология адамантианов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград: Волгоградская мед. академия, 2001. – 320 с.
49. Wiberg, K. B. Small-Ring Propellanes / K. B. Wiberg // Chem. Rev. – 1989. – V. 89, № 5. – P. 975–983.
50. Wiberg, K. B. Reactions of [1.1.1]Propellane / K. B. Wiberg, S. T. Waddell // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112, № 6. – P. 2194–2216.
51. Бутов, Г. М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с алифатическими аминами и амидами карбоновых кислот / Г. М. Бутов, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ : междуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 3). – С. 21–24.
52. Когай, Б. Е. Реакции 1,3-дегидроадамантиана ([3.3.1]-пропеллана) с С-Н- и N-Н- кислотами / Б. Е. Когай, В. А. Соколенко // Известия АН СССР. – Сер. Хим. – 1982. – № 1. – С. 222.
53. Когай, Б. Е. Реакции 1,3-дегидроадамантиана с электрофильными реагентами: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Б. Е. Когай. – Красноярск, 1983. – 16 с.
54. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 529 с.
55. Но, Б. И. Получение адамантилзамещенных лактамов аминокислот / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. Н. Вишневецкий // Журнал органической химии. – 2003. – Вып. 8. – С. 1264–1265.
56. Когай, Б. Е. Реакции [3.3.1]-пропеллана (1,3-дегидроадамантиана) с N-Н- и С-Н-кислотами / Б. Е. Когай, В. А. Соколенко // Химия органических полиэфиров: тез. докл. науч. конф. – Волгоград, 1981. – С. 73.
57. Мохов, В. М. Реакция 1,3-дегидроадамантиана с азолами / В. М. Мохов, Г. М. Бутов, Б. И. Но // Химия и технология каркасных соединений: тез. докл. IX Междунар. науч. конф., 5–7 июня 2001 г. / ВолгГТУ и др. – Волгоград, 2001. – С. 95–96.
58. Бутов, Г. М. Адамантилирование азолов 1,3-дегидроадамантианом. I. N-адамантилирование имидазолов 1,3-дегидроадамантианом / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, О. А. Панюшкина // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45, № 11. – С. 1736–1737.
59. Бутов, Г. М. Адамантилирование азолов 1,3-дегидроадамантианом. Селективное N-адамантилирование пиразолов / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Б. А. Лысых, Л. Д. Конюшкин, С. И. Фирганг // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 47, № 1. – С. 149–150.
60. Butov, G. M. The synthesis of adamantly containing azoles of series pyrazoles / G. M. Butov, V. A. Lysykh, L. D. Konnyushkin, S.I. Firgang // 3rd International Conference on Heterocyclic Chemistry (3rd ICHC). – Jaipur (Rajasthan, India), 2011. – P. POS-5.
61. Butov, G. M. Adamantilation of disubstituted 1H-pyrazoles by 1,3-dehydroadamantane / G. M. Butov, V. A. Lysykh // 3rd International Conference on Heterocyclic Chemistry (3rd ICHC). – Jaipur (Rajasthan, India), 2011. – P. POS-37.
62. Бутов, Г. М. Адамантилирование 1,2,4-триазолов / Г. М. Бутов, О. А. Панюшкина, Г. Ю. Паршин, В. М. Мохов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2010. – № 9. – С. 135.
63. Butov, G. M. Synthesis of heterocyclic compounds containing skeletal substituents on the basis of reactions with participation of strained and bridge [3.3.1] propellanes / G. M. Butov, V. M. Mokhov, K. R. Saad // 3rd International Conference on Heterocyclic Chemistry (3rd ICHC). – Jaipur (Rajasthan, India), 2011. – P. IL-52.
64. Но, Б. И. Реакции 1,3-дегидроадамантиана с гидразонами / Б. И. Но, Ю. Л. Зотов, Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, И. А. Хмелидзе, Г. В. Чичерина // Журнал общей химии. – 1996. – Т. 66, № 9. – С. 1582.
65. Но, Б. И. Реакции 1,3-дегидроадамантиана с эфирами 4-(адамантил-1-)-пирокатехинфосфористой кислоты / Б. И. Но, Ю. Л. Зотов, И. А. Хмелидзе // Журнал общей химии. – 1998. – Т. 68, № 3. – С. 520–521.
66. Хмелидзе, И. А. Синтез и применение N-адамантилированных гидразонов, фосфамидов и имидазов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / И. А. Хмелидзе. – Волгоград, 1997. – 24 с.
67. Бутов, Г. М. Новый способ получения адамантил-1-илазида / Г. М. Бутов, В. М. Мохов // Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений. ALICYCLE 2004: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. / Самарский гос. техн. ун-т и др. – Самара, 2004. – С. 81.
68. Но, Б. И. Гидросилилирование 1,3-дегидроадамантиана / Б. И. Но, В. В. Сон, Т. В. Белякова и др. // Журнал общей химии. – 1982. – Т. 52, № 9. – С. 2138–2139.
69. Но, Б. И. Синтез адамантил-1-илалкил(арил)хлорсиланов и получение на их основе кремнийорганических пероксидов / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, О. Г. Солломон // Журнал общей химии. – 1998. – Т. 68, № 8. – С. 1288–1290.
70. Андрианов, К. А. Гидридное присоединение органо-гидросилоксанов к соединениям с кратной связью углерод-углерод / К. А. Андрианов, И. Соучек, Л. М. Хананашвили // Успехи химии. – 1979. – Т. 48, № 7. – С. 1233–1255.
71. Мохов, В. М. Процессы адамантилирования про-тоноподвижных соединений: автореф. дис. ... канд. хим. наук / В. М. Мохов. – Волгоград, 1998. – 23 с.

72. Pae, D. H. Diadamantylsilylene and Its Stereochemistry of Addition / D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113, № 4. – P. 1281–1288.

73. Петрунева, Р. М. Реакции 1,3-дегидроадамантиана с фосфорорганическими соединениями: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Р. М. Петрунева. – Волгоград, 1990. – 22 с.

74. Но, Б. И. О взаимодействии 1,3-дегидроадамантиана с диалкилфосфитами / Б. И. Но, Ю. Л. Зотов, Р. М. Петрунева // Журнал общей химии. – 1990. – Т. 60, № 10. – С. 2393–2394.

75. Рахмангулова, Н. И. Эфиры адамантилфосфоной кислоты и ди(β-метакрил-оксиэтил)адамантилфосфонат / Н. И. Рахмангулова, А. Н. Смирнов, А. П. Хардин, Э. Н. Полянский // Функциональные химические соединения и полимеры: сб. науч. тр. – Волгоград, 1975. – С. 99–109.

76. Сон, В. В. Фосфорилирование 1,3-дегидроадамантиана / В. В. Сон // Журнал общей химии. – 1992. – Т. 62. – Вып. 3. – С. 906.

77. Петров, К. А. Фосфорилирование 1,3-дегидроадамантиана / К. А. Петров, В. Н. Репин, В. Д. Сорокин // Журнал общей химии. – 1992. – Т. 62, № 2. – С. 303–305.

78. Петров, К. А. Расщепление трехчленного цикла серо- и азотсодержащими электрофильными реагентами / К. А. Петров, В. Н. Репин, В. Д. Сорокин // Журнал органической химии. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 773–778.

79. Соколенко, В. А. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с бензолсульфохлоридом / В. А. Соколенко, Л. Н. Кишкань, Б. Е. Когай // Журнал органической химии. – 1976. – Т. 12, № 4. – С. 906.

80. Когай, Б. Е. Сопряженная реакция 1,3-дегидроадамантиана с бензилсульфонилхлоридом и тетрагидрофураном / Б. Е. Когай, В. А. Соколенко // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1986. – № 6. – С. 1455–1456.

81. Kogay, B. E. Reactions of 1,3-dehydroadamantane (3.3.1.- propellane system) with CH- and NH-acids / B. E. Kogay, W. A. Sokolenko // Tetrahedron Letters. – 1983. – V. 24, № 6. – P. 613–616.

V. M. Mokhov, G. M. Butov**, B. A. Lysykh***

1,3-DEHYDROADAMANTANE, AS A SYNTHONE FOR NEW CARBON-HETEROATOM BOND FOUNDATION (A REVIEW)

**Volgograd State Technical University*

***Volzhsky Polytechnical Institute (filial) VSTU*

Abstract. The review presented is dedicated to the investigations of 1,3-dehydroadamantane reactions with different substances, leading to foundation of adamantane-containing products with new carbon-element bond. The reaction reviewed may be used as methods for obtaining of number oxygen-, sulphur-, nitrogen-, silicon- and phosphorus-containing adamantane derivatives, a lot of which can found their use in pharmacologic or polymer chemistry.

Keywords: propellanes, 1,3-dehydroadamantane, adamantane, amines, esters, thioethers, peroxides, selenides.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.471; 543.51

И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Н. Н. Мамутова, Е. Н. Савельев, Е. А. Потаенкова
**ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ
 АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИКИСЛОТ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Исследованы особенности хромато-масс-спектрометрического распада адамантансодержащих гидроксикислот. Найдены оптимальные условия газохроматографического разделения и детектирования для идентификации как индивидуальных соединений, так и их смесей без предварительной подготовки образца.

Ключевые слова: адамантан, 3-гидроксиадамантан-1-карбоновая кислота, 3-гидрокси-5-метил-адамантан-1-карбоновая кислота, 3-этил-5-гидроксиадамантан-1- карбоновая кислота, 3-(3-гидрокси-1-адамантил) пропионовая кислота, (3-гидрокси-5,7-диметил-1-адамантил) уксусная кислота.

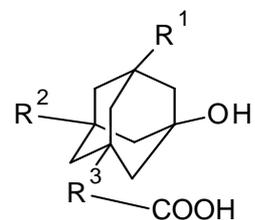
Гидроксикислоты адамантана находят применение в качестве полупродуктов для синтеза как биологически активных соединений [1, 2, 3], так и мономеров для полимеров, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками [4, 5]. Высокая чистота этих соединений является важнейшим условием их практического применения, которое может быть обеспечено использованием индивидуальных методик хромато-масс-спектрометрического анализа.

Ранее был описан синтез гидроксикислот адамантана окислением алкиладамантанкарбоновых кислот в смеси серной и азотной кислоты в присутствии уксусной кислоты [6]. Для ГЖХ-анализа полученных соединений были синтезированы эфиры соответствующих оксикислот. Однако при высокой лабильности гидроксильной группы получить эфиры взаимодействием тионилхлорида с гидроксикислотой оказалось невозможным. В связи с этим были получены метоксиметилловые эфиры соответствующих кислот при их взаимодействии с четырехкратным избытком диазометана. По данным ГЖХ, содержание основного вещества варьировалось в интервале 95–97,5 % [6]. Поскольку ГЖХ-анализ синтезированных гидроксикислот в виде метиловых эфиров сопряжен с определенными трудностями, а именно: необходимо синтезировать диазометан, провести процесс метилирования, то важным этапом в процессе идентификации получаемых соединений является выбор условий газохроматографического

анализа без предварительной дополнительной подготовки образца. Поэтому синтез и идентификация полученных гидроксикислот представляется актуальной задачей.

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение закономерностей хромато-масс-спектрометрического распада синтезированных гидроксикислот адамантана и нахождение оптимальных условий газохроматографического определения данных соединений с использованием масс-селективного детектирования с получением масс-хроматограмм по полному ионному току, которые бы позволили идентифицировать как индивидуальные соединения, так и их смеси без предварительной подготовки образца.

Строение изученных соединений можно представить общей формулой:



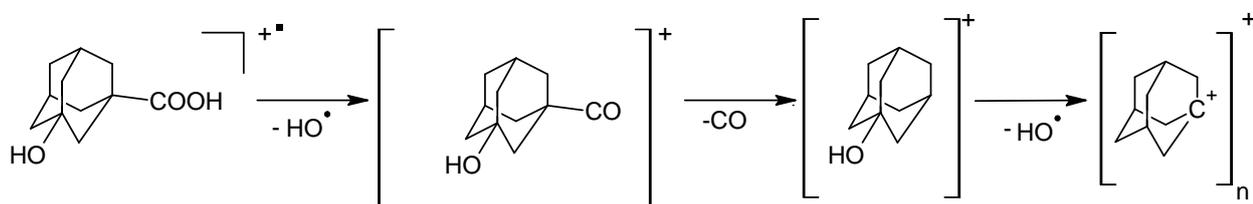
где 1: $R^1=H$, $R^2=H$, R^3 – одинарная связь;
 2: $R^1=H$, $R^2=H$; $R^3=CH_2$;
 3: $R^1=H$, $R^2=CH_3$, R^3 – одинарная связь;
 4: $R^1=C_2H_5$, $R^2=H$, R^3 – одинарная связь;
 5: $R^1=CH_3$, $R^2=CH_3$, $R^3=CH_2$;
 6: $R^1=H$, $R^2=H$, $R^3=C_2H_4$.

Представлялось важным проследить фрагментацию различных структур гидроксикислот под действием электронного удара и сравнить полученные данные с масс-спектрами известных замещенных ароматических гидроксикислот и гидроксикислот с углеводородными радикалами. Анализ масс-спектров показал наличие пика молекулярного иона (M)⁺ для всех адамантансодержащих гидроксикислот, что также характерно для гидроксикислот ароматического ряда, в отличие от гидроксикислот алканов. Самым интенсивным пиком в масс-спектрах изученных

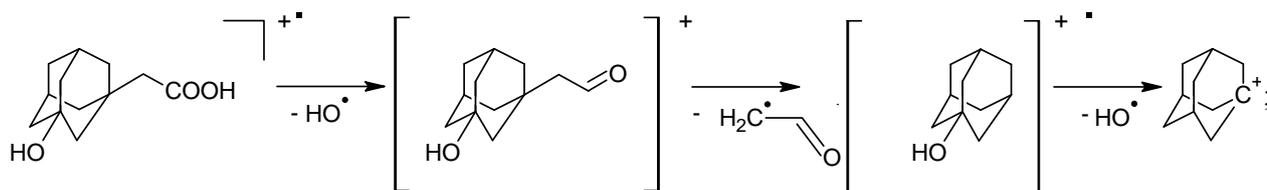
соединений является пик (M-OH)⁺, что характерно для отрыва легко отщепляемого фрагмента. Последующая фрагментация осуществляется по энергетически наиболее благоприятному пути [7]. Фрагменты, обладающие высокой устойчивостью, проявляются в масс-спектрах пиками с большей интенсивностью. Последующая фрагментация карбонильной группы приводит к появлению пика, соответствующего (M-COOH)⁺.

Анализ полученных масс-спектров позволяет предположить следующую схему фрагментации:

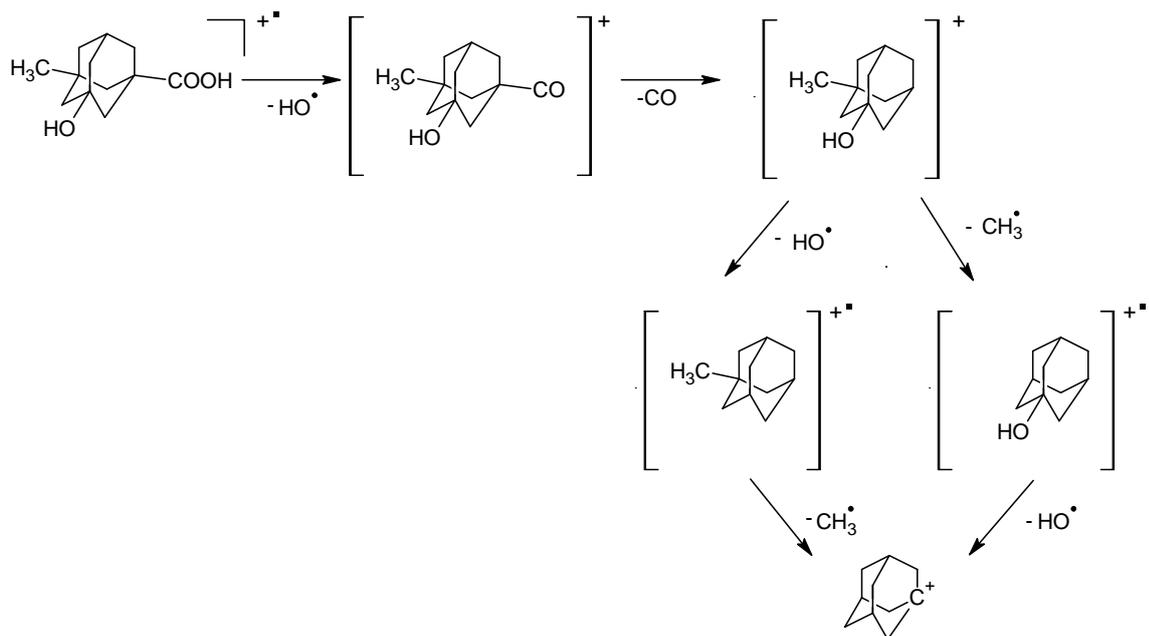
для соединения 1:



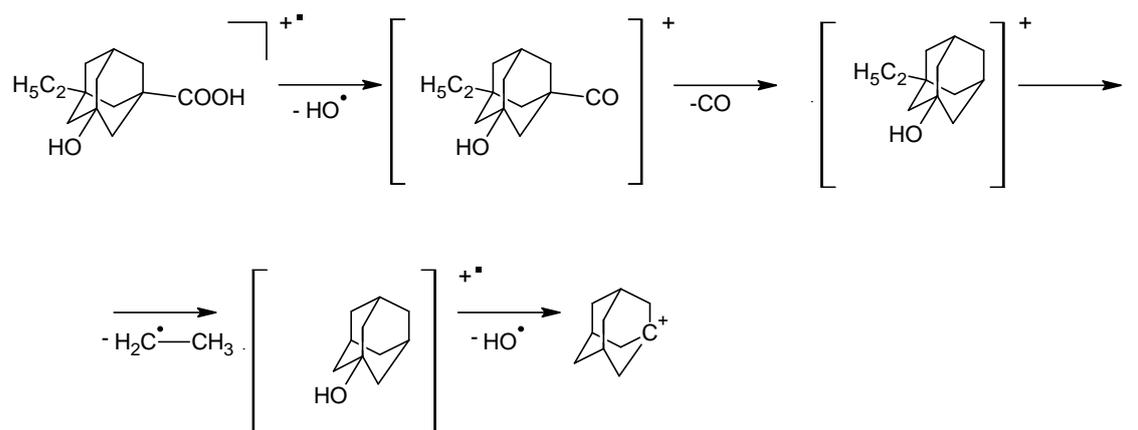
для соединения 2:



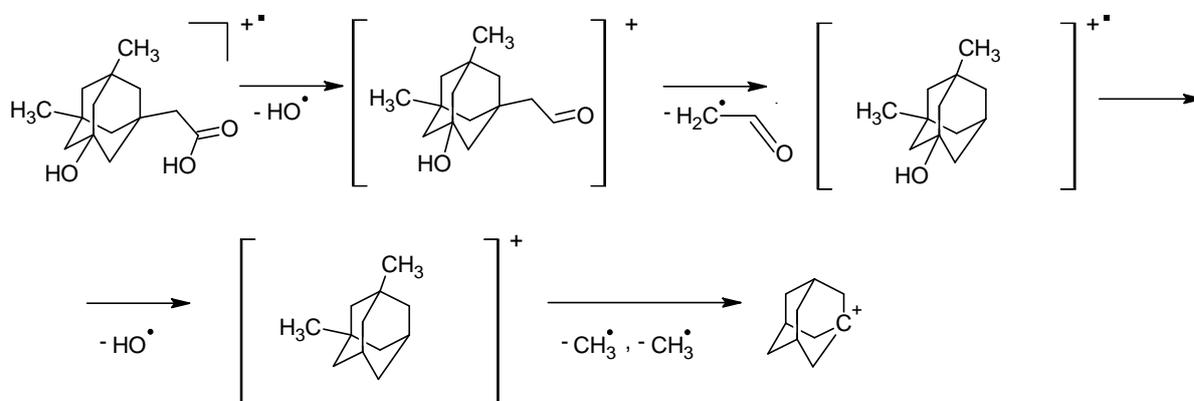
для соединения 3:



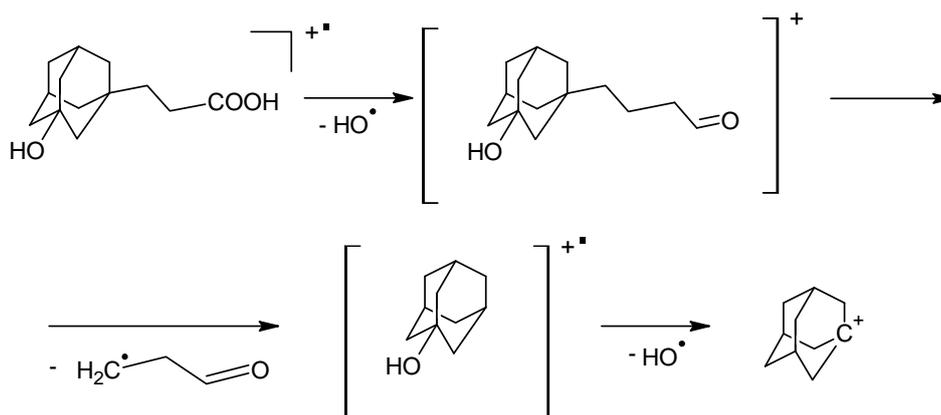
для соединения 4:



для соединения 5:



для соединения 6:



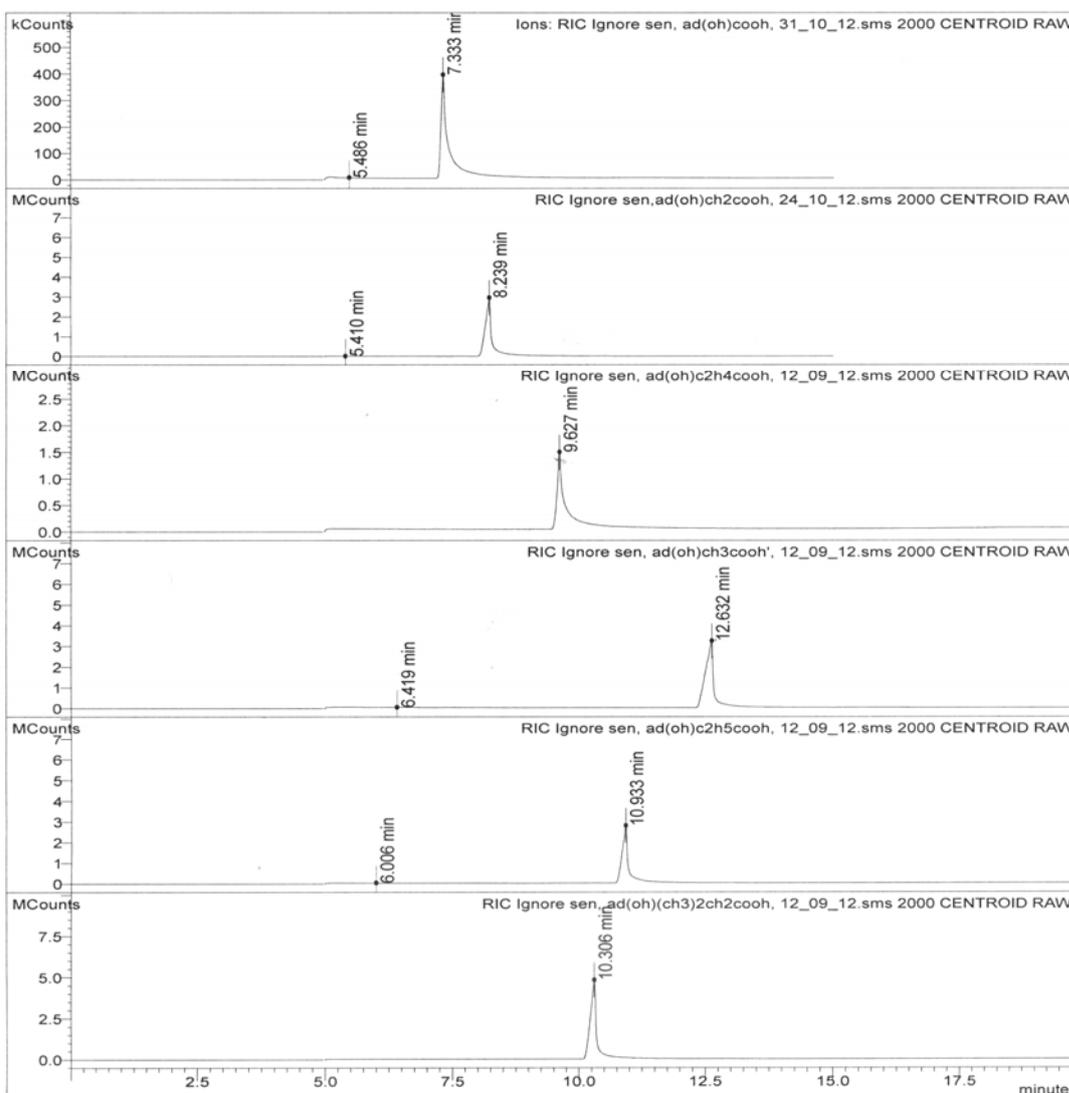
В случае соединений 1 и 2 фрагментация первоначально протекает с отщеплением гидроксила карбоксильной группы. В дальнейшем происходит последовательное отщепление фрагмента CH_2CO и гидроксильной группы в седьмом положении кольца адамантана. Как видно из представленных схем, в случае соеди-

нения 3, в котором присутствует электронодонорная метильная группа, приводящая к дополнительной стабилизации образующихся радикалов, распад протекает по двум механизмам: как с элиминированием метильной группы, так и с отщеплением гидроксигруппы. Наличие в структуре гидроксикислоты электронодонор-

ной этильной группы (соединение 4) приводит к дополнительной стабилизации получающегося ион-радикала и поэтому фрагментация протекает с первоначальным образованием более стабильного адамантанового катиона. В дальнейшем распад протекает с элиминированием этильной группы с образованием адамантилкатион радикала. В случае соединения 5, в котором присутствует две электродонорные метильные группы, фрагментация первоначально протекает с отщеплением гидроксила карбоксильной группы. В дальнейшем происходит последовательное отщепление фрагмента CH_2CO и гидроксильной группы в седьмом положении кольца адамантана. В случае, когда карбонильная группа и конформационно жесткий высоко-

донорный фрагмент адамантана разделены между собой этиленовым мостиком (соединение 6), наблюдается фрагментация с отщеплением фрагмента пропионовой кислоты и образованием наиболее стабильного гидрокси-адамантилкатиона, что подтверждается высокой интенсивностью образуемого сигнала (49 %).

В процессе хромато-масс-спектроскопических исследований была также показана возможность идентификации адамантансодержащих гидроксикислот по времени их удерживания. На рисунке приведены хроматограммы исследованных гидроксикислот, из которых видно, что в зависимости от строения гидроксикислот значительно меняется время их удерживания.



Хроматограммы гидроксикислот адамантана (соединения 1–6)

Таким образом, в результате проведенных хромато-масс-спектрометрических исследова-

ний по анализу адамантансодержащих гидроксикислот найдены оптимальные условия газо-

хроматографического разделения и детектирования для идентификации как индивидуальных соединений, так и их смесей без предварительной подготовки образца. Показано, что масс-спектры ди-, три- и тетразамещенных адамантансодержащих гидроксикарбоновых кислот адамантана содержат пик молекулярного иона, а наиболее интенсивные пики отвечают фрагментации молекул с образованием ионов $(M-OH)^+$ и $(M-COOH)^+$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводился на приборе «GC/MSW Saturn 2100T» с кварцевой капиллярной колонкой «VF-5ms 30Mx0.25MM ID DF=0.25», газ-носитель гелий (1,2 см³/мин.); инжектор с делителем потока 1:10 (температура – 280 °С) при программировании температуры капиллярной колонки: начальная температура – 100 °С, время изотермы – 0 мин.; конечная температура – 280 °С, время изотермы – 2,0 мин.; скорость подъема температуры – 10,0 °С/мин.; общая продолжительность анализа – 20,0 мин. Детектор масс-спектрометра типа «ионная ловушка» с ионизацией ЭУ, при энергии электронов 70 эВ в режиме сканирования полного масс-спектра. Сканирование масс от 40 до 450 m/z со скоростью 1 масс-спектр в секунду.

Масс-спектры, m/e ($I_{отн}$):

соединение 1 (**3-гидрокси-1-адамантилкарбоновая кислота**): 196 (M^+ ; 9%), 180 (12%), 179 (100%), 178 (20%); 151 (22%); 150 (10%); 107 (11%), 95 (7%); 93 (5%).

соединение 2 (**(3-гидрокси-1-адамантил)уксусная кислота**): 210 (M^+ ; 15%), 194 (12%), 193 (100%), 151 (3%); 150 (3%); 107 (22%).

соединение 3 (**3-гидрокси-5-метил-1-адамантилкарбоновая кислота**): 210 (M^+ ; 10%), 194 (12%), 193 (100%), 166 (10%); 165 (53%); 164 (9%); 152 (5%), 122 (10%); 109 (35%); 108 (12%); 107 (26%), 105 (7%); 91 (5%).

соединение 4 (**3-этил-5-гидрокси-1-адамантилкарбоновая кислота**): 224 (M^+ ; 9%), 208

(13%), 207 (100%), 206 (12%); 180 (7%); 179 (33%); 177 (10%), 149 (9%); 136 (5%); 123 (9%); 122 (5%), 121 (10%); 107 (12%).

соединение 5 (**3-гидрокси-5,7-диметил-1-адамантил)уксусная кислота**): 238 (M^+ ; 13%), 223 (6%), 222 (16%), 221 (100%); 220 (9%); 205 (14%); 180 (18%), 179 (76%); 177 (11%); 123 (42%); 122 (27%), 121 (77%); 119 (18%); 105 (10%); 91 (8%); 77 (8%); 43 (12%), 42 (8%); 41 (11%).

соединение 6 (**3-(3-гидрокси-1-адамантил)пропионовая кислота**): 224 (M^+ ; 23%), 208 (14%), 207 (100%); 206 (18%); 151 (49%); 150 (18%), 149 (70%); 133 (10%); 122 (6%), 121 (24%); 107 (21%); 105 (8%); 95 (15%); 93 (14%); 91 (11%); 45 (10%), 41 (9%).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Багрий, Е. И. Адамантаны: получение, свойства, применение / Е. И. Багрий. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
2. Морозов И. С. Фармакология адамантанов: монография / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеев. – Волгоград: Волгоградская медицинская академия, 2001. – 320 с.
3. Попов, Ю. В. Синтез аминокетонов и гидроксикетонов ряда адамантана / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, В. А. Толкачева, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 69–71.
4. Новаков, И. А. Высокмолекулярные соединения на основе полиэдранных углеводов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон. – Волгоград: ВолгГТУ, 2001. – 129 с.
5. Новаков, И. А. Синтез и исследование свойств новых полиимидов на основе диангирида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенила и диаминов ряда адамантана / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова, А. А. Бакшаева // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 3). – С. 92–97.
6. Новаков, И. А. Синтез гидроксикислот адамантана / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Е. Н. Савельев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 40.
7. Giasuddin Ahmed, M. Mass spectral fragmentation of substituted adamantane-2,4-diones / M. Giasuddin Ahmed, Syed M Iqbal Moeiz, S Asghari Ahmed, Abul Hussam // Indian Journal of Chemistry. – 2006. – Vol. 45B. – P. 1234–1241.

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

SPECIAL ASPECTS OF CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF ADAMANTANE HYDROXY ACIDS

Volgograd State Technical University

Abstract. Some special aspects of chromatography-mass spectrometry fragmentation of adamantane hydroxy acids were studied. The optimal conditions for chromatographic separation and detection for identification of both individual compounds, and mixtures thereof, without prior sample preparation were found.

Keywords: adamantane, 3-hydroxyadamantane-1-carboxylic acid, 3-hydroxy-5-methyladamantane-1-carboxylic acid, 3-ethyl-5-hydroxyadamantane-1-carboxylic acid, 3-(3-hydroxy-1-adamantyl)propanoic acid, (3-hydroxy-5,7-dimethyl-1-adamantyl)acetic acid.

УДК 547.514.721+547.571'583.4

И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Т. А. Махаева, А. А. Бакшаева, Е. В. Сорокина
**НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *n*- И *m*-НИТРОКОРИЧНЫХ АЛЬДЕГИДОВ
С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Исследована некаталитическая реакция циклоприсоединения *n*- и *m*-нитрокоричных альдегидов к циклопентадиену. Показано, что в отсутствие катализатора высокая конверсия *n*- и *m*-нитрокоричных альдегидов достигается только при использовании 16÷20-кратного избытка циклопентадиена.

Ключевые слова: реакция Дильса-Альдера, циклопентадиен, тонкослойная хроматография.

Бициклические несимметричные диамины, имеющие в структуре алифатическую и ароматическую NH₂-группы, являются перспективными мономерами для синтеза новых полиимидов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. В частности, ранее были получены (со)полиимиды с повышенной гидролитической устойчивостью на основе ряда адамантан- и бициклопентадиенсодержащих диаминов [1-4]. Причем, с увеличением длины алифатической цепочки, разделяющей аминогруппу и каркасный фрагмент, наблюдалось последовательное улучшение физико-механических свойств и повышение гидролитической устойчивости получаемых полимеров.

Дальнейшую модификацию структуры бициклических диаминов, на взгляд авторов, целесообразно проводить путем введения гибких этиленовых и пропиленовых мостиков между бициклическим каркасом и NH₂-группой. Это должно способствовать повышению молекулярной массы, а, следовательно, и физико-механических свойств получаемых полимеров. Помимо этого, наличие гибких алифатических мостиков увеличивает подвижность гидрофобного бициклического фрагмента, что обеспечивает возможность эффективного экранирования карбонильных группировок имидных циклов, что в свою очередь должно привести к повышению гидролитической устойчивости получаемых полиимидов.

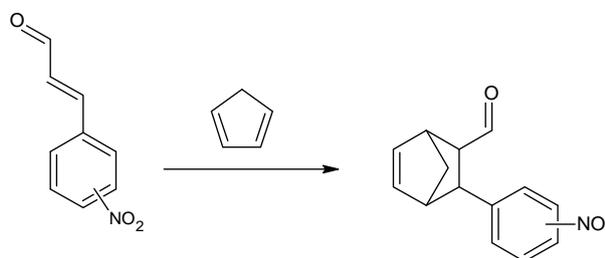
Алициклические соединения, содержащие различные функциональные группы, могут быть получены двумя основными способами: реакцией Дильса-Альдера или модификацией алициклического соединения.

Реакция Дильса-Альдера является стандартным методом получения замещенных бицикло[2.2.1] - и [2.2.2]алканов. В то же время выбор такого способа для получения гомологических рядов бициклических соединений, значительно усложняет схему их синтеза, так как для получения каждого члена ряда требуется определенный диен или диенофил.

Альтернативным методом является химическая модификация веществ, содержащих в своей структуре бициклический фрагмент.

Проведение химических реакций по кратным связям и функциональным группам, которые входят в структуру доступных бициклических соединений, открывает широкие возможности для синтеза веществ различного строения. Огромный интерес в этом плане представляет модификация бициклических карбонильных соединений путем конденсаций с С-Н кислотами, приводящих к образованию соединений, в состав которых входят аминогруппы либо функциональные группы, которые могут быть в них превращены.

По мнению авторов, одними из наиболее перспективных исходных соединений являются бициклические альдегиды, получаемые взаимодействием коричных альдегидов с циклопентадиеном:



Преимуществами получаемых бициклических альдегидов является возможность синтеза на их основе гомологического ряда как новых, так и ранее полученных бициклических диаминов с использованием доступных реагентов.

* Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ НШ-4761.2012.3.

Работа выполнена при поддержке гранта в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (соглашение № 14.В37.21.0826 от 31 августа 2012 г.)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Varian Mercury-300 ВВ», (300,73 МГц) в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ГМДС.

Тонкослойную хроматографию выполняли на пластинках «Silufol» и проявляли УФ-светом. Количественный анализ проводили методом калибровочного графика, используя зависимость площади пятна от концентрации исходных соединений. Объем пробы – 1 мкл. Концентрация стандартных растворов 0,02–0,2 моль/л.

Исходные *n*- и *m*-нитрокоричные альдегиды получали взаимодействием *n*- и *m*-нитробензальдегидов с ацетальдегидом в условиях щелочного катализа [5]. Структура *n*- и *m*-нитрокоричных альдегидов подтверждена методом ЯМР 1H -спектроскопии.

n- Нитрокоричный альдегид: 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д. 6,76 (дд, $J=16,24, 7,27$ Гц, $1H C^2$ (винил.)), 7,50 (д, $J=16,24$ Гц, $1H C^3$ (винил.)), 7,59–7,86 (м, $2H C^{2,6}$ (аром.)), 8,12–8,35 (м, $2H C^{3,5}$ (аром.)), 9,73 (д, $J=7,27$ Гц, $1H C$ (карбонил. гр.)).

m-Нитрокоричный альдегид: 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д. 6,76 (дд, $J=16,03, 7,48$ Гц, $1H C^2$ (винил.)), 7,49 (д, $J=16,24$ Гц, $1H C^3$ (винил.)), 7,59 (т, $J=8,12$ Гц, $1H C^5$ (аром.)), 7,84 (д, $J=7,69$ Гц, $1H C^6$ (аром.)), 8,23 (д, $J=8,12$ Гц, $1H C^4$ (аром.)), 8,36 (с, $1H C^2$ (аром.)), 9,72 (д, $J=7,27$ Гц, $1H C$ (карбонильн. гр.)).

Значения констант спин-спинового взаимодействия для протонов двойной связи, равные 16,03–16,24 Гц, свидетельствуют о транс-конфигурации *m*-нитрокоричного и *n*-нитрокоричного альдегидов.

Синтез 3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида

В колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником, последовательно загружают 2,23 г (0,0125 моль) *n*-нитрокоричного альдегида, 40 мл метилхлорида и 16 мл (0,25 моль) циклопентадиена. Реакционную массу кипятят в течение 25 часов. Затем упаривают растворитель и избыток циклопентадиена, сначала при атмосферном давлении, затем в вакууме масляного насоса. В остатке получают 3,00 г технического 3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида в виде желто-оранжевого масла.

Контроль по ТСХ: силикагель, $CHCl_3$; R_f (3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида) 0,26; R_f *n*-нитрокоричного альдегида – 0,12.

Структура 3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида подтверждена ЯМР 1H -спектроскопией. Спектр соответствует литературным данным [6].

Синтез 3-(3-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида

Синтез 3-(3-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида проводили аналогично синтезу 3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида. R_f (3-(3-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида) 0,25; R_f *m*-нитрокоричного альдегида – 0,11.

Результаты и их обсуждение

Известно, что производные коричневого альдегида обладают достаточно низкой реакционной способностью в реакции Дильса-Альдера с циклопентадиеном [7].

В качестве катализаторов в реакции Дильса-Альдера широко используются фенолы, сульфиды тяжелых металлов, кислоты Льюиса и др. [7, 8]. Современным направлением в катализе реакции Дильса-Альдера является использование новых органических энантиоселективных катализаторов асимметрического синтеза, например, производных камфорсульфоновой кислоты при взаимодействии циклопентадиена с непредельными альдегидами и кетонами [6, 9]. В то же время такие катализаторы обладают рядом недостатков, в частности, многостадийностью схем синтеза и значительным расходом катализатора в ходе реакции, что затрудняет выделение и очистку целевых продуктов. Все это существенно ограничивает их практическое применение.

В результате предварительных экспериментов было установлено, что использование в качестве катализаторов реакции Дильса-Альдера между циклопентадиеном и нитрокоричными альдегидами кислот Льюиса не приводит к положительным результатам. В ходе реакции наблюдалось значительное осмоление реакционной массы. В связи с этим авторами была изучена возможность проведения данной реакции без катализатора.

Природа растворителя, как правило, незначительно влияет на выход аддукта в реакции Дильса-Альдера. Тем не менее проведение реакции Дильса-Альдера в высококипящих растворителях иногда приводит к снижению выхода соответствующих аддуктов за счет уменьшения константы равновесия реакции, а также протекания различных побочных процессов, особенно в случае использования термолабиль-

ных исходных соединений. Поэтому для проведения диенового синтеза нитрокоричных альдегидов с циклопентадиеном в качестве растворителя использовали метиленхлорид в связи с его сравнительно низкой температурой кипения и хорошей растворимостью в нем исходных альдегидов.

Реакция Дильса-Альдера является равновесной. Одним из способов смещения равновесия в таких реакциях является использование значительного избытка одного из реагентов. Кроме этого, широко известна способность циклопентадиена легко димеризоваться при комнатной температуре в течение непродолжительного времени. В связи с этим авторами было исследовано влияние избытка циклопентадиена и способа введения реагентов на степень превращения исходных нитрокоричных альдегидов.

Степень превращения исходных соединений оценивали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Применение газовой или жидкофазной хроматографии для изучения данной реакции неприемлемо по причине использования высоких температур в процессе хроматографирования. В то же время ТСХ отличается простотой, экспрессностью, высокой эффективностью разделения и позволяет проводить анализ при комнатной температуре.

В условиях большого избытка циклопентадиена изучаемую реакцию можно отнести к псевдомолекулярной. Для оценки адекватности используемого метода исследования было проведено графическое определение порядка реакции. Начальные участки кинетических кривых хорошо линейризуются в координатах $\ln C - \tau$ (коэффициент корреляции $R^2 = 0,97-0,98$).

Результаты исследований зависимости степени превращения *n*- и *m*-нитрокоричных альдегидов от избытка циклопентадиена при 20 °С представлены на рис. 1.

Анализ полученных данных показывает, что степень превращения исходных соединений выше 85 % достигается только при 16 ÷ 20-кратном избытке циклопентадиена, причем в случае *m*-нитрокоричного альдегида степень превращения несколько ниже по сравнению с *n*-производным.

Проведение данной реакции при кипении реакционной массы ($t \approx 40$ °С) позволяет повысить степень превращения исходных соединений до 93–96 % и сократить время достижения приемлемой конверсии до 20–25 часов вместо 200 часов при комнатной температуре.

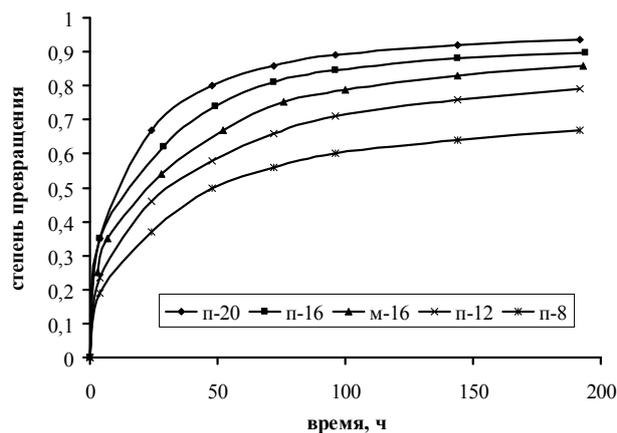


Рис. 1. Зависимость степени превращения *n*- и *m*-нитрокоричных альдегидов от избытка циклопентадиена при 20 °С

Изучение влияния способа введения реагентов на степень превращения исходных нитрокоричных альдегидов проводили на примере *n*-нитрокоричного альдегида при температуре кипения реакционной массы и 16-кратном избытке циклопентадиена (рис. 2). При этом в первом случае введение циклопентадиена осуществляли однократно, а в другом параллельном синтезе свежеперегранный циклопентадиен добавляли в четыре равные порции через каждые 5 часов кипячения.

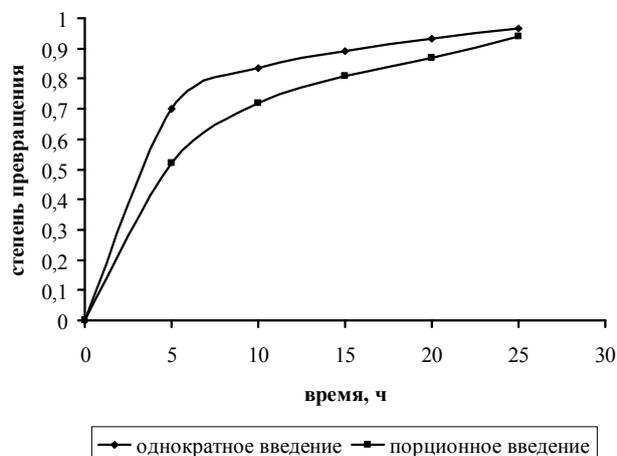


Рис. 2. Зависимость степени превращения исходного *n*-нитрокоричного альдегида от способа ввода циклопентадиена при 40 °С

В ходе исследований было установлено, что конечная степень превращения реагентов не зависит от способа ввода циклопентадиена (однократное или порционное введение). Это свидетельствует о незначительном влиянии димеризации циклопентадиена на изучаемую реакцию.

Таким образом, в ходе проведенных исследований подобраны условия, позволяющие

проводить реакцию циклопентадиена с *n*- и *m*-нитрокоричными альдегидами с высоким выходом без катализатора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Новаков, И. А.* Полимеры на основе производных адамантана: синтез, свойства, направления практического использования / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон // Высокомолек. соед. Сер. С. (обзор). – 2005. – Т. 47. – № 7. – С. 1302–1331.
2. *Новаков, И. А.* Синтез и исследование свойств новых полиимидов на основе диангирида 3,4,3',4'-тетракарбоксифенила и диаминов ряда адамантана / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова, А. А. Бакшаева // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 3). – С. 92–97.
3. *Новаков, И. А.* Синтез и исследование свойств новых (со)полиимидов на основе диангирида 3,4,3',4'-тетракарбоксифенилоксида и бициклических диаминов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 5). – С. 158–160.
4. *Новаков, И. А.* Растворимые полиимиды и сополиимиды с повышенной гидролитической устойчивостью на основе [(2-амино-) и (2-аминометил-)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова // Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б. – 2010. – Т. 52. – № 10. – С. 1861–1865.
5. *Nishimura, Y.* Antituberculous Compounds. I. Synthesis of *p*-Acetamidocinnamaldehyde Thiosemicarbazone / Y. Nishimura // J. Org. Chem. – 1952. – Vol. 25. – P. 54–56.
6. *Hao He.* Camphor Sulfonyl Hydrazines (CaSH) as Organocatalysts in Enantioselective Diels-Alder Reactions / Hao He [и др.] // Org. Lett. – 2008. – Vol. 10. – P. 2421–2424.
7. *Ross Kelly, T.* New Lewis acid catalysts for the Diels-Alder reaction / T. Ross Kelly, Sanat K. Maity, Premji Meghani, Nizal S. Chandrakumar // Tetrahedron Letters. – 1989. – V. 30. – P. 1357–1360.
8. *Вассерман, А.* Реакция Дильса–Альдера / А. Вассерман. – М.: Мир, 1968. – 133 с.
9. *Langlois, Y.* Camphor-derived sulfonylhydrazines: catalysts for Diels–Alder cycloadditions / Y. Langlois [и др.] // Tetrahedron Letters. – 2008. – Vol. 49. – P. 5576–5579.

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, R. V. Brunilin, T. A. Makhaeva, A. A. Bakshaeva, E. V. Sorokina

NON-CATALYTIC INTERACTION BETWEEN *p*- AND *m*-NITROCINNAMALDEHYDES AND CYCLOPENTADIENE

Volgograd State Technical University

Abstract. Non-catalytic reaction of cycloaddition between *p*- and *m*-nitrocinnamaldehydes and cyclopentadiene was investigated. It is shown that in the lack of a catalyst the high conversion of *p*- and *m*-nitrocinnamaldehydes is achieved only with 16÷20-fold excess of cyclopentadiene.

Keywords: Diels-Alder reaction, cyclopentadiene, thin-layer chromatography.

УДК 547.16:678.074.6

А. И. Рахимов, Л. А. Бутковская

ВЛИЯНИЕ 1,1,3-ТРИГИДРОПЕРФТОРПРОПИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА СВОЙСТВА ДИАЛКИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Показано, что введение 1,1,3-тригидроперфторпропильной группы в диалкилпероксидикарбонат уменьшает скорость мономолекулярного разложения пероксида, приводит к генерированию тетрафторпропоксирадикалов, влияющих на снижение дефектных структур в поливинилхлориде, получаемым суспензионной полимеризацией, инициированной ди(1,1,3-тригидроперфторпропил)пероксидикарбонатом.

Ключевые слова: 1,1,3-тригидроперфторпропанол, фосген, 1,1,3-тригидроперфторпропилхлорформиат, ди(1,1,3-тригидроперфторпропил) пероксидикарбонат, 1,1,3-тригидроперфторпропилоксирадикал, поливинилхлорид.

Полифторсодержащие диалкилпероксидикарбонаты общей формулы $[R_FCH_2O(O)O]_2$ получены из полифторированных спиртов-теломеров в две стадии: первая стадия фосгенирование спирта, вторая стадия – стадия взаимодействия полифторалкилхлорформиата с пероксидом

водорода [1–3]. В данной работе изучено влияние атомов фтора (на примере тетрафторпропильной группы) в диалкилпероксидикарбонате на процесс генерирования полифторалкоксирадикалов и на способность пероксида инициировать полимеризацию винилхлорида.

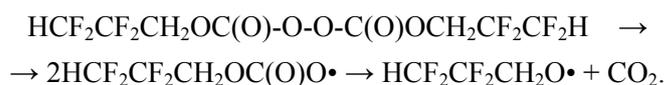
Введение атомов фтора в диалкилпероксидкарбонат (сравнение с ди(этоксипероксидкарбонатом [C₂H₅OCH₂CH₂C(O)O]₂ (I)) прежде всего снижает скорость мономолекулярного разложения ди(полифторалкил)пероксидкарбоната [HCF₂CF₂CH₂OC(O)O]₂ (II) при малых концентрациях пероксида 2·4·10⁻² моль/л в бензоле (табл. 1).

Таблица 1

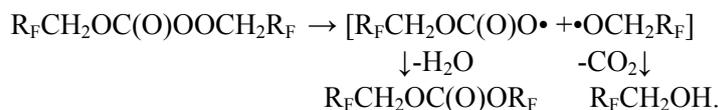
Кинетические параметры мономолекулярного разложения диалкилпероксидкарбоната (I) и ди(1,1,3-тригидроперфторпропил)пероксидкарбоната (II) в бензоле

Диалкилпероксидкарбонат	Температура, °С	k·10 ⁻⁴ , с ⁻¹	τ _{1/2} , мин.
I	50	0,50±0,04	234
	60	1,70±0,02	66
	70	5,80±0,02	20
II	50	0,35 ±0,04	320
	60	1,20±0,02	100
	70	3,30±0,02	32

Константы скорости мономолекулярного разложения пероксидов I и II определяются электронодонорным или электроноакцепторным влиянием заместителей на электронную плотность пероксидкарбонатной группы. Введение тетрафторпропильной группы за счет электроноакцепторного влияния этой группы снижает электронную плотность на атомах кислорода пероксидной группы, что уменьшает взаимное отталкивание одноименно заряженных атомов кислорода в пероксидной группе, стабилизируя молекулу пероксидкарбоната:



Образующиеся тетрафторкарбонатные радикалы практически количественно распадаются с выделением CO₂ и генерированием тетрафторпропоксирадикалов, которые отрывают водород от этилбензола с образованием 1,1,3-тригидроперфторпропанола (получено 1,27 моля на моль исходного пероксида). Следует отметить, что количество 1,58 моль CO₂ на 1 моль пероксидкарбоната можно объяснить наличи-



Пероксикарбонат II, генерируя электрофильные тетрафторпропоксирадикалы может исполь-

константа скорости мономолекулярного распада полифторированного пероксида II уменьшается по сравнению с нефторированным пероксидом I более чем в 1,7 раза, а период полураспада уменьшается более чем в 1,8 раза в интервале температур 50–70 °С.

Иницирующая активность пероксидов в процессе полимеризации мономеров определяется не только скоростью мономолекулярного разложения, но также реакционной способностью образующихся при термоллизе пероксида свободных радикалов. Природа генерируемых из пероксидкарбоната II радикалов авторами изучалась по составу продуктов термоллиза в этилбензоле при 70 °С. Состав продуктов термоллиза, определенного хроматографическим методом, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состав продуктов термического разложения пероксидкарбоната II в этилбензоле при 70 °С

Продукты термоллиза	Количество продуктов термоллиза в молях на моль пероксидкарбонатов
Углекислый газ	1,58
1,1,3-тригидроперфторпропанол	1,27
Карбонаты	0,28
Формальдегид	Следы

Как видно из таблицы, основным направлением термоллиза пероксидкарбоната II является разрыв O-O связи и β-распад карбонатных радикалов с образованием тетрафторпропоксирадикалов с выделением диоксида углерода:

ем побочного внутриклеточного процесса распада пероксикарбонатных радикалов [5]:



Это подтверждается тем, что недостающее количество CO₂ и тетрафторпропанола обнаружено в результате дальнейшей выдержки реакционной массы при 140 °С в течение 8 часов:

зоваться для суспензионного поливинилхлорида с большей термической стабильностью (табл. 3).

Таблица 3

Влияние тетрафторпропильной группы в пероксидкарбонате на параметры полимеризации винилхлорида и скорость дегидрохлорирования полученного ПВХ

Инициатор	Температура полимеризации, °С	Время полимеризации, ч	Конверсия, %	K_{Φ}	Скорость дегидрохлорирования, $V \cdot 10^7 \frac{\text{моль HCl}}{\text{моль ПВХС}}$	Время начала изменения цвета при вальцевании, мин.
$[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}]_2$	53	6	82	71	4,3	30
$[\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}]_2$	53	7	82	72	5,5	10
	65	7	85	60	5,8	10

Примечание. Композиция содержит на 100 м.ч. ПВХ 50 м.ч. диоктилфталата, 0,3 м.ч. стеарата бария, 0,5 м.ч. стеарата кальция. Вальцуют при 150 °С.

Как видно из таблицы, скорость дегидрохлорирования ПВХ меньше для пероксида II из-за меньшего содержания дефектных структур в макромолекуле ПВХ [5]. Это важно при переработке ПВХ вальцеванием (изменение цвета замедляется в три раза).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1,1,3-тригидроперфторпропилхлорформата $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)Cl}$. В реактор помещали 33,0 г (0,25 м) 1,1,3-тригидротetraфторпропанола, содержащего 0,57 г (0,0078 м) диметилформамида и при температуре $-5-0$ °С добавляли 14,8 г (0,15 м) жидкого фосгена. Затем реакционную массу нагревали до 90 °С и за 2,5 часа пропускали еще 14,85 г (0,15 м) газообразного фосгена. Выделяющийся хлористый водород и непрореагировавший фосген удаляли током сухого азота. Продукт перегоняли под вакуумом 42,5 кПа и температуре 35 °С. Выход хлорформата 93 %, n_D^{20} 1,3510, d_4^{20} 1,5179.

Синтез 1,1,3-тригидроперфторпропилпероксидкарбоната $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}]_2$. В трехгорлый реактор, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещали 0,081 м 1,1,3-тригидроперфторпропилхлорформата, охлаждали до температуры $-5-0$ °С и дозировали свежеприготовленный пероксид натрия (0,08 м) в виде 17 %-ного раствора гидроксида натрия и 1,54 г 30 %-ного пероксида водорода. Реакционную массу перемешивали в течение двух часов, постепенно повышая температуру до 15–20 °С, после чего органический слой отделяли, промывали дистиллированной водой, сушили безводным сульфатом натрия, выдерживали при пониженном давлении 30–40 мин. Выход 78 %, n_D^{20} 1,3548, d_4^{20} 1,6214.

Кинетика термического разложения пероксидкарбонатов

Термическое разложение проводили ампульным методом в бензоле в отсутствие воздуха. Раствор пероксида вводили в ампулы по 1 мл, освобождали от растворенного воздуха очищенным азотом в течение 5 мин., ампулу запаивали. Концентрация пероксида составляла $(2,0-4,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л, температура 50–70 °С. Через определенные промежутки времени ампулы выгружали из термостата по две параллельные пробы, охлаждали и после вскрытия иодометрическим методом определяли количество нераспавшегося пероксидкарбоната.

Анализ продуктов термолитиза пероксидкарбоната

Газообразные продукты реакционной смеси анализировали на хроматографе «Цвет – 104», колонка из нержавеющей стали 300×0,4 см, сорбент – активированный уголь АГ-3. Температура колонки – 227 °С, детектора – 250 °С, испарителя – 300 °С. Газ-носитель – гелий ($P=25$ кгс/см²). Состав газов определяли сравнением времен удерживания чистых образцов и компонентов реакционной смеси, количество определяли методом нормировки.

Жидкие продукты определяли на хроматографе «Цвет – 134», колонка 300×0,4 см, адсорбент – SE-30 (5 %) на хроматоне N-AW. Температура колонки – 60 °С, детектора – 110 °С, испарителя – 270 °С. Газ-носитель – гелий подавали со скоростью 20 см³/мин., скорость движения диаграммы 600 мм/ч. Идентификацию жидких продуктов проводили методом «свидетелей».

Суспензионная полимеризация винилхлорида

В стальной автоклав емкостью 4,0 л, снабженный мешалкой (350 об/мин) и автоматиче-

ской регулирующей системой охлаждения – обогрева, загружали 2000 мл обессоленной воды, 2,0 г гидроксида натрия, 1,2 г метилцеллюлозы марки F-65. Содержимое автоклава вакуумировали, после чего загружали 1000 г винилхлорида, содержащего инициатор в количестве 0,01–0,1 % от массы мономера. В качестве инициатора использовали диалкилпероксидикарбонаты. Температуру полимеризации поддерживали 53 ± 1 °С или 65 ± 1 °С. Окончание процесса при падении давления на 2 атм. Испытания образцов ПВХ проводили в соответствии с ГОСТ 14332-78.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Синтез полифторсодержащих трет-бутилпероксидикарбонатов / А. И. Рахимов, Л. А. Бутков-

ская, А. В. Бакланов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 5). – С. 85–87.

2. Рахимов, А. И. Каталитический синтез полифторалкилхлорформатов / А. И. Рахимов, Л. А. Бутковская, А. В. Бакланов // Журнал общей химии. – СПб., 2008. – Т. 78. – № 5. – С. 1005.

3. Рахимов, А. И. Особенности термоллиза ди(полифторалкил)перокси-дикарбонатов и их применение / А. И. Рахимов, Л. А. Бутковская // Фторные заметки. – СПб., 2012. – № 3. – С. 82.

4. Рахимов, А. И. Термоллиз ацетиллаурилпероксида и его применение для полимеризации стирола / А. И. Рахимов, А. В. Афонин // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 6). – С. 113–115.

5. Rakhimov, A. I. Initiators for Manufacture of PVC / A. I. Rakhimov. – New York: Nova Science Publishers Inc., 2008. – 182 p.

A. I. Rakhimov, L. A. Butkovskaya

INFLUENCE OF 1,1,3-TRIGIDROPERFLUOROPROPYL GROUP ON THE PROPERTIES DIALKYLPEROXYDICARBONATE

Volgograd State Technical University

Abstract. It is shown influence of 1,1,3-trigidroperfluoropropyl group dialkilperoxydicarbonate on the decrease of monomolecular distraction rate for peroxide and on generated tetrafluoropropoxy radikals wich influence on decreasing defect structures in polyvinyl chloride obtaining by polymerization with help by di-(1,1,3 - trigidroperftorpropil) peroxydicarbonate.

Keywords: 1,1,3-trigidroperfluoropropanol, phosgene, 1,1,3-trigidroperfluoropropylchlorophormiat, di(1,1,3-trigidroperfluoropropyl)peroxydicarbonate, 1,1,3-trigidroperfluoropropyllokey radical, polyvinylchloride.

УДК 547.27+621.3.011.5

*А. И. Рахимов**, *В. П. Заярный**, *А. В. Мирошниченко**,
*Д. Д. Молдавский***, *Л. В. Хоперскова**, *В. Е. Аввакумов**

СИНТЕЗ ДИ(2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФТОРПЕНТИЛОВОГО) ЭФИРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИИ

*Волгоградский государственный технический университет

**ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия»»

E-mail: organic@vstu.ru

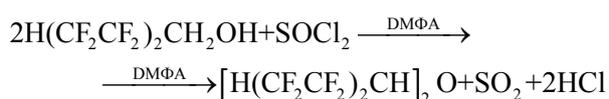
В данной работе рассматривается способ получения и очистки ди(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилового) эфира, исследуются его возможности для применения в качестве жидкого диэлектрика в высоковольтном погружном оборудовании, а также приводятся результаты проведенных измерений основных параметров.

Ключевые слова: октадифторпентанол, тионилхлорид, ди(октафторпентанол), электрическая изоляция.

Получение ди(октафторпентилового) эфира возможно в одну стадию, а именно обработкой октадифторпентанола, являющегося продуктом переработки спиртов-теломеров, тионилхлоридом [1]. Из побочного продукта производства спиртов-теломеров ди(октафторпентиловый) эфир получали смешением реагентов при температуре $-15 \div -10$ °С. Смесь полифторированно-

го спирта $\text{N}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ с катализатором N,N-диметилформамидом взаимодействует с тионилхлоридом при мольном соотношении реагентов, равном 1:(0,005–0,009):(1–1,1) соответственно, при ступенчатом повышении температуры: сначала при 20–30 °С в течение 1–2 ч, затем при 30–50 °С в течение 3–6 ч; выделяющиеся диоксид серы и хлористый водород от-

дували азотом. Реакция протекает по схеме



Получен эфир с т. кип. 103 °С (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,3385, d_{20}^{40} 1,7344 (выход – 96,4 %). В результате очистки от полярных газов (кислорода, SO₂, HCl) пропусканием через цеолит и перегонкой в токе сухого азота получен продукт с содержанием 99,95 % ди(октафторпентилового) эфира и 0,05 % примесей полярных газов, с т. кип. 90 °С (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,3440.

Таким образом, технология проста и не требует высоких энергетических и экономических затрат. Очистка осуществляется на сорбенте марки СаА-У с последующей перегонкой в токе сухого азота. Содержание основного вещества составляет 99,95 %.

Ди(октафторпентиловый) эфир $[\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2]_2\text{O}$ относится к полифторированным эфирам, представляет собой бесцветную жидкость, обладает высокой термической стабильностью и химической стойкостью, а также обладает водо- и мас-

лооталкивающими свойствами. Предлагается рассмотреть возможность его применения в качестве электроизолирующей жидкости.

Синтетические жидкие диэлектрики применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить длительную и надежную работу высоковольтных электрических аппаратов при повышенных тепловых нагрузках и напряженности электрического поля, в пожаро- или взрывоопасной среде. Жидкие диэлектрики находят применение и для заливки герметичных кожухов, в которых располагаются блоки электронной аппаратуры [2]. Наибольшее применение получили синтетические жидкости на основе хлорированных углеводородов, что связано с их высокой термической устойчивостью, электрической стабильностью, негорючестью, повышенным значением диэлектрической проницаемости и относительно невысокой стоимостью. Однако в связи с токсичностью хлорированных углеводородов их применение сначала ограничилось, а в настоящее время почти повсеместно запрещено, хотя в эксплуатации еще имеется их значительное количество.

Таблица 1

Электроизоляционные характеристики жидких диэлектриков [3,4]

Жидкие диэлектрики	Трансформаторное масло Т-500У	Совтол	Гексол	Кремнийорганические жидкости	Фреон 215 (C ₃ F ₄ Cl ₃)	Фреон 214 (C ₃ F ₄ Cl ₄)
Плотность, г/см ³	0,885	1,52	1,65	0,95	1,643	1,699
Температура, °С	вспышки	135	нет	нет	145	Под действием открытого огня выделяется ядовитый фторфосген
	застывания	-45	-40	-70	-60	-80
Горючесть	Горит	Не горит	Не горит	Горит	Не горит	Не горит
Удельное сопротивление, Ом·м	5·10 ¹⁰	10 ¹⁰	5·10 ¹¹	10 ¹¹ –10 ¹²	10 ¹³	10 ¹¹
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,5	0,015÷0,03		(2–3) 10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	
Диэлектрическая проницаемость	2,2	4,5	2,3	2,5	2,76	2,78
Электрическая прочность, кВ/мм	28	18	18–20	12–18	32	30
Стоимость	1	5	10	80–370	4–10	

В табл. 1 приведены основные параметры жидкостей, используемых в качестве диэлектриков.

Известно, что жидкий диэлектрик в электромагнитном устройстве, находится под воздействием напряжений переменного тока различных амплитуд и частот, а также импульсных напряжений. Поэтому он должен обладать

высокой электрической прочностью, высоким удельным сопротивлением, низким тангенсом угла диэлектрических потерь, высокой стабильностью при эксплуатации и хранении, высокой стойкостью к воздействию электрического и теплового полей, высокой стойкостью к окислению, определенным значением диэлектрической проницаемости с учетом особенно-

стей электроизоляционной конструкции, совместимостью с применяемыми материалами, пожаробезопасностью, экономичностью, экологической безопасностью, обладать низкой вязкостью в диапазоне рабочих температур. Отмечается, что ни один известный жидкий диэлектрик не соответствует всем этим требованиям одновременно [4].

Поскольку используемые в настоящее время хлорфторсодержащие вещества, используемые в качестве диэлектриков и теплоносителей в высоковольтном оборудовании, находятся под контролем мировой общественности, то в соответствии с Монреальским протоколом 1987 г. использование хлорфторуглеродов, имеющих высокий озоноразрушающий потенциал (ОДР), к 2030 году будет запрещено. Поэтому ведущие фирмы мира, такие как «BASF», «Bayer», «DuPont», «Mitsubishi Chemical» и другие заняты поиском промышленных веществ, в том числе и диэлектриков, с ОДР, равным нулю. По утверждению этих фирм, таковыми должны быть вещества класса HFC – фторуглеводороды, не имеющие в составе молекулы атомов хлора [5, 6]. В качестве жидкого диэлектрика предлагается использовать экологически безопасный жидкий диэлектрик ди(октафторпентиловый) эфир $[H(CF_2)_4CH_2]_2O$.

Это полифторированный монокомпонентный жидкий диэлектрик со свойствами, существенно зависящими от степени его очистки от полярных газов (кислорода, SO_2 , HCl), удельной плотностью 1800 кг/м^3 .

Измерение диэлектрической проницаемости, удельного сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь для испытуемой электроизолирующей жидкости производилось на кафедре «Экспериментальная физика» ВолгГТУ в соответствии с ГОСТ 6581 – 75 (СТ СЭВ 3166–81). Для повышения достоверности проводимых измерений эти же параметры сначала были измерены для глицерина, спирта и дистиллированной воды, в соответствии с ГОСТ 6709–72, для которых имеются справочные данные. Совпадение полученных результатов измерений со справочными данными для указанных жидкостей было в пределах 3 %. Определение электрической прочности электроизолирующей жидкости также производилось в соответствии с ГОСТ 6581–75. Результаты электрических испытаний для предлагаемой электроизолирующей жидкости приведены в табл. 2.

Наиболее близким по электроизолирующим свойствам к предлагаемому жидкому диэлектрику является перфтортрансформаторное масло. Это трансформаторное масло, ингибированное антиокислительной присадкой – фтор-

Таблица 2

Электроизоляционные свойства ди(октафторпентилового) эфира

Параметры		Ди(октафторпентиловый) эфир
Плотность, г/см^3		1,800
Температура, °С	вспышки	Не имеет
	застывания	Ниже –45
Удельное сопротивление, Ом·м		10^{12}
Тангенс угла диэлектрических потерь		10^{-4}
Диэлектрическая проницаемость		7,65–7,97
Электрическая прочность, кВ/мм		50

Таблица 3

Состав перфтортрансформаторного масла

Компонент	Содержание, %
1. Парафины	10–15
2. Нафены или циклопарафины	60–70
3. Ароматические углеводороды	15–20
4. Асфальто-смолистые вещества	1–2
5. Сернистые соединения	< 1
6. Азотистые соединения	< 0,8
7. Нафеновые кислоты	< 0,02
8. Антиокислительная присадка (ионол)	0,2–0,5

органической жидкостью и имеющее сложный состав, приведенный в табл. 3 [7].

Перфторированные органические соединения получают методом электрохимического фторирования, то есть введением фтора в органический субстрат с помощью электродной реакции. Он заключается в пропускании постоянного тока через раствор исходного органического соединения в безводном фтористом водороде [8]. Таким образом, к основным недостаткам перфтортрансформаторного масла следует отнести сложный состав, многостадийную процедуру получения, и как следствие, высокую стоимость.

Следует провести сравнение физических свойств перфтортрансформаторного масла и ди(октафторпентилового) эфира. При температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ находится в твердом состоянии, однако в диапазоне рабочих температур переходит в жидкое состояние. Перфтортрансформаторное масло имеет высокую температуру вспышки не ниже $400 \text{ }^\circ\text{C}$, предлагаемый же диэлектрик не горюч, а его температура застывания ниже $-45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Считается, что электрическая прочность перфтортрансформаторного масла составляет до 500 кВ/см [4]. При достигнутой степени очист-

ки значение электрической прочности ди(октофторпентилового) эфира не ниже, чем у перфтортрансформаторного масла.

Удельное сопротивление перфтортрансформаторного масла $10^{12} - 10^{15}$ Ом·м, у предлагаемого жидкого диэлектрика – не ниже 10^{12} Ом·м.

Тангенс угла диэлектрических потерь ди(октофторпентилового) эфира существенным образом зависит от степени его очистки, может варьироваться от 1 до 10^{-4} . Использование очищенного продукта позволяет повысить его электрическую прочность, однако ухудшает конвективные возможности. Поскольку известно, что электромагнитные системы с жидкой изоляцией имеют низкую удельную теплопроводность, то это предотвращает эффективную теплопередачу за счет теплопроводности. Именно неравномерный нагрев диэлектрика незначительными токами проводимости запускает механизм конвекции. Кроме того, значение высокого коэффициента температурного расширения приводит к возникновению мощных конвективных потоков. Поэтому возможно применение полифторированного жидкого диэлектрика низкой степени очистки в системах охлаждения и изоляции, в частности, в испарительных трансформаторах.

Диэлектрическая проницаемость ди(октофторпентилового) эфира достигает 7,65–7,97, что в четыре раза выше, чем у перфтортрансформаторного масла (1,8–2). Данное свойство предлагаемого авторами жидкого диэлектрика позволяет рекомендовать его к использованию в системах емкостных накопителей для увеличения их электрической емкости, так как известно, что электрическая емкость прямо пропорциональна диэлектрической проницаемости [9].

Экологическая безопасность предлагаемого диэлектрика определяется его химическим составом. Молекула ди(октофторпентилового) эфира содержит шесть атомов водорода, участвующих в процессе окисления кислородом атмосферного воздуха, что препятствует попаданию вещества в озоновый слой атмосферы.

Озоноразрушающий потенциал ди(октофторпентилового) эфира относительно хлорфторуглеводородов равен нулю. При этом важно, что потенциал глобального потепления (GPW) относительно CO_2 уменьшается с увеличением количества атомов водорода [6].

Таким образом, сравнение электроизоляционных характеристик исследованного полифторированного эфира с применяемыми в настоящее время жидкими диэлектриками позволяет утверждать о перспективах его широкого применения в энергетике вследствие экологической безопасности, дешевизны и доступности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. New reaction of polyfluorinated alcohols with thionyl chloride = Новая реакция полифторированных спиртов с тионилхлоридом / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко // Fluorine Notes (Фторные заметки): on-line журнал. [Электронный ресурс]. – 2011. – № 3. – С. notes.fluorine1.ru/public/2011/3_2011/letters/index.html.
2. Гончар, В. С. Техника высоких напряжений. Изоляция и перенапряжения: учеб. пособие / В. С. Гончар; СЗТУ. – СПб., 2006. – 228 с.
3. Беляев, В. Л. Особенности работы и конструкций многоамперных электрических аппаратов: учеб. пособие / В. Л. Беляев; СЗТУ. – СПб., 2005. – 274 с.
4. Жорняк, Л. Б. Повышение надежности и эффективности высоковольтных вводов / Л. Б. Жорняк, Е. Ю. Райкова, В. И. Осинская // Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського. Вип. 4/2008 (51). Ч. 1. – С. 95–99.
5. Справочник по электротехническим материалам: в 3 т. Т. 1 / под ред. Ю. В. Корицкого и др. – 3-е изд., перераб. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – С. 64–65.
6. Терещенко, Г. Ф. Озонобезопасные фторуглеводороды / Г. Ф. Терещенко, В. Г. Барабанов // Известия АН. Серия химическая. – 2004. – № 11. – С. 2364–2371.
7. Коробейников, С. М. Диэлектрические материалы: учеб. пособие / С. М. Коробейников; НГУ. – Новосибирск, 2012. – С. 43–46.
8. Пат. RU 2221765, МПК С25В 3/08. Способ получения перфторированных органических соединений / В. Г. Барабанов, В. А. Маталин, Г. И. Каурова, Д. Д. Молдавский. – Заявл. 08.07.2002, Опубл. 20.01.2004.
9. Пат. RU 2024979, МПК Н01G13/04. Способ заливки высоковольтного блока с конденсатором из органического диэлектрика / Г. Н. Шнитко, В. М. Ершова, В. И. Грибель, Э. А. Наймарк, Г. Н. Прокопьева, М. И. Свиридова, Е. Н. Сбитнев. – Заявл. 18.03.1991, опубл. 15.12.1994.

A. I. Rakhimov, V. P. Zajarnii, A. V. Miroshnichenko, D. D. Moldavskii, L. V. Khoperskova, V. E. Avakumov

SYNTHESIS OF DI(2.2.3.3.4.4.5.5-OCTAFLUOROPENTYL) ETHER AND ITS APPLICATION FOR ELECTROISOLATION

*Volgograd State Technical University

**Federal State Unitary Enterprise the Russian Scientific Center «Applied Chemistry»

Abstract. It is shown synthesis, cleaning of di(2.2.3.3.4.4.5.5-octafluoropentyl) ether and application as liquid dielectric, in high-voltage plunge, equipment, also it is shown results of installed measuring.

Keywords: octafluoropentyl ether, thionyl chloride, di(octafluoropentyl) ether, electroisolation.

УДК 547.26'122.05

А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, Э. В. Петросян, Во Тхи Нгок Куен

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ
ФЕНОЛА 1.1.5-ОКТАФТОРПЕНТИЛХЛОРСУЛЬФИТОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

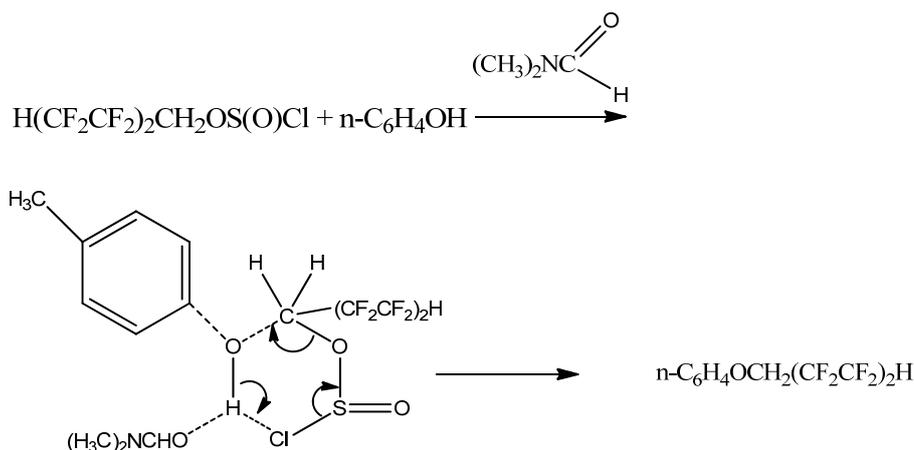
Показано влияние метильной группы в *p*-положение ароматического кольца полифторалкилированного фенола 1.1.5-октафторпентилхлорсульфитом. Выход полифторалкилированного эфира для *p*-крезола выше, чем для фенола.

Ключевые слова: 1.1.5-октафторпентилхлорсульфит, фенол, *p*-крезол, полифторалкиловые эфиры *p*-крезола и фенола.

Известно, что полифторалкилхлорсульфиты реагируют с алифатическими, ароматическими спиртами и фенолами [1–6] с образованием полифторалкиловых эфиров.

В данной работе рассмотрено влияние метильной группы в *n*-положении ее к гидроксильной группе в ароматическом кольце, на выход 1.1.5-октафторпентилового эфира в строго идентичных условиях реакции для *n*-крезола и фенола.

Введение метильной группы в *n*-положение к гидроксильному заместителю за счет электронодонорного эффекта приводит к уменьшению кислотности *n*-крезол: рКа фенола 10,00, а рКа *n*-крезола равна 10,26. Это указывает на увеличение электронной плотности на атоме кислорода НО-группы, что должно благоприятствовать образованию переходного комплекса и протеканию реакции полифторалкилирования в условиях катализа *N,N*-диметилформамидом.



Образование шестичленного комплекса установлено методом ЯМР-спектроскопии на примере реакции тетрафторпропилхлорсульфита с 1-бутанолом и бензиловым спиртом, а также показано, что процесс образования комплекса в случае бензинового спирта (анализ квантово-химическим методом *ab initio* с базисом 3–21G) сопровождается выигрышем энергии, равным 6,095 ккал/моль [7], а распад комплекса идет с энергией активации 21 ккал/моль. Поэтому реакцию ведут в две стадии: стадию фторалкилирования комплекса проводят при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и стадию разложения комплекса – при температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако каталитическая реакция (катализ ДМФА) для бензиловых спиртов отличается от реакции *n*-кре-

зола. В случае бензиловых спиртов введение электронодонорных заместителей в *n*-положение затрудняет образование комплекса, снижает скорость реакции и значительно снижает выход полифторалкилбензинового эфира.

Такое противоположное влияние электронодонорного заместителя на образование эфира в случае бензиловых спиртов и фенолов можно объяснить различным влиянием НО-группы в молекуле фенола и бензинового спирта на поляризацию под влиянием заместителя НО-группы в феноле и бензиловом спирте. Возможно, что в случае фенола электронодонорный заместитель способствует в большей степени к увеличению электронной плотности на кислороде вплоть до образования эфирной связи и 83 %

выходом эфира (см. таблицу). В случае *n*-метоксибензилового спирта определяющим фактором

является кислотность спирта, ее снижение приводит к уменьшению выхода эфира.

Влияние электронодонорных заместителей в феноле и бензиловом спирте на выход эфира

Эфир	Выход, %	T _{кип} °C/мм.рт.ст	d ₂₀ ⁴	n _D ²⁰
C ₆ H ₅ CH ₂ OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	83	125–127/3	1,6382	1,3730
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	63	116–120/3	1,3643	1,3995
C ₆ H ₅ OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	71	90/1	1,5760	1,4040
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	83	110/2	1,5280	1,4250

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры веществ снимали на приборе «Spekord M-82».

1. Синтез 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентоксид)бензола C₆H₅OCH₂(CF₂CF₂)₂H. 2,05 г (0,0216 моль) фенола растворили в 30 мл хлороформа, смешали с 0,034 мл (0,0004 моль) ДМФА, охладили до –10 °С и дозировали раствор 6,80 г (0,0216 моль) 1,1,5-тригидроперфторпентилхлорсульфита в 10 мл хлороформа, поддерживая температуру –10 °С. После смешения реагентов температуру реакционной смеси повышали до 30–35 °С и выдерживали 6 часов при постоянной продувке осушенным воздухом. Хлороформ отгоняли, продукт перегоняли в вакууме. Выход 4,75 г, 71,3 %, т.кип. 90 °С (1 мм рт. ст.), n_D²⁰ 1,4040, d₂₀⁴ 1,5760. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1150с (νC-O-C); 1203сш, 1256с (νCF₂); 1317ср, 1441ср, 1485ср; 1529с, 1635ср, 1644ср (Ph); 2897сл, 2959ср, 3012ср (νCH₂); 3065сл (CHF₂). ПМР-спектр, δ, м.д.: 6,84 и 7,16 мультиплет (5H C₆H₅); 6,05 тт (53,0, 4,0) (1H, HCF₂); 4,47 т (12) (2H, O-CH₂-CF₂).

2. Синтез 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентоксид)-4-метилбензола. 4-CH₃-C₆H₄-OCH₂(CF₂CF₂)₂H. Получали аналогично примеру 1 каталитическим методом в присутствии ДМФА. Выход 82,9 %, т.кип. 110 °С (2 мм рт. ст.), n_D²⁰ 1,4250, d₂₀⁴ 1,5280. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1150с (νC-O-C); 1203сш, 1256с (νCF₂); 1317ср, 1441ср, 1485ср; 1529с, 1635ср, 1644ср (Ph); 2897осл, 2959ср, 3012ср (ν CH₂, CH₃); 3065сл (CHF₂). ПМР-

спектр, δ, м.д. (KCCB, J, Гц): 7,038д (8,4) и 6,896д (8,7) (4H, C₆H₄); 5,927 тт (51,6, 5,5) (1H, HCF₂); 4,413 дублет квартетов (108,5, 13,5) (2H, CH₂); 2,229 (3H, CH₃).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Синтез полифторалкилхлорсульфитов и новые реакции с их участием / А. И. Рахимов // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. – № 8. – С. 1315–1334.
2. Рахимов, А. И. Синтез и свойства полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Соединения фтора. Химия, технология, применение: сб. науч. тр. (юбилейный выпуск) / РНЦ «Прикладная химия». – СПб., 2009. – С. 314–321.
3. Рахимов, А. И. Синтез феноловых эфиров полифторированных спиртов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, Во Тхи Нгок Куен // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 51–54.
4. Рахимов, А. И. Полифторалкилирование производных адмантана / А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 44–46.
5. Рахимов, А. И. Выделение, идентификация и полифторалкоголиз олигомеров из отходов производства поликапроамида / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 97–98.
6. Рахимов, А. И. Синтез аллиловых эфиров полифторированных спиртов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, До Зьонг Фьонг Тхао // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 47–48.
7. Фисечко, Р. В. Закономерности синтеза простых эфиров на основе полифторалкилхлорсульфитов : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Р. В. Фисечко. – Волгоград, 2007.

A. I. Rakhimov, A. V. Miroshnichenko, E. V. Petrosyan, VoTchi Ngok Kuen

INFLUENCE OF METHYL-GROUP ON POLYFLUOROALKYLATION OF PHENOL BY 1.1.5.-OCTAFLUOROPENTYLCHLOROSULFITE

Volgograd State Technical University

Abstract. It is shown influence of methyl-group on polyfluoroalkylation of phenol and p-kresol by 1.1.5.-octafluoropentylchlorosulfites: introduction of methyl group increase yield o-(1.1.5.-octafluoropentylchlorosulfites) phenol.

Keywords: 1.1.5.-octafluoropentylchlorosulfites, phenol, p-kresol, polyfluoroalkyl ester.

УДК 678.6:681.3.06.002.2

*Е. В. Дербишер**, *И. В. Гермаишев***, *В. Е. Дербишер**, *Д. С. Патракеев**

**ПЛАНИРОВАНИЕ СИНТЕЗА НОВЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ
В УСЛОВИЯХ НЕЧЕТКИХ ДАННЫХ**

*Волгоградский государственный технический университет

** Волгоградский государственный педагогический университет

E-mail: derbisher2@vstu.ru

В статье рассмотрены подходы и методы анализа нечеткой информации для решения научно-технологических задач, задач планирования и выбора веществ для практического использования в химической технологии, а также приведен общий маршрут планирования эксперимента с использованием нечеткой информации о веществе.

Ключевые слова: нечеткие данные, полимерные композиты, оценка свойств, ранжирование, система.

В настоящее время в химической исследовательской практике и технологии все большее распространение получают многокритериальные задачи и процессы с нечеткими (неопределенными) условиями [1–4].

Пространство параметров в этих задачах стало значительно разрастаться, а представление закономерностей – усложняться, и здесь, без новых методических подходов, учитывающих необходимость экономии интеллектуальных и ма-

териальных ресурсов, обходиться трудно.

На рис. 1 представлены важнейшие причины возникновения неопределенностей при оценке свойств выборочной химической продукции, из анализа которого, следует, что при решении вопроса, например, о качестве и конкурентоспособности этой продукции необходимо использовать инструменты, повышающие объективность планирования работ (например, при создании новых технических решений).



Рис. 1. Неопределенности в свойствах химической продукции

Таблица 1

Неопределенности в исходных характеристиках выборочных добавок к ПКМ по справочным данным

Торговое и химическое название	ПДК _р , мг/м ³ (максимально разовая)	LD ₅₀ , г/кг	Токсичность	Класс опасности
1. Альтакс (Бис(2-бензотиазолил) дисульфид), Тиазол 2 МБС [5]	0,08	7,94	Слабо токсичен (токсичен?)	3
2. Гипериз (гидропероксид изопропилбензола) [6, 7]	1,0 (0,5)	0,800–1270	Токсичен	2 (3?)
3. Тиурам Д (тетраметилтиурамди-сульфид ТМТД) [5, 7]	0,05(0,5?) (0,01?)	0,40–0,85	Токсичен (слабо токсичен?)	2 (3) (4?)

В качестве конкретной иллюстрации в табл. 1 [5–7] приведена взятая из справочной литературы и Интернет-ресурсов выдержка экологических данных ряда веществ, используемых в качестве ингредиентов полимерных композитов (ПК). В представленном случае выступают нижеследующие факторы неопределенности:

- неоднозначность (несогласованность) понятий;
- разновидность, разнородность и неточ-

ность данных;

- неполнота информации.

Для поддержки принятия решения, например, планирования эксперимента требуется систематизация, специальная обработка и интерпретация такого рода данных. Многие из указанных и других подобных проблем в области выбора веществ для практики можно решить, используя методы обработки нечеткой информации [8–9].

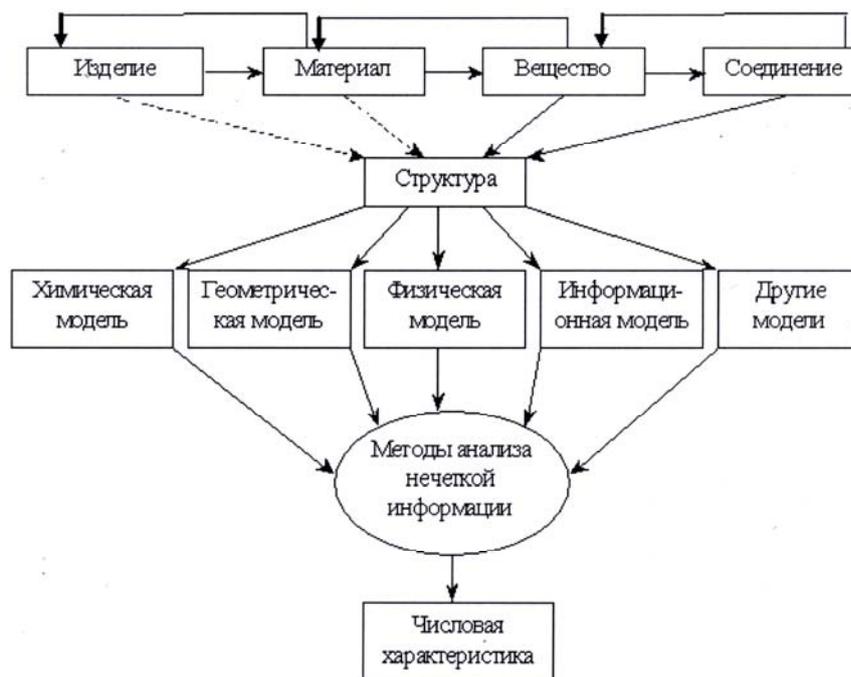


Рис. 2. Систематизация данных о веществе при использовании нечетких множеств

На рис. 2 показана возможная систематизация данных при анализе структуры вещества с использованием разных уровней знаний, из которого следует, что планирование эксперимента сводится к моделированию структуры вещества и использованию зависимости «структура – свойство». Ниже приведен общий маршрут планирования эксперимента с использованием нечеткой информации о веществе:

1. Постановка задачи.
2. Определение пространства параметров $S = \{S_i\}$ и их размах, описывающих вещество.
3. Выявление конкретных значений параметров Q_{ij} для каждого вещества.
4. Выбор эталона (цели) с границами значений параметров Q_{0j} для эталона.
5. Выявление среднего значения q_{ij} и допустимого отклонения от него δ_{ij} параметра номер j соединения номер i .

6. Выбор функции принадлежности.

7. Определение нечеткого множества \hat{Q}_{ij} для каждого значения Q_{ij} .

8. Вычисление индекса равенства v_{ij} нечетких множеств \hat{Q}_{ij} и \hat{Q}_{0j} .

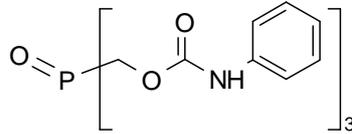
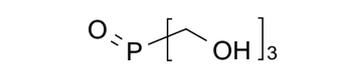
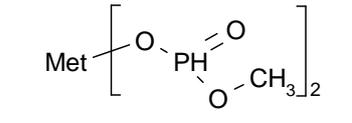
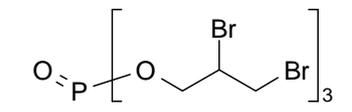
9. Интерпретация величин v_{ij} и планирование эксперимента.

Следует обратить внимание, что число v_{ij} показывает, насколько соединение номер i соответствует эталону по параметру номер j . То есть можно в каком-то смысле сравнивать несравнимые величины (образно говоря «100 м и 27 кг»).

Предлагается рассмотреть небольшой пример выбора антипирена как добавки для снижения горючести полимерного композиционного материала (ПКМ) по данным табл. 2.

Таблица 2

Классификация выборки антипиренов

№ добавки, i	Формула	Индекс равенства, v _i	Признак по классификации
1		0,52	Мало активный
2		0,53	Мало активный
3		0,66	Умеренно активный
4		0,70	Высоко активный

1. Имеется набор антипиренов $S = \{s_i | i = \overline{1, n}\}$.

2. Параметры:

- изменение кислородного индекса (%), полимерной композиции (x_1);
- концентрация (%) антипирена в ПК (x_2);
- мольная доля (%) фосфора в антипирене (x_3).

3. Определить значения Q_{ij} параметров x_j для каждого s_i .

4. Выбрать критерии для эталона.

5. Сформировать виртуальный антипирен s_0 , обладающий наилучшими показателями Q_{0j} параметров x_j .

6. Пусть $q_{ij} = Q_{ij}$, $\delta_{ij} = \Delta Q_{ij}$.

7. В качестве функции принадлежности используется μ_{ij} [10]:

$$\mu_{ij}(x_j) = e^{-\frac{(x_j - q_{ij})^2}{\delta_{ij}} \ln 2}.$$

8. Построить нечеткие множества

$$\hat{Q}_i = \{x_j | \mu_{ij}(x_j)\}, i = \overline{0, n}, j = \overline{1, m}.$$

9. $v_{ij} = \max_{x_j} \min(\mu_{ij}(x_j), \mu_{0j}(x_j))$.

10. Вывести интегральную оценку антипирена v_i путем взвешенного голосования:

$$v_i = \sum_{j=1}^m \alpha_j v_{ij},$$

где $\alpha_j \geq 0$, $\sum_{j=1}^m \alpha_j = 1$, $i = \overline{1, n}$, $j = \overline{1, m}$.

11. Результат анализа (табл. 2) дает возможность выбрать как наиболее активный бромсодержащий антипирен 4.

Более подробные теоретические выкладки можно найти в работах [11–12]. В результате использования данного подхода возможно решение следующих задач, возникающих в ходе исследования синтеза активных веществ.

- ранжирование веществ по активности;
- классификация веществ (пример дан на рис. 3);
- верификация информации о веществах;
- предпроектная экологическая экспертиза веществ;
- прогнозирование активности веществ;
- конструирование химических формул веществ, намечаемых к синтезу.

Указанное в общем виде для веществ можно интерпретировать следующим образом: высоко активные; умеренно активные; мало активные; неактивные (инертные).

Для размещения по приведенным четырем градациям (как это показано в табл. 2) можно использовать следующие показатели v_i :

- 1) высоко активные – 0,70–1,00;
- 2) умеренно активные – 0,60–0,69;
- 3) мало активные – 0,40–0,59;
- 4) неактивные – 0,00–0,39.

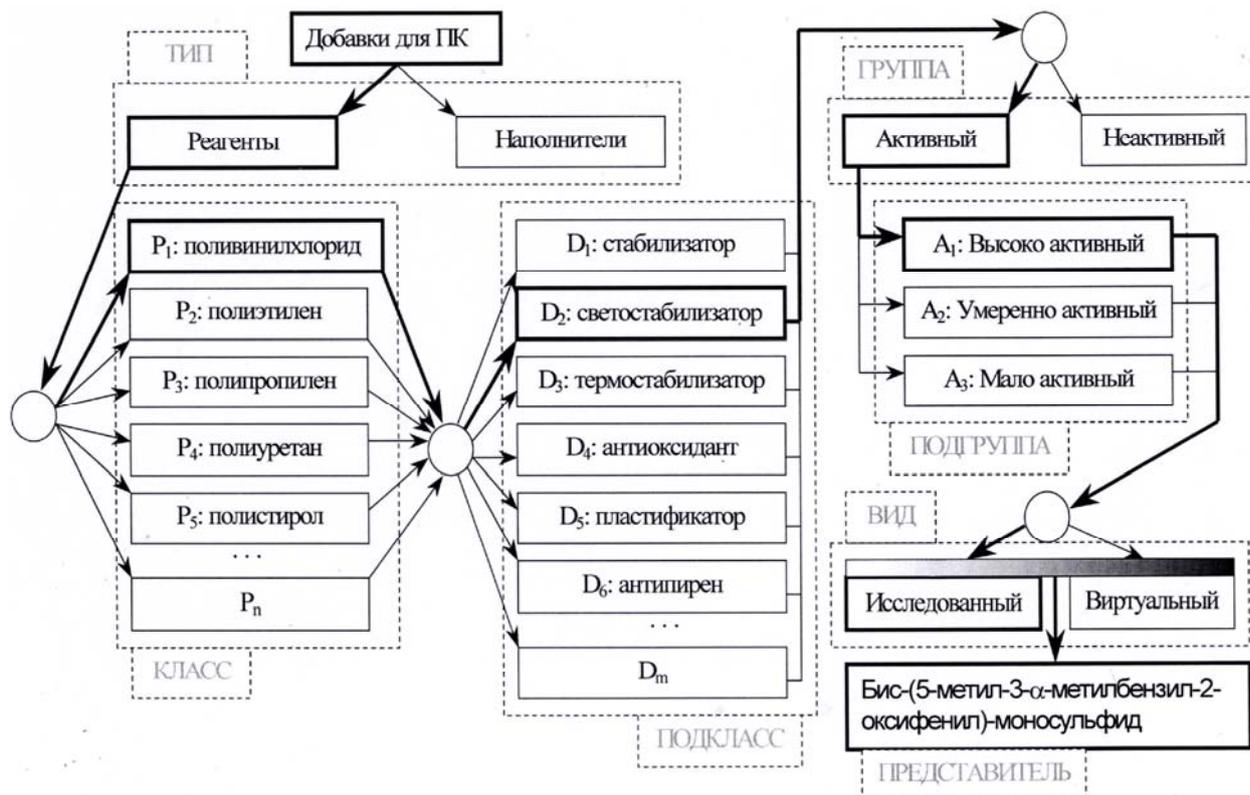


Рис. 3. Классификация добавок к ПК при использовании системных подходов

В практических условиях постоянного обновления ассортимента веществ, данных о них и создания новых технических решений в этой области в помощь экспериментатору может быть предложена профильная информационная система, а задачи сформулированы и решены «под заказ» с учетом не только научно-технологических, но и, например, экономических факторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Дербишер, Е. В.* Анализ свойств ингредиентов полимерных композиций с использованием нечетких множеств / Е. В. Дербишер, И. В. Гермашев, В. Е. Дербишер // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(28) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Актуальные проблемы управления, вычислительной техники и информатики в технических системах» ; вып. 2). – С. 29–32.*
2. *Фисечко, Р. В.* Модификация литевых композиций на основе олигомерных каучуков отходами производства полиакрамоида / Р. В. Фисечко, В. П. Медведев, Н. А. Сторожакова, А. И. Рахимов // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 2). – С. 78–81.*
3. *Бутов, Г. М.* Гидрирование о-нитроанизола на однопроцентных палладиевых катализаторах, нанесенных на смешанные носители: оксид алюминия и оксиды редкоземельных элементов / Г. М. Бутов, Г. И. Зорина, Г. М. Курнина // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 2). – С. 25–27.*
4. *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(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 154–159.*
5. Сайт ООО «Сенс-оптик». – Режим доступа: <http://www.ecmoptec.ru/pdknasmest>
6. ГН 2.25.686-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. Помощь по ГОСТам. – Режим доступа: http://www.gosthelp.ru/text/GN22568698_Predelnodopusti.html.
7. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Взамен ГН 2.1.6.695-98 // СНИПы, нормативы, документация. Информационная система СНИПов нет. – Режим доступа: <http://snipov.net/> http://snipov.net/c_4655_snip_106868.html.
8. *Кафаров, В. В.* Методы кибернетики в химии и химической технологии / В. В. Кафаров. – 4-е изд. – М.: Химия, 1985.
9. *Горяинов, В. Б.* Математическая статистика: учеб. для вузов / В. Б. Горяинов, И. В. Павлов, Г. М. Цветкова и др.; под ред. В. С. Зарубина, А. П. Крищенко. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. – 424 с.
10. *Розенброк, Х.* Вычислительные методы для инженеров-химиков / Х. Розенброк, С. Стори. – М.: Мир, 1968. – 433 с.

11. Коляганова, О. В. Методы обработки результатов экспериментов при сравнительной оценке материалов по интегральным критериям / О. В. Коляганова, Е. В. Дербишер, В. Е. Дербишер, И. В. Гермашев // Информатизация образования и науки. – 2012. – № 1. – С. 120–131.

12. Коляганова, О. В. Оценка свойств полимерных материалов с использованием интегрального показателя / Е. В. Дербишер, И. В. Гермашев, В. Е. Дербишер // Пластические массы. – 2011. – № 7. – С. 34–37.

E. V. Derbisher, I. V. Germashev**, V. E. Derbisher*, D. S. Patrakeev**

PLANNING SYNTHESIS OF NEW SUBSTANCES FOR PRACTICAL APPLICATION IN FUZZI DATA

*Volgograd State Technical University
** Volgograd State Pedagogical University

Abstract. The article describes the approaches and methods of analysis of fuzzy information for scientific and technological problems, the problems of planning and selection of materials for practical use in chemical engineering, and is a common route of experimental design using fuzzy information on the substance.

Keywords: Fuzzy data, polymer composites, evaluation of properties, ranking system.

УДК 661.874

Р. Б. Гаджиев, С. М. Москвичев, О. О. Тузиков, И. Л. Гоник, Б. А. Буравов, В. Ф. Желтобрюхов

ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА МОРФОЛИНА РАСТВОРАМИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: cand@vstu.ru

В работе рассматривается способ переработки отработанных катализаторов растворами соляной кислоты. Приведены результаты исследований извлечения никеля из отработанного катализатора производства морфолина. Показана эффективность предложенного способа.

Ключевые слова: никель, катализатор, извлечение.

Промышленное производство любой продукции всегда сопровождается образованием отходов, особенно на начальных этапах постановки и развития. На производство целевой продукции в среднем расходуется 1/3 потребляемых сырьевых ресурсов, а 2/3 утрачивается в виде энергетических затрат на сам процесс и образование побочных продуктов и отходов. Четкой разделительной линии между отходами и побочными продуктами практически не существует, однако побочные продукты, образующиеся в процессе *внутреннего* производственного процесса, фактически являются *внешней* товарной продукцией предприятия. Уровень развития предприятия можно оценить по соотношению производимых побочных продуктов и отходов в общем объеме продукции.

В экономически развитых странах мира с целью повторного использования цветных металлов широко используются процессы их извлечения:

- в США 20 % потребляемого никеля получено рециклированием;
- в Европе до 45 % от общего объема потребляемого никеля получено в результате переработки отходов.

Некоторые страны, не имея сырьевых ресурсов, являются экспортерами цветных металлов [1].

В нашей стране в ряде случаев побочные продукты не находят широкого применения и в лучшем случае складываются в виде отходов внутри предприятия либо подлежат захоронению на соответствующих полигонах, что приводит к усилению техногенного воздействия на природную среду и возникновению дополнительных экологических проблем. Многообразие видов твердых отходов в значительной степени усложняет задачи утилизации необходимостью выбора специфических путей их решения.

Одним из крупнотоннажных отходов химического и нефтехимического комплекса являются отработанные металлосодержащие катализаторы, которые представляют особый интерес с точки зрения извлечения цветных металлов. В литературе описано большое количество промышленно используемых катализаторов, содержащих цветные металлы, таких как Ni, Pd, Pt, Ti, Mn, Co и других. В таблице приведен химический состав отработанных катализаторов конверсии углерода НТК-4 и КСМ-7, используемого при получении морфолина. Учитывая содержа-

ние цветных металлов в катализаторах, разработка способов их извлечения является не толь-

ко экономической задачей, но важной задачей с точки зрения защиты экологии.

Химический состав отработанных катализаторов

Концентрация элементов, % (по массе)									
Марка катализатора	NiO	Pd	TiO ₂	CuO	Cr ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃	MgO	C
КСМ-7	40,0	0,2	35	–	–	–	–	–	24,8
НТК-4	–	–	–	54,0	14,0	11,0	17,6	1,7	–

На основании анализа существующих способов извлечения металлов из твердых металлосодержащих отходов наиболее целесообразным для извлечения отдельных компонентов и их дальнейшего использования является реагентный способ переработки. Реагентный способ, в отличие от пирометаллургического, не привязан к крупным месторождениям цветных металлов и без крупных капиталовложений может быть реализован на местах накопления отходов [1].

В качестве неорганических реакционных экстрагентов известно использование азотной и серной кислот, при этом степень извлечения никеля из отработанных катализаторов составляет около 85 % [2, 3]. Полнота извлечения определяется условиями проведения процесса: температурой, размерами частиц катализатора, концентрацией реагента, а также возможностью процессов обратной сорбции ионов металла на поверхность твердого носителя из раствора. Сопоставление промышленно доступных реагентов свидетельствует о преимуществах использования соляной кислоты по сравнению с другими неорганическими кислотами (серной и азотной): возможность использования абгазной кислоты, сравнительно не сложные способы утилизации образующихся побочных продуктов.

Несмотря на способность к комплексообразованию, применение органических кислот (муравьиная, уксусная, щавелевая) в качестве выщелачивающего агента в промышленных объемах для этого типа отходов является нецелесообразным в связи с низким значением их констант диссоциации ($K_{\text{дисс. CH}_3\text{COOH}}=1,74 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{дисс. HCOOH}}=1,8 \cdot 10^{-4}$) [4].

В ряде случаев наиболее эффективно применение комплексного подхода с использованием как неорганических, так и органических выщелачивающих агентов, используя их в той или иной последовательности.

В экспериментальной части приводятся результаты исследования реагентного способа из-

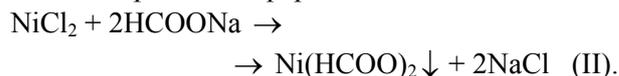
влечения никеля из отработанного катализатора производства морфолина КСМ-7 с использованием соляной кислоты и формиата щелочного металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

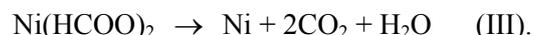
На первой стадии проводят выщелачивание оксида никеля раствором соляной кислотой:



На второй стадии образовавшийся хлорид никеля переводят в формиат:



На третьей стадии формиат никеля разлагают по схеме:



В схемах показаны реакции только никеля. Это обусловлено тем, что палладий с соляной кислотой не взаимодействует, а оксид титана взаимодействует только с концентрированной соляной кислотой при повышенных температурах. Для исследований использовали соляную кислоту с массовой долей до 30 % и взаимодействие проводили при температуре не выше 303 К.

Перед выщелачиванием отработанный катализатор измельчали и фракционировали на ситах. Для исследований использовали фракции с диаметром частиц(мм): <0,125; 0,125–0,25; 0,25–0,375; 0,375–0,5; 0,5–0,625.

В соответствии с приведенной схемой, навеску измельченного катализатора помещают в реактор с мешалкой и обратным холодильником, при интенсивном перемешивании добавляют двукратный избыток соляной кислоты и выдерживают в течение 60 минут при температуре 303 К. Полученный раствор фильтруют, осадок промывают двукратным количеством дистиллированной воды, которую смешивают с фильтратом. Осадок сушат на воздухе при температуре 383 К до постоянной массы.

К полученному раствору хлорида никеля при активном перемешивании приливают рас-

четное количество 40 %-ного раствора формиата натрия. Выпавший осадок фильтруют и трижды промывают дистиллированной водой, затем сушат при температуре 383 К до постоянной массы. Разложение формиата никеля проводят в температурном интервале 493–523 К в инертной среде [5].

Влияние концентрации кислоты и размера частиц катализатора на степень извлечения никеля показано на рис. 1 и 2.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена зависимость степени извлечения никеля из отработанного катализатора КСМ-7 от массовой доли HCl. Видно, что оптимальное содержание HCl в воде составляет 20–25 % и его увеличение приводит к снижению степени извлечения, вероятно, за счет процессов обратной сорбции ионов металла на поверхность твердого носителя.

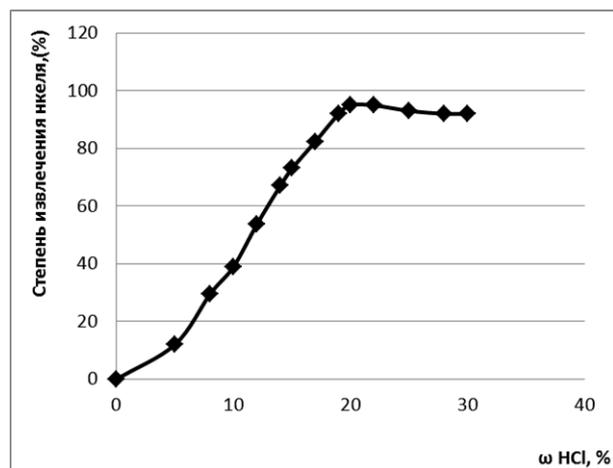


Рис. 1. Зависимость степени извлечения никеля (%) от массовой доли (%) HCl, размер частиц 0,125–0,25 мм

На рис. 2 показано влияние размера частиц отработанного катализатора на эффективность процесса извлечения никеля во времени. Из представленных данных видно, что при переходе от частиц с большим диаметром к частицам с меньшими размерами степень извлечения увеличивается. При этом время обработки составляет не более 60 минут с сохранением высокого выхода хлорида никеля.

Наибольшая скорость выщелачивания наблюдается в первые шестьдесят минут. Это связано с тем, что избыток соляной кислоты реагирует с оксидами металла на поверхности катализатора. Учитывая, что процесс ведут при активном перемешивании, которое обеспечивает вынос продукта из зоны реакции, можно ска-

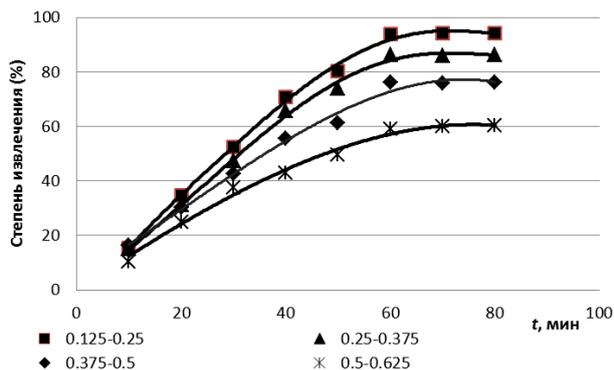


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Ni от продолжительности выщелачивания и степени измельчения образцов катализатора

зать, что реакция протекает в кинетической области на поверхности твердой фазы. На более поздних стадиях доступная для взаимодействия с раствором кислоты поверхность извлекаемого компонента перемещается вглубь твердого материала, что приводит к значительному снижению скорости выщелачивания, которая лимитируется диффузионными процессами [6].

Резкстракция никеля в виде формиата никеля по реакции (II) проводится при концентрации формиата натрия 35–40 % (масс.). Увеличение концентрации ограничено растворимостью HCOONa [4].

Разложение формиата никеля по реакции (III) проводится при температуре 493–523 К в атмосфере аргона. Результаты дериватографического анализа показывают два пика, связанные с испарением остатков влаги в интервале 343–373 К и разложением формиата никеля в интервале температур 493–518 К, что согласуется с литературными данными [4].

Результаты проведенных исследований показывают, что весь технологический процесс регенерации никеля ограничивается длительностью первой стадии. Установлено, что определяющим фактором эффективности процесса являются степень измельчения и время обработки никельсодержащего отхода.

Предлагаемый способ при соблюдении описанных технологических параметров позволяет извлекать до 94 % целевого компонента из твердых металлсодержащих отработанных каталитических комплексов.

На основании полученных данных может быть рекомендована принципиальная схема, представленная на рис. 3.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено влияние концентрации кислоты и размера частиц на степень извлечения

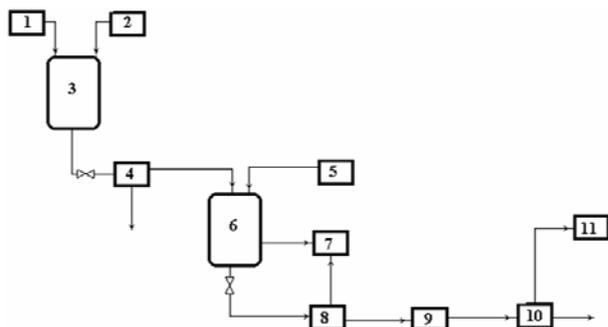


Рис. 3. Принципиальная схема извлечения Ni:

1 – шаровая мельница; 2, 5 – емкость; 3, 6 – реактор периодического действия; 4, 8 – фильтрующая центрифуга; 7 – сборник раствора; 9 – вакуумная барабанная сушилка; 10 – печь; 11 – скруббер

никеля из отработанного катализатора. Показано, что увеличение концентрации соляной кислоты более 25 % (масс) приводит к снижению количеств выщелачиваемого металла.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бобович, Б. Б. Переработка отходов производства и потребления / Б. Б. Бобович, В. В. Девяткин. – М.: Интермет инжиниринг, 2000. – 495 с.
2. Колосницын, В. С. Извлечение никеля из отработанных катализаторов паровой конверсии метана растворами серной кислоты / В. С. Колосницын [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, вып. 4. – С. 551–555.
3. Денисов, С. А. Выбор оптимального экстрагента при кислотном выщелачивании соединений никеля / С. А. Денисов. – Дзержинск, 1998. – Деп. в ВИНТИ.
4. Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч; под общ. ред. А. Т. Пилипенко. – 5-е изд., испр. и доп. – Киев: Наук. думка, 1987. – 828 с.
5. Пат. 2190673 РФ, МПК 7 С 22 В 7/00, 23/00. Способ извлечения никеля из отработанного никельсодержащего катализатора / В. Ф. Желтобрюхов, С. М. Москвичев, С. М. Леденев, Р. Б. Гаджиев; ВолгГТУ. – 2002.
6. Горичев, И. Г. Руководство по неорганическому синтезу: учеб. для студ. вузов / И. Г. Горичев [и др.]. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1997. – 319 с.

R. B. Gadgiev, S. M. Moskvichev, O. O. Tuzhikov, I. L. Gonik, B. Buravov, V. F. Zheltobryukhov

EXTRACTION OF NICKEL OUT OF DEAD-CATALYST OF MORPHOLINE PRODUCTION BY SOLUTION OF CHLORINE HYDRIDE

Volgograd State Technical University

Abstract. Within the work the way of processing of dead-catalyst by solution of chlorine hydride is being analyzed. The research results of extraction of nickel out of dead-catalyst of morpholine production are shown. The efficiency of the suggested way is demonstrated.

Keywords: nickel, catalyst, extraction.

УДК 544.332.2:547.6

Е. А. Зауэр

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: zea@vstu.ru

Сравнением рассчитанных полуэмпирическими квантово-химическими методами теплот образования для 51 полициклического ароматического углеводорода с их экспериментальными значениями в кристаллическом состоянии показано, что наилучшая корреляция между ними наблюдается при использовании метода РМЗ.

Выведено уравнение линейной регрессии, которое может быть использовано для прогнозирования теплот образования в кристаллическом состоянии полициклических ароматических углеводородов.

Ключевые слова: энтальпия образования, кристаллическое состояние, полуэмпирический квантово-химический метод, полициклические ароматические углеводороды.

В предыдущих работах для производных тиофена [1] и адамантана [2–4], для полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [5] в газовом состоянии, а также для производных тиофена и алкилпроизводных адамантана в конденсированном состоянии [6, 7] была установлена хорошая корреляция между значениями эн-

тальпий образования, полученными экспериментально и рассчитанными полуэмпирическими квантово-химическими методами (РМЗ и АМ1), описываемая с помощью уравнений линейной регрессии. Последние были использованы для прогнозирования теплот образования соединений перечисленных выше групп.

Целью данной работы является применение упомянутых расчетных методов для определения энтальпий образования ПАУ в конденсированном состоянии. Для решения поставленной цели были использованы имеющиеся в литературе [8–36] экспериментальные данные о теплотах образования 77 соединений данного класса в кристаллическом состоянии и рассчитаны коэффициенты корреляции между экспериментальными значениями энтальпий образования $\Delta_f H^\circ_{(эксп.)}$ этих соединений и значениями $\Delta_f H^\circ_{(расч.)}$, полученными с использованием полуэмпирических квантово-химических методов PM3, AM1 и MNDO, входящих в программный пакет MOPAC. Результаты квантово-химических расчетов этих соединений ранее были представлены в работе [7]. После исключения из массива данных 26 соединений, для которых рассчитанные энтальпии образования существенно отклоняются от их экспериментальных значений в кристаллическом состоянии, по оставшимся соединениям были вычислены коэффициенты корреляции. Они составили 0,9909; 0,9843 и 0,9509 соответственно для PM3, AM1 и MNDO методов. Согласно [36], наилучшим образом с экспериментальными значениями коррелируют данные, полученные с помощью PM3-метода. Связь между экспериментальными и рассчитанными значениями теплот образования может быть представлена в виде уравнения линейной регрессии следующего вида:

$$\Delta_f H^\circ_{расч.} = 1,2917 \Delta_f H^\circ_{эксп.} + 94,95 \text{ (PM3)}.$$

С помощью этого уравнения была выполнена корректировка теплот образования, вычисленных PM3-методом, для их приведения к экспериментальным данным. Результаты расчетов представлены в таблице, из которой видно, что использование уравнения линейной регрессии позволяет снизить среднее абсолютное отклонение между экспериментальными и рассчитанными PM3-методом значениями теплот образования с 133,08 до 9,74 кДж/моль (примерно в 13 раз).

Для сравнения в этой же таблице приведены средние абсолютные отклонения, полученные в работах [36–38] с применением аддитивно-группового метода, также широко используемого для расчетов энтальпий образования соединений. Сравнение показывает, что средние абсолютные отклонения, полученные с использованием предлагаемого метода, близки к отклонениям, полученным в работе [9], и в 1,5 и в 2,1 раза меньше, чем в работах [38, 39] и в работе [37] соответственно.

Таким образом, сравнением рассчитанных полуэмпирическими квантово-химическими методами теплот образования для 51 полициклического ароматического углеводорода с их экспериментальными значениями в кристаллическом состоянии показано, что наилучшая корреляция между ними наблюдается при использовании метода PM3. Выведенно уравнение линейной регрессии, которое может быть использовано для прогнозирования теплот образования в кристаллическом состоянии полициклических ароматических углеводородов.

Результаты квантово-химических расчетов энтальпий образования

Соединение		Энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$), кДж/моль		Абсолютные отклонения (Δ), кДж/моль					
Но- мер	Название	Эксперимен- тальная	Рассчитанная PM3-методом		При расчете PM3-методом		При расчете аддитивно-групповым методом		
			без коррек- тировки	после коррек- тировки	без коррек- тировки	после коррек- тировки	N. Cohen [9]	E. S. Do- malsky & E. D. Hear- ing [36]	A. Salmon & D. Dalmaz- zone [37,38]
1.	Нафталин C ₁₀ H ₈	76,9±22,0 [8] 77,9 [9]	170,18	58,24	93,28	18,66	7,5 –	– 2,7	4,1 –
2.	1,8-Диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	26,10±3,0 [10] 25,9±1,2 [11]	116,45	16,65	90,35	9,46	7,6 –	– 24,40	1,5 –
3.	2-Пентилнафталин C ₁₅ H ₁₈	-41,67	47,76	-36,53	89,43	5,14			
4.	2,6-Диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	-5,73 [36] -5,7±1,7 [11]	91,25	-2,86	96,98	2,87	18,3 –	– 7,43	0
5.	2,7-Диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	-5,4±1,1 [12]	91,55	-2,63	96,95	2,77	18,0 –	– 7,14	0
6.	2-Метилнафталин C ₁₁ H ₁₀	44,9±1,5 [13] 35,0±2,2 [14]	131,53	28,32	86,63	16,58			

Продолжение таблицы

Соединение		Энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$), кДж/моль			Абсолютные отклонения (Δ), кДж/моль				
Номер	Название	Экспериментальная	Расчитанная РМЗ-методом		При расчете РМЗ-методом		При расчете аддитивно-групповым методом		
			без корректировки	после корректировки	без корректировки	после корректировки	N. Cohen [9]	E. S. Domalsky & E. D. Hearing [36]	A. Salmon & D. Dalmazzone [37,38]
7.	2,3-Диметилнафталин $C_{12}H_{12}$	-2,3±1,1 [11] - 6,1±1,9 [15]	95,31	– 0,28	– 97,61	– 2,58			
8.	1,4,5,8-Тетраметилнафталин $C_{14}H_{16}$	-18,2 ±3,4 [10]	71,62	–18,06	89,82	0,14			
9.	Аценафтен $C_{12}H_{10}$	70,3 [9] 72,0±3,1 [16] 70,0±3,0 [17]	162,51	52,30	92,21	18,00			
10.	Антрацен $C_{14}H_{10}$	129,2 [9] 121,2± 1.8 [8] 116. ± 4.2 [18] 120,0 [19] 107.5 ± 2.8 [20] 127,5± 2.6 [16] 124,3± 2.8 [21]	258,00	126,23	128,80	2,97			
11.	Фенантрен $C_{14}H_{10}$	109.8 ± 1.6 [22] 116.2± 1.4 [8] 110,1± 2.2 [16]	230,23	104,73	120,43	5,07			
12.	Хризен $C_{18}H_{12}$	145.3 ± 2.2 [16]	296,47	156,01	151,17	10,71	13,7	9,26	10,6
13.	Нафтацен $C_{18}H_{12}$	206.7 ± 3.0 [16]	352,87	199,68	146,17	7,03			
14.	1,2-Бензантрацен $C_{18}H_{12}$	170.8 ± 3.3 [16]	311,56	167,69	140,76	3,11	0,9 –	12,0 13,41	0,9
15.	Пирен $C_{16}H_{10}$	125,2± 2.3 [16] 125.5 ± 1.2 [23] 14.7 ± 0.4 [24] 114.7 ± 3.6 [14]	289, 93	150,95	164,73	25,75	15,1 –	– 0,1	9,4
16.	Перилен $C_{20}H_{12}$	182.4 ± 2.7 [16] 182.7 ± 0.46 [24]	343,18	192,17	160,78	9,77	16,3 –	–24,23	20,8
17.	Трифенилен $C_{18}H_{12}$	150. ± 2.9 [16] 151.8 ± 1.5 [25] 141.0 ± 0.46[24]	285,67	147,65	135,67	2,35	3,7	1,44	9,8
18.	Бензо(с)фенантрен $C_{18}H_{12}$	184.9 ± 3.0 [16]	352,19	199,15	167,29	14,25	20,5	38,3	12,9
19.	1,2:3,4-Дибензоантрацен $C_{22}H_{14}$	184.8 ± 8.7 [16]	363,65	208,02	178,85	23,22			
20.	9,10-Дифенилантрацен $C_{26}H_{18}$	308.7 ± 4.5 [16]	491,19	306,76	182,49	1,94	51,8	4,8	28,2
21.	Аценафтилен $C_{12}H_8$	186,7 [9] 190.8 ± 3.5 [16] 193. ± 4. [26] 187. ± 4.6 [17]	305,96	163,36	119,26	23,34	12,2	43,7	0
22.	9,9'-Биантрацен $C_{28}H_{18}$	326.9 ± 4.8 [16]	546,26	349,39	219,36	22,49	35,8	35,2	1,0
23.	5,12-Дигидронафтацен $C_{18}H_{14}$	106. ± 2.7 [16]	230,82	105,19	124,82	0,81	4,5	0,2	4,9
24.	Азулен $C_{10}H_8$	212. [27]	340,35	189,98	128,35	22,02	0,6	–	26,2
25.	4-Метилфенантрен $C_{15}H_{12}$	102,5 [9]	219,95	96,77	117,45	5,73	5,9		
26.	2,7-Диметилфенантрен $C_{16}H_{14}$	36.4 ± 2.3 [28]	151,76	43,98	115,36	7,58	13,0	2,4	9,4
27.	4,5-Диметилфенантрен $C_{16}H_{14}$	88.9 ± 5.9 [29]	217,08	94,55	128,18	5,65	2,2	50,2	43,2
28.	9,10-Диметилфенантрен $C_{16}H_{14}$	47,6 [9]	165,48	54,60	117,88	7,00	4,3	3,8	0,1
29.	3,4,5,6-Тетраметилфенантрен $C_{18}H_{18}$	27. ± 3. [30] 23,4 [9]	147,02	40,31	120,02	13,31	0	53,4	43,4

Окончание таблицы

Но- мер	Соединение Название	Энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$), кДж/моль Эксперимен- тальная	Абсолютные отклонения (Δ), кДж/моль						
			Рассчитанная PM3-методом		При расчете PM3-методом		При расчете аддитивно-групповым методом		
			без коррек- тировки	после коррек- тировки	без коррек- тировки	после коррек- тировки	N. Cohen [9]	E. S. Do- malsky & E. D. Hear- ing [36]	A. Salmon & D. Dalmaz- zone [37,38]
30.	2,4,5,7-Тетраметил- фенантрен $C_{18}H_{18}$	16,0 ± 3, [30] 12,2 [9]	138,58	33,78	122,58	17,78	6,2	48,2	35,5
31.	1,12-Диметилбенз- (а)антрацен $C_{20}H_{16}$	138,9 ± 2,8 [28]	301,26	159,72	162,36	20,82	0,1	59,0	38,2
32.	7,12-Диметилбенз- (а)антрацен $C_{20}H_{16}$	143,8 [9]	278,19	141,86	134,39	1,94	25,8	63,8	37,0
33.	5,6-Диметилхризен $C_{20}H_{16}$	132,5 [9]	267,15	133,31	134,65	0,81	20,4	51,7	44,0
34.	1,3,5-Трифенилбензен $C_{24}H_{18}$	224,6 ± 5,4 [14] 222, ± 3,4 [16] 220,0 ± 3,4 [16]	405,80	240,65	181,80	16,65			
35.	6,6-Дифенилфульвен $C_{18}H_{14}$	297,4 [9]	448,40	273,63	151,00	23,77		–	–
36.	Флуорен $C_{13}H_{10}$	86,7 ± 4,1 [31] 90,2 ± 2,8 [16] 89,9 ± 1,4 [32]	205,11	85,28	118,41	1,42			
37.	Флуорантен $C_{16}H_{10}$	190,2 ± 2,8 [16] 189,8 ± 2,8 [24] 192,0 ± 5,4 [17]	334,78	185,67	144,58	4,53	0,5 –	28,3	0
38.	1,2'-Динафтилметан $C_{21}H_{16}$	162,0 ± 1,9 [33] 162,0 ± 1,9 [25]	326,68	179,40	164,68	17,40			
39.	1,4-Дифенилбензен $C_{18}H_{14}$	163,0 ± 4,6 [34] 158,8 ± 3,4 [16]	301,78	160,12	138,78	2,88			
40.	1,2-Дифенилбензен $C_{18}H_{14}$	179,8 ± 3,1 [16]	316,35	171,40	136,55	8,40			
41.	1,3-Дифенилбензен $C_{18}H_{14}$	161,6 ± 3,1 [16]	304,14	161,95	142,54	0,35			
42.	4,4'-Дифенилбифенил $C_{24}H_{18}$	227, ± 7,0 [16] 227, ± 6,3 [34]	404,57	239,70	177,57	12,70			
43.	Бифенил $C_{12}H_{10}$	86,5 ± 8,0 [16] 100,5 ± 1,5 [8] 90,2 ± 2,8 [16] 98,2 ± 2,5 [16] 99,4	201,09	82,17	114,59	4,33	0,2	0	7,8
44.	Дифенилметан $C_{13}H_{12}$	71,5 ± 2,2 75,1 ± 2,2 [16]	180,87	66,52	109,37	4,98	9,6 –	0,2 –	14,2 –
45.	Пирациклен $C_{14}H_8$	324,1 ± 3,6 [16] 326,6 ± 3,6 [16]	501,12	314,45	177,02	9,65			
46.	Пирацен $C_{14}H_{12}$	84,7 ± 4,1 [16]	190,63	74,07	105,93	10,63	–	24,23	–
47.	Трифенилметан $C_{19}H_{16}$	167,7 ± 4,1 [16] 170,8 ± 3,6 [16] 162,6 ± 4,7 [16]	313,69	169,34	145,99	1,64	0,3	2,9	3,0
48.	Тетрафенилметан $C_{25}H_{20}$	292 [17] 247,2 ± 4,1 [16]	480,93	298,82	188,93	6,82	0,2	4,0	5,9
49.	Триптицен $C_{20}H_{14}$	217,1 ± 1,3 [35]	355,96	202,07	138,86	15,03			
50.	4-Метил-1,1'-бифенил $C_{13}H_{12}$	58 55,4 [9]	161,87	51,81	103,87	6,19	7,8 –	– 4,55	
51.	9,10-Дигидроантрацен $C_{14}H_{12}$	66,40 [9]	158,09	48,88	91,69	17,52	3,2	1,4	10,1
Среднее абсолютное отклонение, кДж/моль					133,08	9,74	10,52	20,08	14,56

Примечание. Жирным шрифтом отмечены значения теплот образования, использованных при расчете коэффициентов корреляции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Zaуэр, E. A.* Энтальпии образования производных тиофена / *E. A. Зауэр* // Химия гетероциклических соединений. – 2010. – № 11. – С. 1638–1643.
2. *Zaуэр, E. A.* Расчет энтальпий образования кислородсодержащих производных адамантана квантово-химическими методами / *E. A. Зауэр, O. A. Зауэр* // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – № 4. – С. 681.
3. *Zaуэр, E. A.* Энтальпии образования алкилпроизводных адамантана / *E. A. Зауэр, O. A. Зауэр* // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. – № 8. – С. 1365–1369.
4. *Zaуэр, E. A.* Энтальпии образования нитро-, нитрокси- и нитрозоадамантанов / *E. A. Зауэр, O. A. Зауэр* // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. – № 10. – С. 1663–1665.
5. *Zaуэр, E. A.* Энтальпии образования полициклических ароматических углеводородов / *E. A. Зауэр* // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82. – № 6. – С. 1135–1144.
6. *Zaуэр, E. A.* Энтальпии образования алкилпроизводных адамантана в конденсированном состоянии / *E. A. Зауэр* // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 64–68.
7. *Zaуэр, E. A.* Энтальпии образования производных тиофена в конденсированном состоянии / *E. A. Зауэр* // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 72–76.
8. *Coleman, D. J.* Heats of combustion of biphenyl, bibenzyl, naphthalene, anthracene and phenanthrene / *D. J. Coleman, G. Pilcher* // Trans. Faraday Soc. – 1966. – V. 62. – P. 821–827.
9. *Cohen, N.* Revised Group Additivity Values for Enthalpies of Formation (at 298 K) of Carbon–Hydrogen and Carbon–Hydrogen–Oxygen Compounds / *N. Cohen* // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1996. – V. 25. – P. 1411.
10. *Mansson, M.* A calorimetric study of peri strain in 1,8-Dimethylnaphthalene and 1,4,5,8-Tetramethylnaphthalene / *M. Mansson* // Acta Chem. Scand., Ser. B. – 1974. – V. 28. – P. 677–680.
11. *Good, W. D.* The enthalpies of combustion and formation of 1,8-dimethylnaphthalene, 2,3-dimethylnaphthalene, 2,6-dimethylnaphthalene, and 2,7-dimethylnaphthalene / *W. D. Good* // J. Chem. Thermodyn. – 1973, 5. – P. 715–720.
12. *Good, W. D.* The enthalpies of formation of selected naphthalenes, diphenylmethanes, and bicyclic hydrocarbons / *W. D. Good, S. H. Lee* // J. Chem. Thermodyn. – 1976. – V. 8. – P. 643–650.
13. *Speros, D. M.* Heats of combustion and formation of naphthalene, the two methylnaphthalenes, cis and trans decahydronaphthalene and related compounds / *D. M. Speros, F. D. Rossini* // J. Phys. Chem. – 1960. – V. 64. – P. 1723–1727.
14. *Richardson, J. W.* Thermal data on organic compounds. XIX. Modern combustion data for some non-volatile compounds containing carbon, hydrogen and oxygen / *J. W. Richardson, G. S. Parks* // J. Am. Chem. Soc. – 1939. – V. 61. – P. 3543–3546.
15. *Colomina, M.* Thermochemical properties of naphthalene derivatives. V. Formation enthalpies of 2,3-dimethylnaphthalene and 2,3-dihydroxynaphthalene / *M. Colomina, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrión* // An. Quim. – 1979. – V. 75. – P. 620–624.
16. *Roux, M. V.* Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / *M. V. Roux, M. Temprado, J. S. Chickos, Y. Nagano* // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2008. – V. 37. – № 4. – P. 1855–1996.
17. *Boyd, R. H.* The heats of combustion of acenaphthene, acenaphthylene, and fluoranthene. Strain and delocalization in bridged naphthalenes / *R. H. Boyd, R. L. Christensen, R. Pua* // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – V. 87. – P. 3554–3559.
18. *Mackle, H.* A high-precision aneroid semi-micro combustion calorimeter / *H. Mackle, O'Hare, P.A.G.* // Trans. Faraday Soc. – 1963. – V. 59. – P. 2693–2701.
19. *Bender, P.* The heats of combustion of anthracene transannular peroxide and dianthracene / *P. Bender, J. Farber* // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – V. 74. – P. 1450–1452.
20. *Parks, G. S.* Thermal data on organic compounds. XXIII. Modern combustion data for fourteen hydrocarbons and five polyhydroxy alcohols / *G. S. Parks, T. J. West, B. F. Naylor, P. S. Fujii, L. A. McClaine* // J. Am. Chem. Soc. – 1946. – V. 68. – P. 2524–2527.
21. *Ribeiro da Silva M.A.V.* Calibration and test of an aneroid mini-bomb combustion calorimeter / *M.A.V. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, L.M.N.B.F. Santos, L. M. Spencer, S. Lima* // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2007. – V. 39. – № 5. – P. 689–697.
22. *Steele, W. V.* Determination of ideal-gas enthalpies of formation for key compounds / *W. V. Steele, R. D. Chirico, A. Nguyen, I. A. Hossenlopp, N. K. Smith* // Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. (AIChE Symp. Ser.). – 1990. – P. 138–154.
23. *Smith, N. K.* Pyrene: vapor pressure, enthalpy of combustion, and chemical thermodynamic properties / *N. K. Smith, R. C. Jr. Stewart, A. G. Osborn, D. W. Scott* // J. Chem. Thermodyn. – 1980. – V. 12. – P. 919–926.
24. *Westrum, E. F.* Strain energies and thermal properties of globular and polynuclear aromatic molecules / *E. F. Westrum, Jr. S. Wong* // AEC Rept. Co-1149-92, Contract AT(11-1)-1149. – 1967. – P. 1–7.
25. *Douslin, D. R.* Thermodynamic properties of organic compounds and thermodynamic properties of fluids / *D. R. Douslin, D. W. Scott, W. D. Good, A. G. Osborn* // Gov. Rep. Announce. Index U.S. – 1976. – V. 76. – P. 97.
26. *Sadowska, K. W.* Ciepło tworzenia i uwodornienia acenaftylenu / *K. W. Sadowska* // Przem. Chem. – 1966. – V. 45. – P. 66–67.
27. *Kovats, E.* Die tabellen 4 und 5 enthalten numerische fehler und lanten richtig / *E. Kovats, H. Gunthard, A. Plattner* // Helv. Chim. Acta. – 1957. – V. 40.
28. *Frisch, M. A.* Strain energies in hydrocarbons from heats to combustion. I. 4,5- and 2,7-dimethylphenanthrenes, 1,12- and 5,8-benzo(c)phenanthrenes and 1',9'- and 3',6-benzanthracenes / *M. A. Frisch, C. Barker, J. L. Margrave, M. S. Newman* // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – V. 85. – P. 2356–2357.
29. *Frisch, M. A.* A high precision calorimeter for the measurement of small energy differences / *M. A. Frisch*. – Ph.D. Thesis for University of Wisconsin, 1962. – P. 1–100.
30. *Karnes, H. A.* Strain energies in hydrocarbons from heats of combustion. III. 3,4,5,6- and 2,4,5,7-tetramethylphenanthrenes / *H. A. Karnes, B. D. Kybett, M. H. Wilson, J. L. Margrave, M. S. Newman* // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – V. 87. – P. 5554–5558.
31. *Sabbah, R.* Thermodynamic study of fluorene and dibenzofuran / *R. Sabbah* // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1991. – P. 128, P. 350.
32. *Rakus, K.* Thermochemistry and thermal decomposition of 9,9'-bifluorenyl and 9,9'-dimethyl-9,9'-bifluorenyl – the stabilization energy of 9-fluorenyl radicals / *K. Rakus, S. P. Verevkin, J. Schatzler, H.-D. Beckhaus, C. Ruchardt* // Chem. Ber. – 1994. – V. 127. – P. 1095–1103.
33. *Good, W. D.* The enthalpies of formation of some bridged-ring polynuclear aromatic hydrocarbons / *W. D. Good* // J. Chem. Thermodyn. – 1978. – V. 10. – P. 553–558.
34. *Balepin, A. A.* Energy effects in polyphenylenes and phenyltetrazoles / *A. A. Balepin, V. P. Lebedev, E. A. Miroshnichenko, G. I. Koldobskii, V. A. Ostrovskii, B. P. Larionov, B. V. Gidasov, Yu. A. Lebedev* // Svoistva Veshchestv Str. Mol. – 1977. – P. 93–98.
35. *Rodgers, D. L.* The enthalpies of combustion and formation of [2.2]-paracyclophane and triptycene / *D. L. Rodgers, E. F. Westrum, Jr.; J.T.S. Andrews* // J. Chem. Thermodyn. – 1973. – V. 5. – P. 733–739.

36. Жданов, Ю. А. Корреляционный анализ в органической химии / Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. – Ростов н/Д.: Изд-во Ростов. ун-та, 1966. – С. 19.

37. Domalski, E. S. Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H- N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K / E. S. Domalski, E. D. Hearing // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1993. – V. 22. – № 4. – P. 805–1159.

38. Salmon, A. Prediction of Enthalpy of Formation in the Solid State (at 298.15 K) using Second-Order Group Contri-

butions. Part 1. Carbon-Hydrogen and Carbon-Hydrogen-Oxygen Compounds / A. Salmon, D. Dalmazzone // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2006. – V. 35. – P. 1443.

39. Salmon, A. Prediction of Enthalpy of Formation in the Solid State (at 298.15 K) Using Second-Order Group Contributions–Part 2. Carbon-Hydrogen, Carbon-Hydrogen-Oxygen, and Carbon-Hydrogen-Nitrogen-Oxygen Compounds / A. Salmon, D. Dalmazzone // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2007. – V. 36. – P. 19.

E. A. Zauer

ENTHALPIY OF FORMATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE CONDENSED STATE

Volgograd State Technical University

Abstract. By comparison of the enthalpies of formation calculated by semi-empirical quantum chemical methods for 51 polycyclic aromatic hydrocarbons with their experimental values in a crystalline state it is shown that the best correlation between them is observed when using PM3 method.

The equation of linear regression which can be used for forecasting of enthalpies of formation in a crystalline state of polycyclic aromatic hydrocarbons is removed.

Keywords: the enthalpies of formation, crystalline state, semi-empirical quantum chemical methods, polycyclic aromatic hydrocarbons.

УДК 547.572'518

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Н. А. Танкабекян

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОАДАМАНТАН-2-КАРБОНИТРИЛА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Разработан новый одностадийный способ синтеза производных 2-аминоадамantan-2-карбонитрила на основе реакции адамантанона-2, ацетонциангидрина и соответствующего амина в присутствии карбоната калия в качестве катализатора. Обнаружено, что реакция может протекать благодаря впервые открытому взаимодействию адамантанона-2 с производными 2-аминопропан-2-карбонитрила, образующихся из ацетонциангидрина и соответствующих аминов.

Ключевые слова: адамантанон-2, α -аминонитрилы, реакция Штрекера.

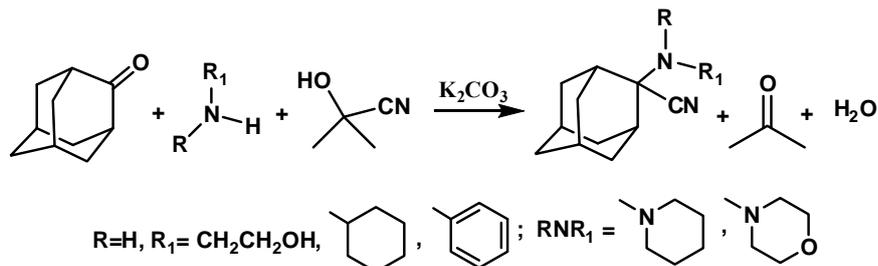
Многие производные адамантана проявляют разнообразные виды биологической активности, некоторые соединения применяются как лекарственные препараты [1]. Уже в ранних работах по синтезу 2-алкил(арил)аминоадамantanов [2] показано проявление широкого спектра фармакологической активности данных соединений. Исследования в области синтеза и исследования активности 2-производных адамантана продолжают по настоящее время [3, 4]. Опубликованные недавно результаты исследований биологической активности гидроксиминоалкиладамантанов – структурных аналогов ремантадина, также замещенных в положение второй адамантильной группы, показали их значительную противовирусную и иные виды активности [5, 6]. Исходными соединениями

для синтеза аминотильных производных являются соответствующие адамантилсодержащие α -аминонитрилы. Традиционные методы синтеза α -аминонитрилов состоят во взаимодействии карбонильного соединения, амина и цианистого водорода, в качестве источника которого используют цианиды щелочных металлов [7] или силилцианиды [8]. Очевидным недостатком данных методов является использование сильнотоксичных или достаточно труднодоступных реагентов.

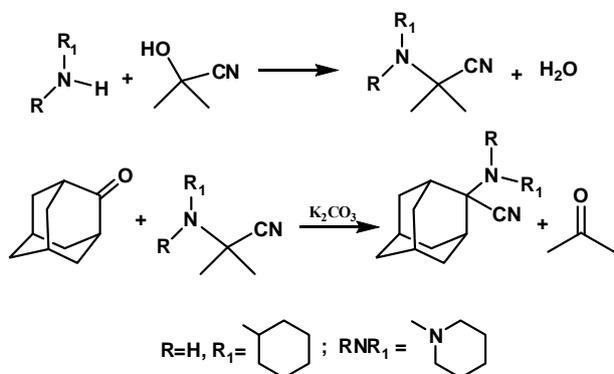
Ранее авторами разработан способ получения адамантилсодержащих аминонитрилов на основе реакции 2-циано-2-гидроксиадамantan (адамantanонциангидрина) с аммиаком, первичными и вторичными аминами, а также гидразинами [9]. Для синтеза адамантилсодержа-

щих α -аминитрилов из малоосновных аминов ряда анилина предложен иной путь, состоящий во взаимодействии соответствующих адамантиленаминов с ацетонциангидрином [10]. Предполагалось, что одностадийный синтез производных 2-аминоадамантан-2-карбонитрила путем прямого взаимодействия амина, адамантанона-2 и ацетонциангидрина невозможен из-за протекания побочной реакции амина с ацетонциангидрином с образованием соответствующих производных 2-аминопропан-2-карбонит-

рила. Сведения о проведении подобных синтезов в литературе также отсутствуют. Однако авторами обнаружено, что вышеописанный одностадийный способ получения адамантилсодержащих нитрилов успешно протекает при смешении адамантанона-2, амина и ацетонциангидрина в мольных соотношениях 1:1.3:1.5 и температуре 100–120 °С в присутствии каталитических количеств карбоната калия без растворителя с выходом производных 2-аминоадамантан-2-карбонитрила 65–80 %.



Данная реакция может быть использована в качестве метода получения как алкил-, так и ариламиноснитрилов с адамантильным радикалом. Удобство разработанного способа синтеза заключается в его одностадийности, использовании небольшого избытка ацетонциангидрина и амина, отсутствии растворителя, возможности проведения всего процесса и перегонки продукта в одной реакционной колбе. С целью объяснения селективного образования производных 2-аминоадамантан-2-карбонитрила проводились отдельные предполагаемые стадии вышеуказанной реакции. Для этого были синтезированы некоторые производные 2-аминопропан-2-карбонитрила по реакции ацетонциангидрина с аминами. Полученные соединения после очистки перегонкой вводились во взаимодействие с адамантаном-2 в присутствии карбоната калия:



Авторами найдено, что данное взаимодействие приводит к образованию целевых про-

дуктов с высоким выходом. Следует отметить, что обнаружить описание этой реакции в литературе не удалось, и она, по-видимому, является новой, неизученной разновидностью реакции Штрекера.

Строение синтезированных соединений подтверждено ЯМР¹H-спектроскопией и элементным анализом. В частности, подтверждением протекания данной реакции является появление сигналов протонов алкильных групп и протонов метиновых (метиленовых) групп у атома азота в области 2,5–3,5 м.д.

Разработанный метод синтеза может быть использован для получения ряда 2-алкил(арил)-аминоадамантан-2-карбонитрилов, гидрирование которых приведет к несимметричным аминам, содержащим 2,2-дизамещенный адамантильный фрагмент [11], а взаимодействие с реактивами Гриньяра – к аминосодержащим адамантилированным кетонам [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-(Циклогексиламино)адамантан-2-карбонитрил. Способ 1. В круглодонную колбу с нисходящим холодильником (установку для перегонки) загружают смесь 5 г (0,033 моль) адамантанона-2, 4,7 г (0,055 моль) ацетонциангидрина, 5 г (0,05 моль) циклогексиламина и 0,1 г карбоната калия и нагревают в течение 2 часов, при этом при 70–75 °С отгоняется эквимолярное количество смеси воды и ацетона. Затем остаток перегоняют в вакууме из той же колбы, собирая фракцию с т. кип. 224–227 °С/20 мм рт. ст. Получают 6,9 г (0,027 моль, 81 %) 2-(цик-

логексиламино)адамантан-2-карбонитрила. т.пл. 93–94 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,68 с (1H, NH); 1,05–2,25 м (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$; 10H, ); 2,62 м (1H, -CH-N).

Способ 2. Смесь 15 г (0,17 моль) пиперидина и 12 г (0,14 моль) ацетонциангидрина нагревают до 120–130 °С, отгоняя реакционную воду. По окончании реакции продукт перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т.кип. 119–120 °С/ 20 мм. рт. ст. Получают 17,0 г (0,102 моль, 73 %) 2-(N-циклогексиламино)пропан-2-карбонитрила, бесцв. кристаллы, т.пл. 47–50 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,03–1,15 м (4H, 2 CH₂); 1,21–1,32 м (2H, CH₂); 1,35 с (6H, 2 CH₃); 1,52 д (1H, NH, J=0,5); 1,64–1,71 м (2H, CH₂); 1,82–1,84 м (2H, CH₂); 2,58 м (1 H, CHN).

Смесь 3 г (0,02 моль) адамантана-2, 3,7 г (0,022 моль) 2-(N-циклогексиламино)пропан-2-карбонитрила и 0,1 г карбоната калия нагревают в колбе с нисходящим холодильником при 80–100 °С в течение 30–40 минут, при этом отгоняется эквимолярное количество ацетона. По окончании реакции реакционную смесь разгоняют в вакууме, получая 3,5 г (0,014 моль, 67 %) 2-(циклогексиламино)адамантан-2-карбонитрила, т. кип. 225–228 °С (20 мм рт. ст). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,67 с (1H, NH); 1,07–2,25 м (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$; 10H, ); 2,62 м (1H, -CH-N).

2-(N-Фениламино)адамантан-2-карбонитрил. Смесь 5 г (0,033 моль) адамантана-2, 3,5 г (0,038 моль) анилина, 4,3 г (0,05 моль) ацетонциангидрина и 0,1 г карбоната калия нагревают в колбе с нисходящим холодильником (установке для простой перегонки) до 90–100 °С. Наблюдается вспенивание реакционной массы и отгонка образующегося ацетона. По окончании отгонки ацетона (40–50 мин) реакционную массу выдерживают при 100 °С еще 1 час. После этого перегонкой в вакууме получают 6,3 г (0,025 моль, 75 %) 2-(N-фениламино)адамантан-2-карбонитрила, т.пл. 171–173 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,53–2,30 м (14H, Ad), 3,48 с (1H, NH), 6,74–6,77 м (3H, Ph), 7,05–7,12 м (2H, Ph).

2-(2-Гидроксиэтиламино)адамантан-2-карбонитрил. Аналогично, из 5 г (0,033 моль) адамантана-2, 4 г (0,047 моль) ацетонциангидрина, 2,6 г (0,043 моль) 2-аминоэтанола и 0,1 г карбоната калия после перегонки в вакууме получают 5,7 г (0,026 моль, 79 %) 2-(2-гидроксиэтиламино)адамантан-2-карбонитрила, вязкое масло, т.кип. 190–193 °С (20 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,20 с (1H, NH), 1,43–2,24 м (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$), 2,68 с (1H, OH), 3,01 т (2H, CH₂N, J=1,2), 3,59 т (2H, CH₂O, J=1,3).

2-(N-Пиперидино)адамантан-2-карбонитрил. Способ 1. Аналогично, из 5 г (0,033 моль) адамантана-2, 4,3 г (0,05 моль) пиперидина, 5,1 г (0,06 моль) ацетонциангидрина и 0,1 г карбоната калия после выделения получают 6,4 г (0,026 моль, 80 %) 2-(N-пиперидино)адамантан-2-карбонитрила, т.пл. 77–78 °С, т. кип. 210–212 °С (18 мм рт. ст). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,35–2,32 м (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$, 6H, 3 -CH₂-), 2,60 уш.с. (4H, 2 -CH₂N-).

Способ 2. Смесь 8,5 г (0,1 моль) пиперидина и 8,5 г (0,1 моль) ацетонциангидрина нагревают до 100 °С в течение часа, после чего реакционная масса расслаивается на две фазы. Нижнюю, водную фазу отделяют, органический слой перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т.кип. 114–115 °С/ 20 мм. рт. ст. Получают 9,9 г (0,065 моль, 65 %) 2-(N-пиперидино)пропан-2-карбонитрила, бесцв. жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,33–1,47 м (2H, CH₂); 1,40 т (6H, 2 CH₃, J=0,3); 1,52 м (4H, 2 CH₂); 2,49 т (4 H, (CH₂)₂N, J=0,6).

Смесь 4 г (0,027 моль) адамантана-2, 5 г (0,032 моль) 2-(N-пиперидино)пропан-2-карбонитрила и 0,2 г карбоната калия нагревают в колбе с нисходящим холодильником при 100 °С в течение 4 часов, при этом отгоняется ацетон и небольшое количество пиперидина. По окончании реакции реакционную смесь разгоняют в вакууме, получая 5,1 г (0,021 моль, 78 %) 2-(N-пиперидино)адамантан-2-карбонитрила, т.пл. 78–79 °С, т. кип. 211–213 °С (18 мм рт. ст). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,35–2,34 м (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$, 6H, 3 -CH₂-), 2,60 уш.с. (4H, 2 -CH₂N-).

2-(N-Морфолино)адамантан-2-карбонитрил. Аналогично способу 1, из 5 г (0,033 моль) адамантана-2, 3,5 г (0,04 моль) морфолина, 4,3 г (0,05 моль) ацетонциангидрина и 0,1 г карбоната калия после выделения получают 6,4 г (0,026 моль, 79 %) 2-(N-морфолино)адамантан-2-карбонитрила, т. кип. 170–180 °С / 15 мм рт.ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,38–2,20 м (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$), 2,56 т (4H, (CH₂)₂N, J=0,6), 3,72 т (4H, (CH₂)₂O, J=0,8).

Спектры ЯМР ^1H полученных соединений записывались на спектрометре «Varian Mercury-300», рабочая частота – 300 МГц. В качестве растворителя использовался четырехлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС или ТМС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Морозов, И. С. Фармакология адамантанов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград: Волгоградская мед. академия, 2001. – 320 с.

2. А.с. 1018361 СССР МКИ C07C 211/00.А61К31/13 / Зайцева Н. М., Климова Н. В., Лаврова Л. Н., Морозов И. С. (СССР). – 1994.
3. Попов, Ю. В. О реакции конденсации адамантана-2 с некоторыми метиленактивными соединениями / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабекян // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 29–32.
4. Rohde, J. J. Discovery and Metabolic Stabilization of Potent and Selective 2-Amino-N-(adamant-2-yl) Acetamide 11 β -Hydroxysteroid Dehydrogenase Type 1 Inhibitors / J. J. Rohde, M. A. Plushchev, B. K. Sorensen // J. Med. Chem. – 2007. – V. 50. – P. 149–164.
5. Zoidis, G. Design and synthesis of bioactive adamantaminoalcohols and adamantanamines / G. Zoidis, N. Kolocouris, J. M. Kelly, S. R. Prathalingam, L. Naesens, E. De Clercq // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2010. – V. 45, № 11. – P. 5022–5030.
6. Fytas, Ch. Novel Lipophilic Acetohydroxamic Acid Derivatives Based on Conformationally Constrained Spiro Carbocyclic 2,6-Diketopiperazine Scaffolds with Potent Trypanocidal Activity / Ch. Fytas, G. Zoidis, N. Tzoutzas, M. C. Taylor, G. Fytas, J. M. Kelly // J. Med. Chem. – 2011. – V. 54. – P. 5250.
7. Orere, D. M. Conversion of aldehydes and ketones into nitriles containing an additional carbon atom / D. M. Orere, C. B. Reese // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1977. – № 8. – P. 280–281.
8. Evans, D. A. Cyanosilylation of aldehydes and ketones. A convenient route to cyanohydrin derivatives / D. A. Evans, L. K. Truesdale, G. L. Carroll // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1973. – № 2. – P. 55–56.
9. Попов, Ю. В. Синтез 2-амино-2-цианоадамантиана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 49–52.
10. Попов, Ю. В. Синтез 2-фениламино-2-цианоадамантиана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 46–49.
11. Попов, Ю. В. Восстановление адамантилсодержащих аминитрилов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабекян // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 32–34.
12. Попов, Ю. В. Синтез аминокетонов и гидроксикетонов ряда адамантана / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, В. А. Толкачева, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 69–71.

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, N. A. Tankabekyan

ONE-POT SYNTHESIS OF 2-AMINOADAMANTANE-2-CARBONITRILE DERIVATIVES

Volgograd State Technical University

Abstract. Discovered novel one-pot synthesis of 2-aminoadamantane-2-carbonitrile derivatives by means of adamantanone-2, acetone cyanohydrine and corresponding amine reaction in presence of calcium carbonate as catalyst. It was found, that reaction can proceed due to first time discovered interaction of adamantanone-2 with 2-aminopropane-2-carbonitrile derivatives, synthesized from acetone cyanohydrine and corresponding amines.

Keywords: adamantanone-2, α -aminonitriles, Strecker reaction.

УДК 547.572.6

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабекян

РЕАКЦИЯ 2-АДАМАНТИЛИДЕНАЦЕТОНИТРИЛА С РЕАКТИВАМИ ГРИНЬЯРА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru.

Разработан новый метод синтеза непредельных кетонов с адамантиленовой группой по реакции 2-адамантилиденацетонитрила с реактивами Гриньяра. Обсуждаются особенности протекания взаимодействия. Синтезированные соединения могут использоваться, как удобные синтоны для получения спирогетероциклов и аминопроизводных адамантана.

Ключевые слова: производные адамантана, реактивы Гриньяра, непредельные кетоны.

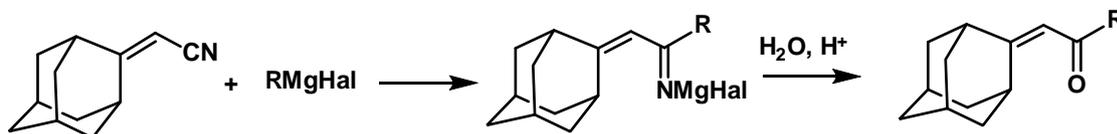
Химия адамантилсодержащих веществ, замещенных в мостиковое положение адамантильной группы, продолжает развиваться, что связано с практически ценными свойствами, проявляемыми рядом соединений данного строения [1, 2]. В продолжение исследований в области синтеза 2-замещенных производных адамантана

[3–6], авторами разработан способ синтеза α,β -ненасыщенных кетонов, содержащих 2,2-адамантиленовую группу. Ранее показано, что конденсация адамантана-2 с алифатическими кетонами приводит к смеси алкил-2,2-адамантиленметилкетонов и продуктов кротоновой конденсации алифатических кетонов [7]. Это серьезно

усложняет выделение и очистку целевых продуктов. Сами же адамантилсодержащие α,β -ненасыщенные кетоны являются удобными синтонами для получения спирогетероциклических и аминопроизводных адамантана.

Одним из известных методов получения кетонов является взаимодействие металлоргани-

ческих соединений с нитрилами карбоновых кислот [8]. Ранее показано, что данная методика применима и для нитрилов ряда адамантана [9]. Авторами впервые осуществлен синтез α,β -ненасыщенных кетонов, содержащих 2,2-адамантиленовую группу по реакции адамантилиденацетонитрила с реактивами Гриньяра.



R = Me, Ph

Показано, что реакция протекает без побочного присоединения второй молекулы алкил(арил)магнийгалогенида, что приводило бы к образованию третичных аминов, а также без побочного 1,4-присоединения, в общем случае нехарактерного для большинства магнийорганических соединений. Найдено, что 2-адамантилиденацетонитрил менее реакционноспособен по отношению к реактивам Гриньяра, чем обычные нитрилы карбоновых кислот. В частности, обнаружено, что использование тетрагидрофурана в качестве растворителя приводит к очень низкой конверсии исходного нитрила, который остается основным компонентом реакционной смеси даже при четырехкратном избытке метилмагнийиодида. С другой стороны, использование диэтилового эфира или смеси диэтиловый эфир – тетрагидрофуран приводит к образованию целевых продуктов с удовлетворительными выходами. Данный факт может объясняться различием образующихся комплексов реактивов Гриньяра с используемыми растворителями и их различной реакционной способностью при последующем взаимодействии с 2-адамантилиденацетонитрилом.

Состав и строение синтезированных кетонов подтверждены методами спектроскопии ЯМР¹H и масс-спектрометрии. В частности, их строение доказывается наличием сигналов как протонов адамантильной группы, так и вводимых метильной или фенильной групп. Протон метиновой группы обоих соединений резонирует в области 4,9 м.д. В масс-спектрах обоих соединений присутствуют пики, соответствующие их молекулярным ионам, дальнейший распад протекает через отрыв ацильной или фенильной групп.

Разработанный метод синтеза может быть использован для получения ряда алкил(арил)-

2,2-адамантилиденметилкетонов, ценных продуктов для синтеза потенциально биологически активных веществ [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метил-2,2-адамантиленметилкетон. В плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником загружают 1 г (0,042 моль) магния, 20 мл абсолютного диэтилового эфира и порциями прибавляют 5,7 г (0,040 моль) метилиодида, не допуская чрезмерного кипения. После этого смесь нагревают еще 1 час, охлаждают, и в один прием приливают раствор 4,3 г (0,025 моль) 2-адамантилиденацетонитрила в 15 мл диэтилового эфира. Смесь нагревают в течение 6 часов. По окончании реакции по каплям добавляют 5 мл воды, потом 10 мл разбавленной соляной кислоты. Смесь нагревают до разделения слоев, органический слой отделяют, сушат, растворитель отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 144–146 °С/20 мм рт. ст. Получают 2,3 г (0,012 моль, 58 %) метил-2,2-адамантиленметилкетона. т.пл. 39–42 °С. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,20–2,02 м (12H, _{2,2}-Ad); 1,96с (3H, CH₃); 2,52с (1H, Ad); 3,09с (1H, Ad); 4,89с (1H, -CH=). Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), m/e (I_{отн.} %): 190,0 [M⁺] (1), 189,0 (4), 188,0 (100), 187,3 (23), 172,0 (8), 158,0 (5), 146,5 [M - CH₃C(O)] (3).

Фенил-2,2-адамантиленметилкетон. Аналогично, из 1,2 г (0,05 моль) магния, 6,1 г (0,04 моль) бромбензола, 4,3 г (0,05 моль) в 20 мл диэтилового эфира получают раствор фенолмагнийбромида, к которому приливают раствор 4,5 г (0,026 моль) 2-адамантилиденацетонитрила в 15 мл тетрагидрофурана. После выделения получают 4,5 г (0,018 моль, 69 %) фенил-2,2-адамантиленметилкетона, т. кип. 210–213 °С / 20 мм рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,19–1,97 м (12H,

$_{2,2}$ -Ad); 2,49 с (1H, Ad); 3,05 с (1H, Ad); 4,88 с (1H, -CH=); 7,00–7,44 м (5 H, Ph). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,20–2,02 м (12H, $_{2,2}$ -Ad); 1,96с (3H, CH₃); 2,52 с (1H, Ad); 3,09 с (1H, Ad); 4,89 с (1H, -CH=). Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), m/e (I_{отн.}, %): 252,2 [M⁺] (48), 251,3 (100), 105,2 (6), 77,2 [C₆H₅] (3).

Спектры ЯМР¹H полученных соединений записывались на спектрометре «Varian Mercury-300», рабочая частота – 300 МГц. В качестве растворителя использовался четырехлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС или ТМС. Хромато-масс-спектрометр «Varian “Saturn 2100 T/GC 3900”», 70 эВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Морозов, И. С. Фармакология адамантанов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград: Волгоградская мед. академия, 2001. – 320 с.
2. Zoidis, G. Design and synthesis of bioactive adamantanolalcohols and adamantanamines / G. Zoidis, N. Kolocouris, J. M. Kelly, S. R. Prathalingam, L. Naesens, E. De Clercq // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2010. – V. 45, № 11. – P. 5022–5030.
3. Попов, Ю. В. О реакции конденсации адамантанона-2 с некоторыми метиленактивными соединениями / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабекян // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 29–32.
4. 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.
5. Попов, Ю. В. Синтез 2-амино-2-цианоадамнтана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 49–52.
6. Попов, Ю. В. Синтез 2-фениламино-2-цианоадамнтана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 46–49.
7. Попов, Ю. В. Реакции адамантан-2-она и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, А. И. Дистель // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 42–45.
8. Попов, Ю. В. Синтез аминокетонов и гидроксикетонов ряда адамантана / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, В. А. Толкачева, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 69–71.
9. Stamatiou, G. Novel 3-(2-Adamanty)pyrrolidines with Potent Activity Against Influenza A Virus—Identification of Aminoadamantane Derivatives Bearing Two Pharmacophoric Amine Groups / G. Stamatiou, An. Kolocouris, N Kolocouris [and others] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2001. – V. 11. – P. 2137–2142.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, O. Yu. Safronova, N. A. Tankabekyan

THE REACTION OF 2-ADAMANTYLIDENEACETONITRIL WITH GRIGNARD REAGENTS

Volgograd State Technical University

Abstract. A novel method for synthesis of unsaturated ketones containing adamantly group are developed. Particularity of reaction proceeding are discussed. The compounds synthesized may be used as synthones for obtaining of spiroheterocycles and amino- derivatives of adamantane.

Keywords: adamantane derivatives, Grignard reagents, unsaturated ketones.

УДК 547.43

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Т. Т. Нгуен

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СПИРТОВ С β -ДИКЕТОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Обнаружено, что взаимодействие β -дикетонных со спиртами в присутствии наночастиц меди, кобальта или никеля приводит к образованию сложных эфиров.

Ключевые слова: наночастицы металлов, β -дикетоны, алкилирование, спирты.

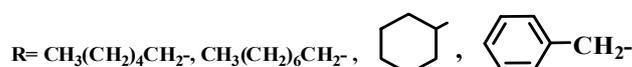
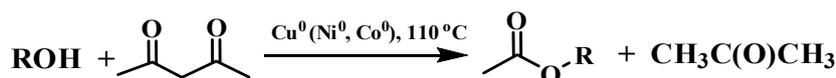
Наночастицы металлов переменной валентности привлекают все больший интерес исследователей в качестве катализаторов и реагентов

в органическом синтезе [1–3]. В частности, ультрадисперсная медь и никель применялась для алкилирования 2,4-пентандиона алкилгало-

генидами [4], что привело к разработке нового метода получения адамантилированных дикетонов без использования 1,3-дегидроадамантина в качестве исходного реагента [5] или предварительного получения β-дикетонатов металлов [6]. С другой стороны, известно, что наночастицы металлов способны катализировать реакции алкилирования кетонов спиртами [7, 8]. Данный факт является несомненной препаративной ценностью. Представлялось интересным использовать это свойство и для алкилирования β-дикетонов, заменив в качестве алки-

лирующих агентов алкилгалогениды на более доступные спирты.

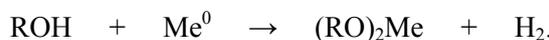
Авторами впервые проведено взаимодействие некоторых спиртов с ацетилацетоном с использованием коллоидных частиц переходных металлов при температуре 110 °С, в ходе реакции наблюдалась отгонка легколетучего соединения. Оказалось, что единственным продуктом взаимодействия оказались не ожидаемые карбонильные соединения, а сложные эфиры уксусной кислоты. Легколетучее соединение, отгонявшееся в ходе реакции, представляло собой ацетон.



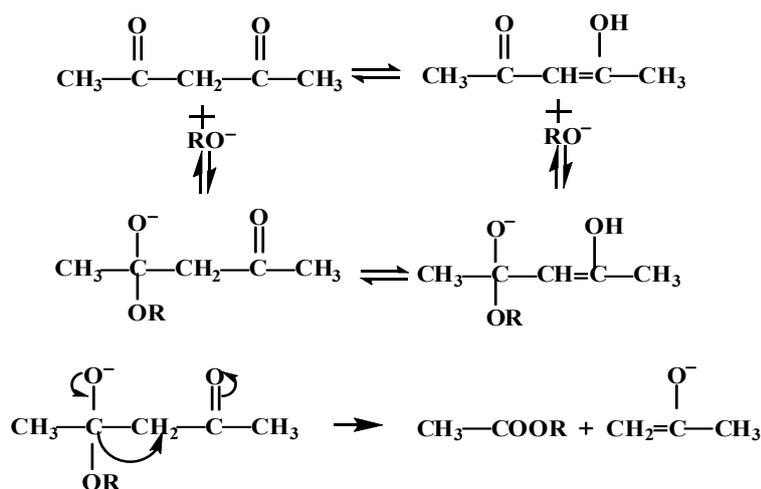
Хотя обнаруженная реакция не является удобным способом синтеза сложных эфиров, с теоретической точки зрения факт их образования является интересным. По литературным данным, подобные реакции с участием β-дикетонов протекают только при 150–250 °С и давлении водорода 100 атм, или в присутствии большого количества щелочи или хлористого водорода (мольное отношение катализатора к дикетону ≥1:1) и длительном нагревании (до 100 ч) при 60 °С [9, 10]. Авторами использованы только ультрадисперсные частицы Ni, Co и Cu в отсутствие кислых или основных катализаторов, реакционная смесь нагревается в течение 8 часов с выходом алкил(арилалкил)аце-

татов до 98 %. При этом никель и кобальт показали себя более активными катализаторами этого взаимодействия, чем медь.

По предложению авторов, используемые металлы в ультрадисперсном состоянии благодаря своей высокой реакционной способности способны в рассматриваемой реакционной системе не только к прямому взаимодействию с 2,4-пентандионом, но и со спиртами с образованием алкоголятов:



В дальнейшем реакция протекает по механизму реакции алкоголиза в присутствии щелочи [11].



По-видимому, в результате подобных превращений образуются ацетон и соответствующие сложные эфиры, а предполагавшееся ранее алкилирование β-дикетонов промежуточно об-

разующимися из спиртов альдегидами осуществиться не может.

Таким образом, впервые обнаружено, что взаимодействие β-дикетонов со спиртами в при-

сутствии ультрадисперсных частиц металлов приводит к получению сложных эфиров. Дальнейшее изучение свойств коллоидных частиц металлов как катализаторов и реагентов органического синтеза представляется актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ультрадисперсные частицы металлов синтезированы химическим восстановлением их солей по методикам [11, 12]. Согласно литературным данным, диаметр полученных частиц никеля составляет 4–16 нм. Выделение осуществлялось центрифугированием, отмывкой диэтиловым эфиром или ацетоном с последующим вакуумированием частиц металлов.

н-Гексилацетат. 3 г (0,051 моль) дисперсного никеля и 12 мл (0,117 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение 1 ч. Добавляют 13,5 мл (0,108 моль) *н*-гексилового спирта и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу отфильтровывают от механических примесей. Продукт выделяют перегонкой. Выход 76 %, т.кип. 168–170 °С (лит. т. кип. 167–169 °С [13]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,845 т (3H, CH_3), 1,258 с (6H, 3CH_2), 1,534 т (2H, CH_2), 1,917 с (3H, CH_3COO), 3,926 т (2H, CH_2O).

н-Октилацетат. 3 г (0,051 моль) дисперсного никеля и 12 мл (0,117 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение 1 ч. Добавляют 15,7 мл (0,1 моль) *н*-октилового спирта и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу отфильтровывают от механических примесей. Продукт выделяют перегонкой. Выход 74 %, т.кип. 210–212 °С (лит. т. кип. 210–211 °С [13]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,832 т (3H, CH_3), 1,237 д (10H, 5CH_2), 1,526 т (2H, CH_2), 1,889 с (3H, CH_3COO), 3,913 т (2H, CH_2O).

Циклогексилацетат (способ 1). 6,4 г (0,1 моль) коллоидной меди и 15 мл (0,146 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение 1 ч. Добавляют 10 мл (0,096 моль) циклогексанола и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу отфильтровывают от механических примесей. Продукт выделяют перегонкой. Выход 70,4 %, т.кип. 172–174 °С (лит. т. кип. 172–173 °С [13]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,169–1,308 м (6H, 3CH_2), 1,71 д (4H, 2CH_2), 1,893 с (3H, CH_3COO), 4,578 с (2H, CH-O).

Циклогексилацетат (способ 2). 3 г (0,051 моль) дисперсного никеля и 12 мл (0,117 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение

1 ч. Добавляют 10 мл (0,096 моль) циклогексанола и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу отфильтровывают от механических примесей. Продукт выделяют перегонкой. Выход 73 %, т.кип. 173–174 °С.

Бензилацетат (способ 1). 3 г (0,051 моль) дисперсных частиц кобальта и 12 мл (0,117 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение 1 ч. Добавляют 10 мл (0,097 моль) бензилового спирта и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу отфильтровывают от механических примесей. Продукт выделяют перегонкой. Выход 98 %, т.кип. 205–207 °С, ρ_{D}^{20} 1,5018 (лит. ρ_{D}^{20} 1,5020 [13]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,847 с (3H, CH_3COO), 4,906 с (2H, CH_2O), 7,089–7,166 м (5H, C_6H_5).

Бензилацетат (способ 2). 3 г (0,051 моль) дисперсных частиц кобальта и 12 мл (0,117 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение 1 ч. Добавляют 10 мл (0,097 моль) бензилового спирта и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу отфильтровывают от механических примесей. Продукт выделяют перегонкой. Выход 97 %, т.кип. 205–207 °С, ρ_{D}^{20} 1,5018.

Спектры ЯМР ^1H 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. *Понов, Ю. В.* Гидрирование некоторых непредельных соединений при катализе наночастицами металлов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 39–43.
2. *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(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – С. 38–43. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9).
3. *Мохов, В. М.* О восстановлении нитроароматических соединений гидразингидратом при катализе наночастицами металлов переменной валентности / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 69–72.

4. Мохов, В. М. О взаимодействии некоторых алкилгалогенидов с 2,4-пентадионом при катализе наночастицами меди / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, 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. 36–38.

5. Бутов, Г. М. Исследование взаимодействия 1,3-дегидроадамантиана с алифатическими фторированными β -дикетонами / Г. М. Бутов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 25–27.

6. Морено-Маньяс, М. α -Алкилирование и α -арилирование β -дикарбонильных соединений с использованием их комплексов с переходными металлами / М. Морено-Маньяс, Х. Марке, А. Вальрибера // Изв. РАН. Сер. хим. – 1997. – № 3. – С. 418–427.

7. Alonso, F. The α -Alkylation of Methyl Ketones with Primary Alcohols Promoted by Nickel Nanoparticles under

Mild and Ligandless Conditions / F. Alonso, P. Riente, M. Yus // SYNLETT. – 2007. – № 12. – P. 1877–1880.

8. Alonso, F. Alcohols for the α -Alkylation of Methyl Ketones and Indirect Aza-Wittig Reaction Promoted by Nickel Nanoparticles / F. Alonso, P. Riente, M. Yus // Eur. J. Org. Chem. – 2008. – P. 4908–4914.

9. Leland, J. B. Polarity and Alcoholysis of 1,3-Diketones and β -Keto Esters / Leland J. Beckham, Homer Adkins // J. Am. Chem. Soc. – 1934. – V. 56, № 5. – P. 1119–1123.

10. Leland, J. B. Alcoholysis of 1,3-Diketones / Leland J. Beckham, Homer Adkins // J. Am. Chem. Soc. – 1934. – V. 56, № 12. – P. 2676–2679.

11. Boudjahem, A.-G. Study of Support Effects on the Reduction of Ni^{2+} Ions in Aqueous Hydrazine / A.-G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. M. Bettahar // Langmuir. – 2004. – V. 20, № 1. – P. 208–213.

12. Chen, Dong-Hwang. Synthesis of Nickel Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions / Dong-Hwang Chen, Szu-Han Wu // Chem. Mater. – 2000. – № 5, 12. – P. 1354–1360.

13. Alfa Aesar Research Chemicals, Metals and Materials: Каталог химических реактивов. – 2006–2007.

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, T. T. Nghuen

ON THE REACTION OF ALCOHOLS WITH β -DIKETONES IN PRESENCE OF ULTRADISPERSED METAL PARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract. Discovered, that the reaction of β -diketones with alcohols in presence of copper, cobalt or nickel nanoparticles leads to foundation of esters.

Keywords: metal nanoparticles, β -diketones, alkylation, alcohols.

УДК 547.599.6+547.304.7

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Сафронова, Н. А. Танкабеян

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИС-ТРИМЕТИЛСИЛИЛАМИДА ЛИТИЯ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Разработаны новые методы синтеза 2-гидрокси-2-карбоксиялкадамантанов и замещенных 2,2-спироэпоксиадамтанов на основе реакций адамантанона-2 с использованием в качестве катализатора бис-триметилсилиламида лития. Все стадии процессов получения производных адамантана проводятся в одном реакторе в мягких условиях.

Ключевые слова: производные адамантана, адамантанон-2, бис-триметилсилиламид лития.

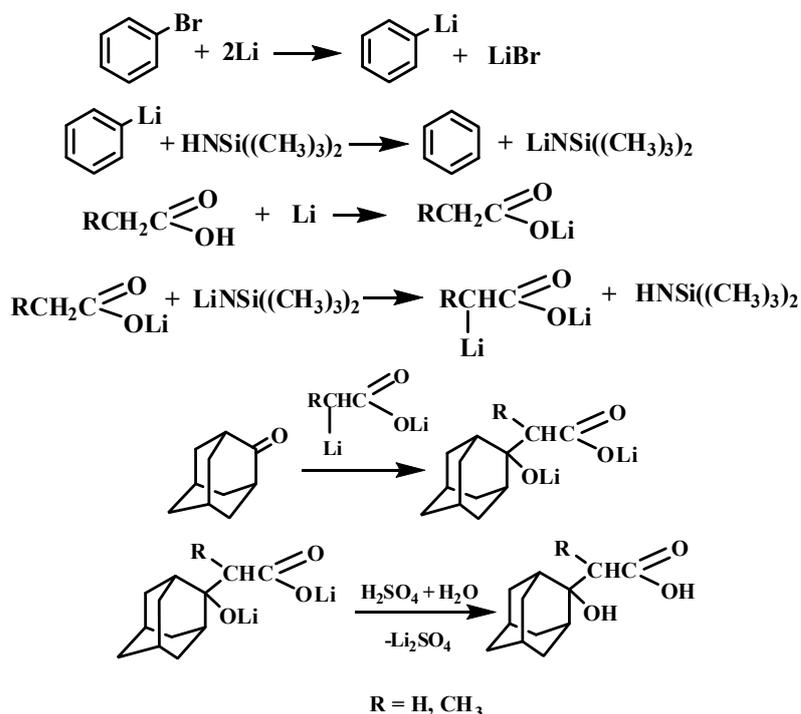
Производные адамантана, замещенные с положением 2, продолжают оставаться объектом широких исследований [1–5] вследствие перспективности их использования в качестве фармакологически активных веществ и синтонов для их получения [6]. Литийорганические соединения наряду с магнийорганическими занимают особое место среди других и широко применяются в качестве металлирующих агентов в разнообразных синтезах. Обычно реакции с их участием проводят в присутствии сильных

оснований, выполняющих роль переносчиков лития и ускоряющих процесс n -бутиллития и литийдиизопропиламида в среде тетрагидрофурана при -78 °C [7]. Этот метод достаточно трудоемкий, поскольку предполагает предварительную обработку установки азотом, поддержание низкой температуры реакции и сложный этап выделения. Известно например, что адамантанон-2 реагирует с дилитиевой солью тиамида-дианионов с образованием 2-гидрокси-2-аралкадамантанов [8]. Ряд перспектив-

ных противовирусных 2-аминопроизводных адамантана синтезирован с использованием диизопропиламида лития в абсолютном тетрагидрофуране при $-80\text{ }^\circ\text{C}$ [9]. С целью упрощения указанного метода для обеспечения функций катализатора авторами был выбран гексаметилдисилазан, не требующий специальной подготовки, позволяющий проводить синтез практически при комнатной температуре и вызывающий меньше усилий на стадии отделения от него целевого продукта.

С целью синтеза функциональных производных получены литиевые соли 2-гидрокси-2-карбоксиялкаладамантанов путем взаимодей-

ствия адамантанона-2 с дилитиевыми солями уксусной или пропионовой кислоты при мольном соотношении реагентов: 1:1,3–1,5. Причем последние синтезированы *in situ* по реакции замещенного ацетата лития с гексаметилдисилазидом лития при мольном соотношении 1:1,2–1,5, получаемым из фениллития и гексаметилдисилазана при их мольном соотношении 1:1,4–1,5. Выделение целевых продуктов производится в результате действия разбавленной серной кислоты. Основной процесс протекает в одном реакторе в среде осушенного тетрагидрофурана при температуре $0\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5–6 часов.



Выход 2-гидрокси-2-карбоксиялкаладамантанов составляет 76 и 87 % соответственно.

Как показали исследования, наиболее удобным способом проведения основной реакции является ее осуществление при избытке гексаметилдисилазана по отношению к бромбензолу для увеличения скорости и полноты реакции переметаллирования. В противном случае активно происходит побочное взаимодействие непрореагировавшего фениллития с адамантаном-2 или ацетатами лития. Одна из этих реакций, связанная с образованием алкоколята 2-фениладамантанона-2, влечет снижение выхода 2-гидрокси-2-карбоксиялкаладамантанов.

Оптимальным является мольное соотношение гексаметилдисилазан : бромбензол 1,2–1,5:1. Дальнейшее увеличение избытка гексаметилдисилазана не приводит к существенному увеличению выхода целевых продуктов и является

нецелесообразным.

Рационально также добавление избыточного количества ацетата (пропионата) лития относительно гексаметилдисилазида лития и адамантанона-2, так как в этом случае ускоряется реакция переноса атома лития к соли карбоновой кислоты и протекает более полная конверсия адамантанона-2. Достаточным является полуторакратный избыток ацетата (пропионата) лития. Дальнейшее его увеличение также не приводит к росту выхода 2-гидрокси-2-карбоксиялкаладамантанов.

Согласно ПМР-спектроскопии, наряду с целевыми соединениями, как правило, в виде примеси образуется дифенил в области 6,50–7,50 м.д. Один из путей его появления – реакция Вюрца. Также возможно протекание взаимодействия фениллития с бромбензолом. Он загрязняет основные продукты, но при этом вы-

полняет роль промотора и является переносчиком атома лития на карбоновые кислоты.

В числе прочих побочных продуктов, остающихся в органическом слое при выделении целевых, дифенил отделяют от целевых кислот промыванием реакционной массы щелочным раствором. Далее реакцией нейтрализации литиевых адамантилсодержащих солей разбавленной серной кислотой получают 2-гидрокси-2-карбоксиваладамантаны.

Обнаружено, что применение вместо уксусной и пропионовой других карбоновых кислот из ряда (масляная, изомасляная, валериановая) не приводит к образованию соответствующих гидроксипроизводных. По всей видимости, это обусловлено стерическими препятствиями, возникающими при атаке литийорганическими соединениями адамантанона-2.

Строение синтезированных соединений подтверждено ИК- и ЯМР¹H-спектроскопией. Доказательством прохождения изучаемой реакции выступает наличие интенсивной полосы поглощения на ИК-спектрах карбонильной группы – 1702 см⁻¹ и валентные колебания гидроксильных – 3316 см⁻¹. Также проявляется характерное для кислот поглощение – 1234 см⁻¹, вызванное деформационными колебаниями О-Н и валентными С-О. На ЯМР¹H-спектрах имеются сигналы: метиленовой группы – 2,49 с в 2-гидрокси-2-карбоксиваладамантане, метиновой – 2,87 кв и метильной – 0,91 д в 2-метил-2-(2-гидрокси)-адамантилуксусной кислоте.

Полученные 2-гидрокси-2-карбоксиваладамантаны благодаря наличию двух функциональ-

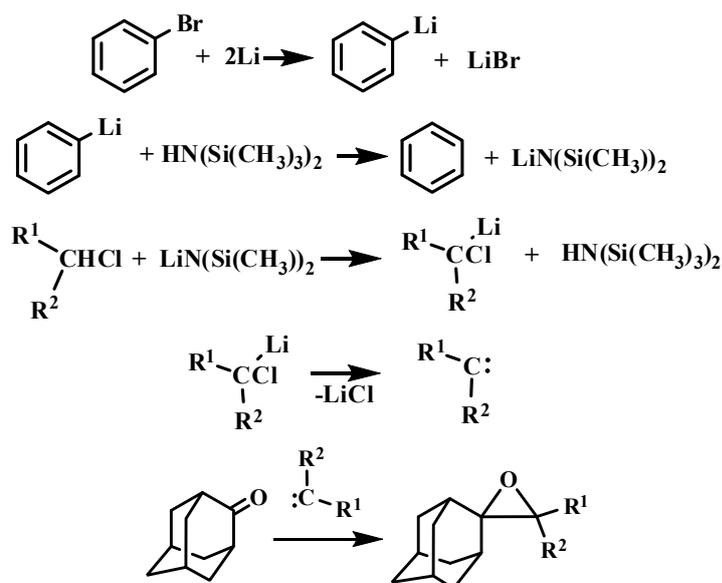
ных групп способны путем последующих превращений образовывать гетероциклические соединения, перспективные в плане фармакологической активности.

Наряду с представленным, авторами проведены реакции конденсации адамантанона-2 с эфирами карбоновых кислот также в присутствии гексаметилдисилазана как переносчика лития и катализатора.

Существует несколько способов синтеза эпокисоединений. Один из них основан на реакции Дарзана, в которой в качестве исходных реагентов используется кетон и α-галогензамещенные эфиры [10]. В качестве способа получения 2-адамантилоксиранов известна реакция окисления адамантилиденарилалканов [11].

С целью разработки способа синтеза 2-адамантил-3,3-дизамещенных оксиранов осуществлено взаимодействие адамантанона-2 с этиловыми эфирами α-хлоруксусной и α-хлорпропионовой кислот и хлорацетонитрилом при мольном соотношении 1:1,5, проходящее при температуре 0–45 °С в течение 4–5 часов в присутствии гексаметилдисилазида лития, образуемого из фениллития и гексаметилдисилазана, взятых в соотношении 1:1,4–1,5. По окончании реакции после промывания реакционной смеси водой и отгона растворителя продукт перегоняют под вакуумом водоструйного насоса. Выход соответствующих эпокиспроизводных адамантана, представляющих собой слабоокрашенные маслянистые жидкости, 52–57 %.

Механизм протекающей реакции можно представить следующим образом:

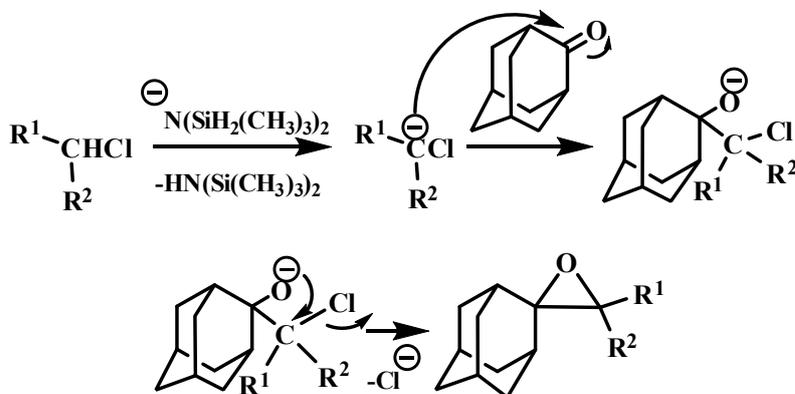


где R² = COOEt; R¹ = H, Me;
R² = H; R¹ = CN.

Согласно представленному пути, реакция проходит через образование карбенов – нейтральных нестабильных частиц с двухкоординационным углеродом, содержащим только шесть валентных электронов. Их генерирование происходит под воздействием сильного основания, ко-

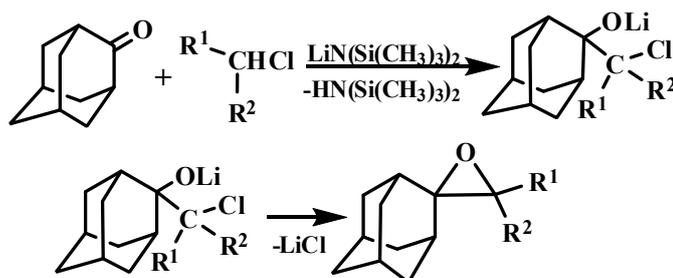
торым выступает гексаметилдисилазид лития.

При этом следует учитывать, что в зависимости от кислотности среды превращения, приводящие к целевому продукту, могут быть разными. В данном случае среда основная, поэтому возможен следующий путь:



Нельзя пренебрегать и вариантом с непосредственным участием катализатора, в кото-

ром промежуточным продуктом является алколят:



Поскольку во всех случаях конечным является одно гетероциклическое соединение, то ни один из них отвергнут быть не может.

Структура синтезированных соединений подтверждена ЯМР¹H- и ИК-спектроскопией. В ЯМР¹H-спектрах присутствуют сигналы протонов адамантильной группы: 1,19–2,39 м.д., метильной группы в случае 2-карбэтокси-2-метил-3-(2-адамантил)оксирана: 1,41 м.д., метиновой группы у 2-карбэтокси-3-(2-адамантил)оксирана и 2-циано-3-(2-адамантил)оксирана: 3,10 и 3,09 м.д. соответственно, сложноэфирной группы в первых двух веществах: 1,23 м.д. – CH₃ и 4,10 м.д. – OCH₂. Для них же на ИК-спектрах характерно присутствие карбоксильной группы – 1720–1750 см⁻¹. ИК-спектры всех продуктов включают колебания мостиковой циклической группы в области 1060–1200 см⁻¹. В случае 2-циано-3-(2-адамантил)оксирана проявляется сигнал нитрильной группы – 2242 см⁻¹, интенсивность которого сильно уменьшена по причине соседства с кислородсодержащей функциональной группой.

Таким образом, авторами разработан удобный одностадийный способ получения эпоксипроизводных адамантана на основе адамантана-2, этиловых эфиров α-хлоруксусной, пропионовой кислот и нитрила хлоруксусной кислоты под действием гексаметилдисилазида лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Гидрокси-2-адамантилуксусная кислота. К 1,7 г (0,243 моль) интенсивно перемешиваемого мелко нарезанного металлического лития в 20 мл тетрагидрофурана порционно прибавляют 10,5 г (0,067 моль) бромбензола с такой скоростью, чтобы не допустить проявления сильного экзотермического эффекта. Перемешиваемую смесь нагревают до 45 °С в течение 30–40 минут, затем охлаждают до комнатной температуры и постепенно приливают 12,4 г (0,077 моль) гексаметилдисилазана. Смесь выдерживают 1–1,5 часа, после чего добавляют 6 г (0,0090 моль) ацетата лития, получаемого из 16,1 г (0,269 моль) уксусной кислоты и 1,25 г

(0,179 моль) лития. Реакционную массу перемешивают 1–1,5 часа. Затем к ней приливают раствор 5 г (0,033 моль) адамантанона-2 в 10 мл тетрагидрофурана. При перемешивании смесь нагревают в течение 2 часов. После ее охлаждения литийорганические соединения разлагают большим избытком воды. Смесь разделяют на слои: водный экстрагируют эфиром, органический – водным раствором натриевой щелочи. Объединенные водные экстракты обрабатывают разбавленной серной кислотой до слабо кислой реакции. Выпавший осадок фильтруют. После осушки получают 5,3 г (0,025 моль) 2-гидрокси-2-адамантилуксусной кислоты. Выход 76 %, т.пл. = 124–127 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,32–2,15 м (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$); 2,50 с (2H, $-\text{CH}_2$).

2-Гидрокси-2-(1-карбокситил)адамантан.

Аналогично, после приготовления гексаметилдисилазида лития в среде 20 мл тетрагидрофурана из 1 г (0,143 моль) лития, 8 г (0,05 моль) бромбензола и 8,5 г (0,05 моль) гексаметилдисилазана и выдерживания реакционной массы в течение 1,5 часа в нее добавляют 2,6 г (0,032 моль) литиевой соли пропионовой кислоты, полученной из 7,7 г (0,104 моль) пропионовой кислоты и 0,5 г (0,065 моль) лития. Спустя 1,5 часа при перемешивании к ней приливают 3 г (0,020 моль) адамантанона-2 в 7 мл тетрагидрофурана. По окончании реакции и выделения получают 3,9 г (0,017 моль) 2-гидрокси-2-(1-карбокситил)адамантана. Выход 87 %, т.пл. 158–162 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,91 д (3H, $-\text{CH}_3$); (1,31–2,18 м 14H, $_{2,2}\text{-Ad}$); 2,87 кв (1H, $-\text{CHC}(\text{O})$, $J=0,9$).

2-Карбэтокси-3-(2',2'-спироадамантилиден)оксиран. К 0,4 г (0,057 моль) интенсивно перемешиваемого магнитной мешалкой мелконарезанного металлического лития в смеси 10 мл тетрагидрофурана и 10 мл диэтилового эфира постепенно добавляют 4,2 г (0,027 моль) бромбензола, не допуская бурного кипения реакционной массы вследствие выделения тепла. После ее нагревают в течение 30–40 минут, затем охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 4,3 г (0,027 моль) гексаметилдисилазана. Окрашенную в зеленый цвет смесь выдерживают 1–1,5 часа, после чего вносят 2 г (0,013 моль) адамантанона-2 в 7 мл тетрагидрофурана и нагревают ее 2 часа. После добавляют 2,5 г (0,02 моль) этилового эфира α -хлоруксусной кислоты и перемешивают реакционную массу 1–1,5 часа. Продукт перегоняют под вакуумом водоструйного насоса. Получают 1,7 г (0,007

моль) 2-карбэтокси-(2',2'-спироадамантилиден)оксирана в виде светлоокрашенной маслянистой жидкости. Выход 54 %, т.кип. 190–194 °С/20 мм рт.ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,245–2,380 м, (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$); 3,102 с (1H, $\text{CHC}(\text{O})$); 4,108 кв (2H, OCH_2 , $J=1,4$); 1,221 т (3H, ester CH_3 , $J=0,6$).

ИК спектр, cm^{-1} : 1750 $-\text{C}=\text{O}$, 1192 \triangle .

2-Карбэтокси-2-метил-3-(2',2'-спироадамантилиден)оксиран. Аналогично, после приготовления гексаметилдисилазида лития в среде 20 мл тетрагидрофурана из 0,5 г (0,071 моль) лития, 5,6 г (0,036 моль) фенолброма и 7 г (0,044 моль) гексаметилдисилазана и выдерживания реакционной массы в течение соответствующего времени к ней приливают раствор 2,5 г (0,017 моль) адамантанона-2 в 7 мл тетрагидрофурана. Спустя 1,5 часа при перемешивании в нее добавляют 5 г (0,037 моль) этилового эфира α -хлорпропионовой кислоты. По окончании реакции и выделения получают 1,9 г (0,0076 моль) светложелтого вязкого продукта. Выход 57 %, т.кип. 182–185 °С/20 мм рт.ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,229 т (3H, ester CH_3 , $J=0,6$); 1,406 с (3H, CH_3); 1,609–2,063 м (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$); 4,094 м (2H, ester OCH_2). ИК спектр, cm^{-1} : 1726 $-\text{C}=\text{O}$, 1126 \triangle .

2-Циано-3-(2',2'-спироадамантилиден)оксиран. Аналогично, после приготовления гексаметилдисилазида лития в среде 20 мл тетрагидрофурана из 0,4 г (0,057 моль) лития, 4,2 г (0,027 моль) фенолброма и 5 г (0,031 моль) гексаметилдисилазана и выдерживания реакционной массы в течение соответствующего времени к ней приливают 2 г (0,013 моль) адамантанона-2 в 7 мл тетрагидрофурана. Спустя 1,5 часа при перемешивании в нее добавляют по каплям 1,5 г (0,02 моль) нитрила α -хлоруксусной кислоты. По окончании реакции и выделения получают 1,3 г (0,007 моль) светлого маслянистого продукта. Выход 52 %, т.кип. 174–177 °С/20 мм рт.ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,195–2,397 м, (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$); 3,095 с (1H, CHCN). ИК спектр, cm^{-1} : 2242 $-\text{CN}$, 1060 \triangle .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Попов, Ю. В. Синтез аминокетонов и гидроксикетонов ряда адамантана / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, В. А. Толкачева, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 69–71.
2. Попов, Ю. В. Синтез 2-амино-2-цианоадамантана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и техноло-

гия элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 49–52.

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

4. Попов, Ю. В. О реакции конденсации адамантана-2 с некоторыми метиленактивными соединениями / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабекян // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 29–32.

5. Попов, Ю. В. Восстановление адамантилсодержащих соединений / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабекян // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 32–34.

6. Морозов, И. С. Фармакология адамантанов / И. С. Мо-

розов; Волгоградская мед. академия. – Волгоград, 2001. – 320 с.

7. Adam, W. Direct α -lithiation of Phenoxyacetic Acid and Electrophilic Substitution / W. Adam // J. Org. Chem. – 1978. – Vol. 43, № 4. – P. 772–773.

8. Murai, T. Thioamide dianions derived from N-arylmethyl thioamides: Generation and application as carbon nucleophiles adjacent to the nitrogen atom / T. Murai // Pure Appl. Chem. – 2010. – Vol. 82, № 3. – P. 541–554.

9. Stamatou, G. Novel 3-(2-Adamantyl)pyrrolidines with Potent Activity Against Influenza A Virus—Identification of Aminoadamantane Derivatives Bearing Two Pharmacophoric Amine Groups / G. Stamatou, An. Kolocouris, N. Kolocouris [and others] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2001. – V. 11. – P. 2137–2142.

10. Хасснер, А. Органические синтезы, основанные на именных и неименных реакциях / А. Хасснер // Пергамон. – 1994. – С. 443.

11. Miyashita, K. Oxiranes having an acridane structure as novel chemiluminescent precursors: synthesis and chemiluminescent studies / K. Miyashita, M. Minagawa, Y. Ueda, N. Hoshino // Tetrahedron. – 2001. – V. 57. – P. 3361–3367.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, O. Yu. Safronova, N. A. Tankabekyan

SYNTHESIS OF 2-SUBSTITUTED ADAMANTANE DERIVATIVES USING LITHIUM BIS-TRIMETHYLSILYLAMIDE

Volgograd State Technical University

Abstract. A novel methods for synthesis of 2-hydroxy-2-carboxyalkyladamantanes and substituted 2,3-spirooxyadamantanes basing on reactions of adamantanone-2 using lithium bis-trimethylsilylamide are developed. All stages of obtaining adamantane derivatives proceeds in one reactor in mild conditions.

Keywords: adamantane derivatives, adamantanone-2, lithium bis-trimethylsilylamide.

УДК 547+544.478(25)

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Д. Н. Небыков, Чан Буй Фук

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ НА НАНОЧАСТИЦАХ НИКЕЛЯ В ИЗОПРОПАНОЛЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Найдено, что наночастицы никеля, полученные восстановлением безводного хлорида никеля (II) боргидридом натрия в изопропаноле, являются дешевым и доступным катализатором, позволяющим проводить гидрирование алкенов в мягких условиях. Разработан новый способ гидрирования ненасыщенных соединений водородом при атмосферном давлении и невысоких температурах. В качестве исходных гидрируемых веществ использованы некоторые алкены линейного строения, циклогексен, производные стирола и норборнена, енамины, а также пинены и камфен. Обнаружено селективное гидрирование ненасыщенных углерод-углеродных связей без восстановления некоторых функциональных групп.

Ключевые слова: наночастицы металлов, гидрирование алкенов, катализ, ненасыщенные связи углерод-углерод.

Реакция гидрирования кратных углерод-углеродных связей является одной из фундаментальных реакций в органической химии. Следует отметить, что данный процесс осуществляется преимущественно по классическому

методу гетерогенно-каталитического гидрирования, с использованием в качестве катализаторов из группы палладия и платины [1]. В качестве катализатора наиболее широко используется более доступный никелевый катализатор,

но для этого нужны повышенные температура и давление. Для гидрирования в мягких условиях хорошие результаты показывает родий, рутений, платина и палладий [2].

На современном этапе все чаще начинают применяться катализаторы в виде наночастиц или их коллоидных растворов, что открывает множество новых возможностей в области химического синтеза. В настоящее время публикуется ряд работ по поиску путей гидрирования органических субстратов в присутствии наночастиц металлов. В частности, проведено восстановление ряда нитроаренов с использованием наночастиц никеля, кобальта и железа [3]. Для восстановления стирола и его производных на наночастицах никеля используют температуру до 130 °С и давление порядка 30 бар [4], или 35 °С и давление 2 атм [5]. Гидрирование некоторых непредельных соединений и нитроаренов осуществлено над наночастицами палладия при атмосферном давлении водорода [6], при этом наночастицы палладия синтезированы восстановлением хлорида палладия (II) боргидридом натрия.

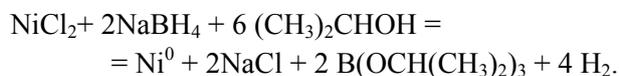
Осуществлено гидрирование алкенов наночастицами никеля и с использованием спиртов в качестве донора водорода [7], при этом реакция протекает в очень мягких условиях. Наночастицы никеля были получены восстановлением хлорида никеля литием в присутствии 4,4'-дитрет-бутилбифенила в тетрагидрофуране. Приводятся сведения о попытках гидрирования некоторых олефинов на указанном катализаторе при миллиграммовых нагрузках исходных реагентов и значительном избытке катализатора относительно гидрируемого субстрата [8]. Наночастицы железа, полученные восстановлением солей железа реактивами Гриньяра, гидрируют алкены водородом при давлении 10–20 бар [9].

Проведение процессов гидрирования газообразным водородом в лабораторных условиях при применении обычных катализаторов (никель Ренея) затруднено вследствие необходимости повышенных температур и давлений, а использование высокоактивных и селективных комплексов родия, рутения или палладия неоправданно дорого. По такой же причине неудобно использовать и нанокатализаторы группы палладия и платины.

Целью настоящих исследований являлся поиск дешевых, легко изготавливаемых катализаторов, позволяющих проводить гидрирование

олефинов в мягких условиях. Ранее авторами было успешно осуществлено гидрирование некоторых непредельных соединений при катализе коллоидным никелем в среде тетрагидрофурана, при этом в качестве восстановителя для получения катализатора выступал алюмогидрид лития [10, 11]. Однако применение тетрагидрофурана при масштабировании синтеза затруднительно в связи с его летучестью и пожароопасностью. Для достижения заданной цели была разработана усовершенствованная методика жидкофазного гидрирования непредельных соединений при барботаже газообразного водорода при атмосферном давлении. При этом в качестве катализатора использовались наночастицы никеля, которые получались восстановлением хлорида никеля (II) боргидридом натрия в изопропиловом спирте. В качестве субстрата использовались некоторые алкены нормального строения, циклогексен, производные стирола, норборнена-5, α -пинен, β -пинен и камфен. Применение спиртов вместо тетрагидрофурана позволяет расширить возможности изучаемого метода гидрирования, так как появляется возможность варьирования температуры кипения растворителя для более легкого разделения реакционной смеси перегонкой. Кроме того обнаружено, что применение даже относительно легкокипящего изопропанола вместо тетрагидрофурана позволяет существенно снизить унос растворителя и гидрируемого субстрата при длительном барботаже водорода.

Каталитический раствор готовится в реакционном объеме непосредственно перед гидрированием из суспензии боргидрида натрия в изопропанол и безводного хлорида никеля (II) в мольном соотношении, равном 2 : 1, по реакции:

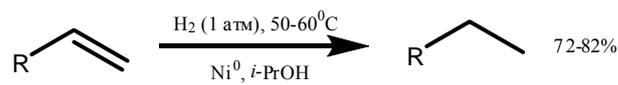


Количество боргидрида натрия рассчитывается исходя из количества получаемого катализатора, и следовательно, влияния гидридов бора на гидрирование олефина не происходит.

К каталитическому раствору (5–7 % масс. никеля относительно алкена) прибавляется гидрируемый олефин и через реакционную массу барботируется избыток газообразного водорода при атмосферном давлении в течение 4–6 часов при температуре 40–60 °С (в зависимости от субстрата). Катализатор в ходе реакции коагулирует и образуются агломераты час-

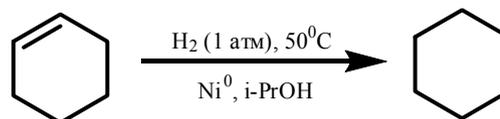
тиц никеля, которые затем могут быть отделены центрифугированием или фильтрованием. Для ускорения коагуляции в реакционную массу можно прибавить несколько капель воды. Из фильтрата выделяют целевой продукт перегонкой при атмосферном давлении или в вакууме.

Гидрирование октена-1 и децена-1 осуществлялось при температуре 40–50 °С и барботаже водорода через перемешиваемую гомогенную смесь олефина и раствора наночастиц никеля в тетрагидрофуране в течение 6 часов. Выходы продуктов реакции после отделения катализатора и перегонки составили 72 и 82 % соответственно, анализ методом хромато-масс-спектрометрии показал практически полную конверсию децена-1.

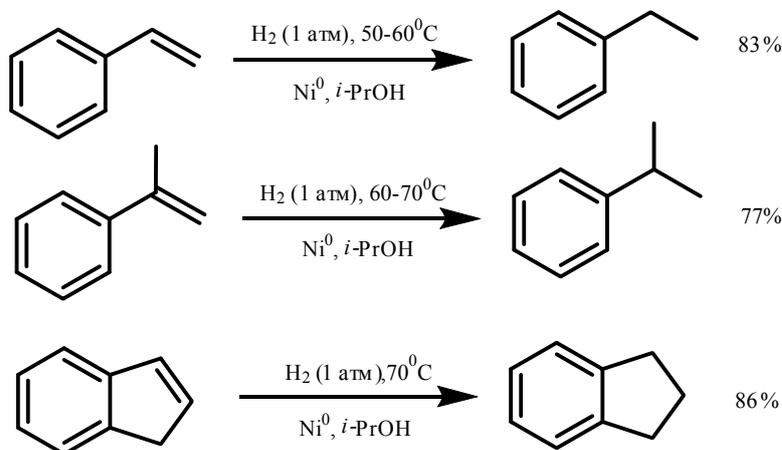


где R = n-C₆H₁₃, n-C₈H₁₇

Так же успешно был подвергнут гидрированию в аналогичных условиях и циклогексен. Согласно данным хромато-масс-спектрометрии, конверсия циклогексена в условиях реакции близка к количественной.

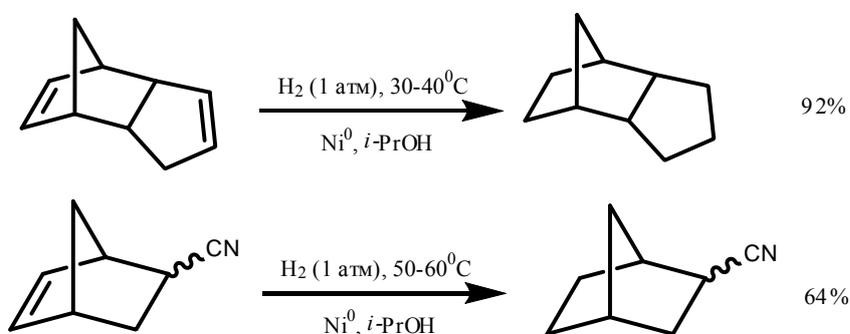


Усовершенствованный метод гидрирования был применен к стиролу, α-метилстиролу и индену. Гидрирования ароматического кольца указанных соединений не наблюдалось.



Известно, что производные стирола гидрируются на катализаторе «никель, нанесенный на наноферрит» при комнатной температуре и давлении около 7 атм [12]. Таким образом, при использовании катализа наноразмерными частицами никеля даже инден гидрируется в более мягких условиях, хотя для его гидрирования на никеле Ренея требуется давление до 120 атм [13].

Разработанная каталитическая система на основе наночастиц никеля показала свою эффективность и при восстановлении производных норборнена. Так, при гидрировании дициклопентадиена образуется продукт исчерпывающего гидрирования – тетрагидродициклопентадиен.



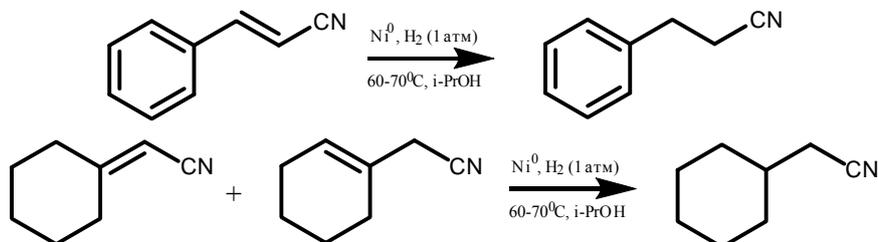
Восстановление протекает уже при комнатной температуре, сопровождается ощутимым экзотермическим эффектом. Для сравнения,

промышленное гидрирование дициклопентадиена на никелевом катализаторе протекает при 3,5 атм [14].

С целью изучения возможности гидрирования функциональных групп и исследования селективности конкурентных реакций восстановления в качестве субстратов был взят 2-цианонорборнен-5. Реакция протекает при температурах 50–60 °С, отмечена меньшая способность данного нитрила к гидрированию по сравнению с дидециклопентадиеном.

Изучено влияние электроноакцепторных групп на протекание гидрирования олефинов. В качестве исходных реагентов были взяты нитрил коричной кислоты и продукты конденсации циклогексанона с ацетонитрилом.

В обоих случаях были получены насыщенные нитрилы, продуктов гидрирования нитрильной группы в условиях реакции обнаружено не было.

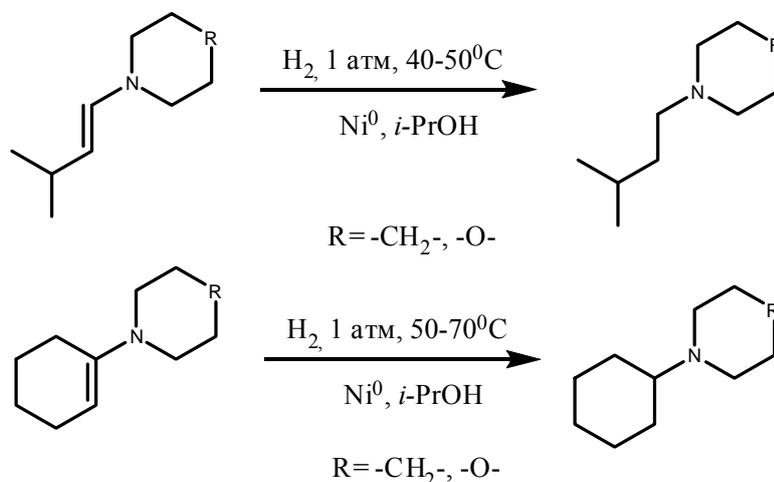


Примечательно, что хотя при конденсации циклогексанона и ацетонитрила образуется смесь α,β- и β,γ-ненасыщенных нитрилов, гидрированию подвергаются оба, образуя один продукт. Таким образом, введение стерически незатрудненных функциональных групп в молекулу алкена не приводит к заметному уменьшению их реакционной способности к гидрированию в рассматриваемых условиях.

гидрирования не позволяет восстановить функциональные группы в используемых условиях реакции, он весьма перспективен для селективного гидрирования кратных связей с сохранением функциональных заместителей и может найти применение в тонком органическом синтезе.

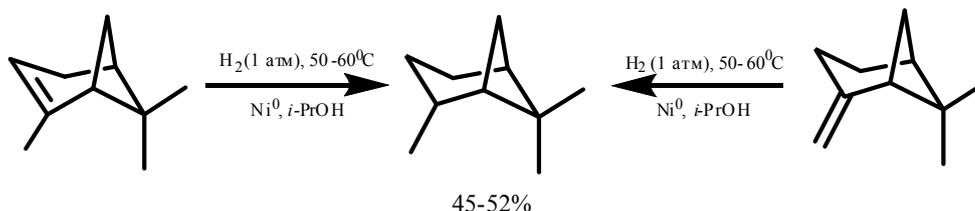
Таким образом, хотя разработанный метод

Новый метод гидрирования показал хорошие результаты и при гидрировании енаминов альдегидов и кетонов, выходы продуктов составили 84–93 %.

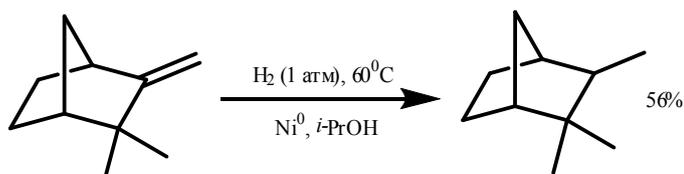


Ранее указывалось на неожиданные результаты гидрирования α- и β-пиненов на наночастицах никеля [10]. Замена растворителя и способа приготовления катализатора не привели к повышению выхода пинана. Хромато-масс-спектрометрия реакционной смеси показала не-

полную конверсию исходных олефинов (48–56 %). Тем не менее вновь показано, что при использовании коллоидного никелевого катализатора гидрированию подвергается как экзо-, так и эндоциклическая двойная связь.



Близкий результат был получен и при гидрировании камфена – конверсия его составила 55%.



Строение синтезированных веществ доказано методом спектроскопии ЯМР¹H, а также в некоторых случаях хромато-масс спектрометрией. Физико-химические свойства соединений соответствовали литературным данным.

Проведенные исследования показали перспективность дальнейших исследований в области разработки удобных и селективных методов гидрирования кратных углерод-углеродных связей водородом в условиях лаборатории без использования высоких давлений и температур, дорогостоящих катализаторов и оборудования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для гидрирования использовался газообразный водород, полученный с помощью генератора водорода ИВЭЛ-80, осушенный пропусканием через слой концентрированной серной кислоты.

н-Октан. В плоскодонную колбу, снабженную барботером и обратным холодильником загружают суспензию 1,1 г (0,03 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола, после чего постепенно присыпают 1,75 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II), при этом наблюдают образование черного коллоидного раствора. После этого включают барботаж водорода и добавляют 34 г (0,3 моль) октана-1. Реакцию проводят при нагреве до 60 °С в течение 6 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 при атмосферном давлении, получают 28 г (0,246 моль, 82 %) октана, бесцветная жидкость, т. к. 124–127 °С (лит. т.кип. 124–126 °С [14]). Масс-спектр, m/e (I_{отн} %): 114 (5, M⁺), 85 (25), 71 (20), 57 (33), 43 (100).

н-Декан. Аналогично синтезу н-октана, из суспензии 1,1 г (0,03 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,75 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор никелевого катализатора. Прибавляют 35 г (0,25 моль) децена-1 при барботаже избытка водорода

и 50 °С в течение 8 часов и аналогичного вышеописанному выделению получают 25,2 г (0,18 моль, 72 %) н-декана, бесцв. жидкость, т. к. 171–173 °С (лит. т.кип. 172–174 °С [14]).

Циклогексан. Аналогично, из суспензии 0,5 г (0,014 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 0,9 г (0,007 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор катализатора, загружают 36,8 г (0,40 моль) циклогексена и и барботируют водород при 50 °С в течение 6 часов. получают 28 г (0,34 моль, 85 %) циклогексана. Согласно хромато-масс-спектру конверсия циклогексена близка к 100 %. Масс-спектр, m/e (I_{отн} %): 85 [M⁺](100).

Этилбензол. Аналогично, из суспензии 0,18 г (0,014 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 0,9 г (0,007 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор никелевого катализатора. Прибавляют 25 г (0,24 моль) стирола и барботируют избыток водорода при 50 °С в течение 6 часов. После выделения получают 19,5 г (0,187 моль, 78 %) этилбензола, бесцветная жидкость с характерным запахом, т. к. 134–136 °С (лит. т. к. 135–136 °С [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,18 т (3H, CH₃); 2,56 кв (2H, CH₂); 7,02–7,21 м (5H, C₆H₅).

Изопропилбензол. Аналогично, из суспензии 1,1 г (0,03 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,82 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор катализатора. Прибавляют 17,7 г (0,15 моль) α-метилстирола и барботируют водород при 50 °С в течение 6 часов. После выделения получают 14,4 г (0,12 моль, 80 %) изопропилбензола, бесцв. жидкость с характерным запахом, т. к. 152–155 °С (лит. т. к. 152–154 °С [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,17 т (6H, 2CH₃); 2,79 м (1H, CH); 6,97–7,12 м (5H, C₆H₅).

Индан. Аналогично, из суспензии 1 г (0,028 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,7 г (0,013 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор никелевого катализатора. Прибавляют 24,2 г (0,21 моль) индена и барботируют избыток водорода при 50 °С в течение 6 часов. После выделения получают 20,5 г (0,174 моль, 83 %) индана, бесцв. жидкость,

т. к. 176–177 °С (лит. т. к. 175–177 °С [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,90 м (2H, CH₂); 2,74 т (4H, 2CH₂); 6,90–7,01 м (4H, C₆H₄).

Тетрагидродициклопентадиен (трицикло-[5.2.1.0^{2,6}]декан). Из суспензии 1 г (0,028 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,8 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор никелевого катализатора. Прибавляют 26,4 г (0,2 моль) дициклопентадиена. Реакцию проводят при барботаже избытка водорода при 40 °С в течение 6 часов. Получают 24,9 г (0,19 моль, 95 %) тетрагидродициклопентадиена, бесцв. крист. вещество, т.к. 192–193 °С (по лит. данным т. к. 193 °С [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,20 т (2H, CH₂); 1,25–1,58 м (10H, 5 CH₂); 2,02 с (2H, 2 CH); 2,27 с (2H, 2 CH).

2-Цианонорборнан. Из суспензии 1 г (0,028 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,8 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор никелевого катализатора. Прибавляют 15,75 г (0,15 моль) 2-цианонорборнена-5 и барботируют избыток водорода при 50 °С в течение 8 часов. После выделения получают 11,2 г (0,105 моль, 70 %) 2-цианонорборнана, бесцв. кристаллы с характерным запахом, т.к. 191–193 °С. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 0,93–1,04 м (2H, CH₂); 1,17–1,53 м (6H, 3CH₂); 2,24–2,37 м (2H, 2CH); 2,52–2,68 м (1H, CHCN).

Нитрил гидрокориичной кислоты. Из суспензии 1,1 г (0,03 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,82 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор катализатора. Прибавляют 12,9 г (0,1 моль) нитрила кориичной кислоты и барботируют избыток водорода при 60 °С в течение 9 часов. После выделения получают 8,5 г (0,065 моль, 65 %) нитрила гидрокориичной кислоты, бесцв. жидкость, т. к. 115–117 °С/10мм рт. ст. (лит. т. к. 114–116/10 мм рт. ст. [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 2,43 т (2H, CH₂CN); 2,62 т (2H, CH₂-Ar); 6,98–7,25 м (5H, C₆H₅). Масс-спектр, m/e (I_{отн} %): 132 (1 %), 131 (14 %), 91 (100 %), 67 (100 %), 65 (10 %).

Нитрил циклогексилуксусной кислоты. Из суспензии 1 г (0,028 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,8 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор никелевого катализатора. Прибавляют 12,1 г (0,1 моль) смеси α,β- и β,γ-ненавыщенных продуктов конденсации циклогексанона и ацетонитрила и барботируют избыток водорода при 65 °С в течение 10 часов. После выделения получают 8,4 г (0,068 моль, 68 %) нитрила циклогексилуксусной кислоты, бесцв. жидкость, т.к.

110–112 °С/20мм рт. ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,15–1,75 м (10H, 5CH₂); 1,97 м (1H, CH); 2,38 д (2H, CH₂CN).

N-Изобутилпиперидин. Из суспензии 0,58 г (0,016 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1 г (0,0077 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор наночастиц никеля. После этого добавляют 14,1 г (0,1 моль) 2-метил-3-(N-пиперидино)пропена и включают барботаж водорода. Реакцию проводят при нагреве до 50 °С в течение 5 часов. После выделения получают 12,7 г (0,09 моль, 90 %) N-изобутилпиперидина, бесцветная жидкость, т. к. 162–164 °С. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 0,49 т (6H, 2 CH₃); 1,04 с (2H, CH₂); 1,17 с (4H, 2CH₂); 1,34–1,41 м (1H, CH); 1,60 д (2H, CH₂N); 1,91 т (4H, (CH₂)₂N).

N-Изобутилморфолин. Из суспензии 0,6 г (0,017 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1 г (0,0077 моль) безводного хлорида никеля (II) получают черный коллоидный раствор наночастиц никеля. После этого добавляют 15,7 г (0,11 моль) 2-метил-3-(N-морфолино)пропена и включают барботаж водорода. Реакцию проводят при 40 °С в течение 5 часов. По окончании реакции добавляют 2 мл воды, при этом коллоидный катализатор коагулирует и отфильтровывается. Из фильтрата отгоняют изопропанол, остаток перегоняют при атмосферном давлении, получают 14,6 г (0,102 моль, 93 %) N-изобутилморфолина, бесцветная жидкость, т. к. 166–168 °С (по лит. данным т. к. 167 °С [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 0,83 т (6H, 2 CH₃); 1,65–1,73 м (1H, CH); 1,97 д (2H, CH₂N); 2,26 с (4H, (CH₂)₂N); 3,52 т (4H, (CH₂)₂O).

N-Циклогексилпиперидин. Из суспензии 0,58 г (0,016 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1 г (0,0077 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор наночастиц никеля. После этого добавляют 16,5 г (0,1 моль) 1-(N-пиперидино)циклогексена-1 и включают барботаж водорода. Реакцию проводят при 60 °С в течение 6 часов. По окончании реакции добавляют 3 мл воды, при этом коллоидный катализатор коагулирует и отфильтровывается. Из фильтрата отгоняют изопропанол, остаток перегоняют при атмосферном давлении, получают 15,4 г (0,092 моль, 92 %) N-циклогексилпиперидина, бесцветная жидкость, т. к. 233–238 °С (по лит. данным т. к. 231–234 °С [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,06–1,71 м (16H, 8 CH₂); 2,12 м (1H, CHN); 2,36 т (4H, CH₂N).

N-Циклогексилморфолин. Аналогично, из суспензии 0,58 г (0,016 моль) боргидрида натрия

в 20 мл изопропанола и 1 г (0,0077 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор наночастиц никеля. После этого добавляют 26,7 г (0,15 моль) 1-(N-морфолино)циклогексена-1 и включают барботаж водорода. Реакцию проводят при 50 °С в течение 5 часов. После выделения получают 21,3 г (0,126 моль, 84 %) N-циклогексилморфолина, бесцветная жидкость, т. к. 140–142 °С/25 мм рт. ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,03–1,77 м (10H, 5 CH₂); 2,05 м (1H, CHN); 2,40 т (4H, 2CH₂N); 3,48 т (4H, 2CH₂O).

Пинан (гидрирование α-пинена). Из суспензии 0,36 г (0,01 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 0,65 г (0,005 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор катализатора. После этого прибавляют 34,4 г (0,25 моль) α-пинена и барботируют водород при 50 °С в течение 5 часов. Получают 15,5 г (0,113 моль, 45 %) пинана (хромато-масс-спектр). Масс-спектр, m/e (I_{отн} %): 138 (3 %, M⁺), 95 (91 %), 81 (93 %), 67 (100 %), 55 (58 %), 41 (34 %).

Пинан (гидрирование β-пинена). Из суспензии 0,5 г (0,014 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1 г (0,008 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор катализатора. Прибавляют 27,2 г (0,2 моль) β-пинена и барботируют водород при 50 °С в течение 5 часов. Получают 14,3 г (0,104 моль, 52 %) пинана, бесцветная жидкость с характерным запахом. Согласно хромато-масс-спектру выход пинана 47 % (хромато-масс-спектр). Масс-спектр, m/e (I_{отн} %): 138 (8 %, M⁺), 95 (88 %), 81 (100 %), 67 (47 %), 41 (34 %).

2,2,3-Триметилнорборнан. Из суспензии 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 прибавляют 25 г (0,184 моль) камфена и барботируют избыток водорода при температуре 50 °С в течение 6 часов. Согласно хромато-масс-спектру, получают 56 % 2,2,3-триметилнорборнана (остальное – непрореагировавший камфен). Масс-спектр, m/e (I_{отн} %): 138 (18, M⁺), 109 (67), 95 (100), 82 (30), 67 (47), 41 (53).

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»).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Augustine, R. L.* Catalytic Hydrogenation / R. L. Augustine. – New York: Marcel Dekker, 1965. – Chapt. 4.
2. *Rylander, P. N.* Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals / P. N. Rylander. – New York: Academic Press, 1967. – Chapt. 84.
3. *Мохов, В. М.* О восстановлении нитроароматических соединений гидразингидратом при катализе наночастицами металлов переменной валентности / 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. 69–72.
4. *Deghedì, L.* Nanosized bimetallic Ni-Sn and Ni-Zr catalysts prepared by SOMC/M route. Characterization and catalytic properties in styrene selective hydrogenation / L. Deghedì, J.-M. Basset, J.-P. Candy, J.-A. Dalmon, A.-C. Dubreuil, L. Fischer // Chemical Engineering Transactions. – 2009. – V. 17. – P. 31–36.
5. *Belykh, L. B.* 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. Shmidt // Inorganic Synthesis And Industrial Inorganic Chemistry. – 2010. – V. 83, №. 11. – P. 1778–1786.
6. *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.
7. *Alonso, F.* Highly selective hydrogenation of multiple carbon–carbon bonds promoted by nickel (0) nanoparticles / F. Alonso, I. Osantey, M. Yus // Tetrahedron. – 2007. – V. 63. – P. 93–102.
8. *Alonso, F.* The NiCl₂-Li-Arene (cat.) Combination as Reducing System, Part 9: Catalytic Hydrogenation of Organic Compounds using the NiCl₂-Li-(Naphthalene or Polymer-Supported Naphthalene) (cat.) Combination / F. Alonso, P. Candela, C. Gomez, M. Yus // Adv. Synth. Catal. – 2003. – V. 345, №. 1+2. – P. 275–279.
9. *Rangheard, C.* At the frontier between heterogeneous and homogeneous catalysis: hydrogenation of olefins and alkynes with soluble iron nanoparticles / C. Rangheard, C. de Julian Fernandez, Pim-Huat Phua, J. Hoorn, L. Lefort, J. G. de Vries // Dalton Trans. – 2010. – V. 39. – P. 8464–8471.
10. *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(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 38–43.
11. *Понов, 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.
12. *Polshettiwar, V.* Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol / V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma // Green Chem. – 2009. – № 11. – P. 127–131.

13. Topchiev, A.V. Synthesis of Alkylindanes / A.V. Topchiev, E.S. Pokrovskaya, T. G. Stepanyseva / Russ. Chem. Bull. – 1959. – Vol. 8, № 11. – P. 1887–1893.

14. Schleyer, P. Adamantane // P. Schleyer, M. M. Do-

naldson, R. D. Nicholas, C. Cupas // Organic Syntheses. – Vol. 5. – P. 16.

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

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, D. N. Nebykov, Chan Bui Fuk

THE INVESTIGATION OF ALKENES HYDROGENATION ON NICKEL NANOPARTICLES IN ISOPROPANOL BY HYDROGEN AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Volgograd State Technical University

Abstract. Found, that nickel nanoparticles, obtained by sodium borohydride reduction of anhydrous nickel chloride (II) in isopropanol are cheap, easy preparing catalyst, allowing hydrogenation of alkenes in mild conditions. A novel method for hydrogenation of unsaturated substances by hydrogen at atmospheric pressure and near room temperatures is discovered. As hydrogenated substances were used some linear alkenes, cyclohexene, styrene and norbornene derivatives, enamines, also pinenes and camphene. Selective hydrogenation of unsaturated carbon-carbon bonds without reduction of several functional groups was observed.

Keywords: metal nanoparticles, alkene hydrogenation, catalysis, unsaturated carbon-carbon bonds.

УДК 547+544.478(25)

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

ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ КАТАЛИЗЕ КОЛЛОИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Обнаружено, что альдегиды и кетоны могут быть гидрированы в спирты водородом при атмосферном давлении при катализе наночастицами никеля. Найдено, что не изoproпанол, использовавшийся в качестве растворителя, а именно водород является гидрирующим агентом в данном взаимодействии. Исследованная реакция может быть использована в органическом синтезе в качестве технологически доступного и дешевого способа гидрирования карбонильных групп.

Ключевые слова: наночастицы никеля, катализ, гидрирование, карбонильная группа, спирты.

Процессы гидрирования широко применяются в органическом синтезе и химической технологии. Восстановление (гидрирование) карбонильной группы является одним из широко используемых методов получения спиртов и других соединений, содержащих гидроксильную группу. Известен ряд методов лабораторного и промышленного восстановления карбонильной группы: использование комплексных гидридов металлов [1], водорода в присутствии катализаторов [2], перекрестное гидрирование низшими спиртами [3, 4]. Из них наиболее технологичны и промышленно применимы методы с использованием газообразного водорода, как наиболее дешевого и доступного для промышленного использования гидрирующего агента. Однако применение водорода требует присутствия катализаторов, процессы как правило протекают при повышенных давлениях водорода.

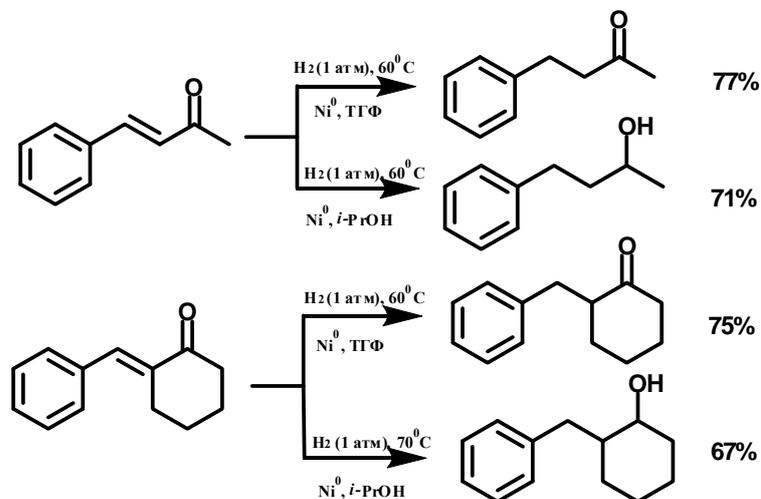
В ряде работ в качестве катализаторов гидрирования и алкилирования [5] были использо-

ваны наночастицы металлов переменной валентности в виде их коллоидных растворов. В частности, успешно гидрируются алкены различного строения [5–8], восстанавливается нитрогруппа у гомологов нитробензола [9]. При этом водород вступает в реакцию с алкенами при невысоких температурах и атмосферном давлении. Сведения об использовании наночастиц металлов для гидрирования связи C=O водородом в литературе отсутствуют. Таким образом, изучение вероятности гидрирования карбонильной группы с использованием высокодисперсных каталитических систем представляется актуальным.

Использование в качестве катализатора наночастиц никеля, полученных в растворе тетрагидрофурана по методу [7] оказалось малоприменимым для гидрирования карбонильной группы. С другой стороны, получение ультрадисперсного никеля по реакции восстановления хлорида никеля (II) боргидридом натрия в изо-

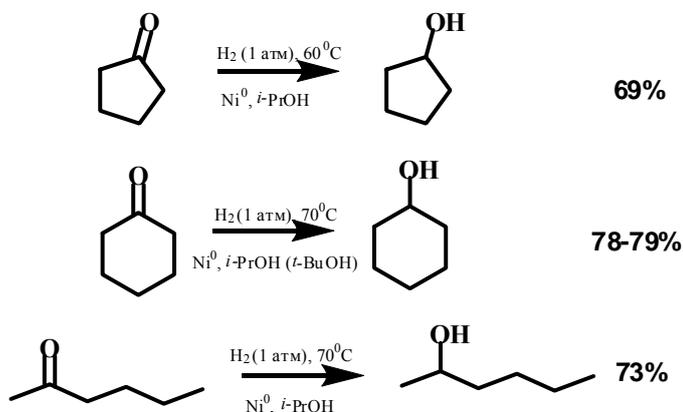
пропаноле привело к образованию спиртов при простом барботаже водорода через коллоидный раствор катализатора в изопропанол и гидрируемом кетоне за 6–8 часов при температуре

60–80 °С. Интересно различие хемоселективности применения указанных каталитических систем на примере бензальацетона и 2-бензальциклогексанола, показанное на схеме:



Различие в селективности катализатора, полученного различными путями, может быть применено для направленного гидрирования либо непредельной связи, либо как кратных связей С-С, так и карбонильной групп.

Найдено, что наночастицы никеля в изопропанол успешно катализируют гидрирование циклических и ациклических кетонов в соответствующие спирты.

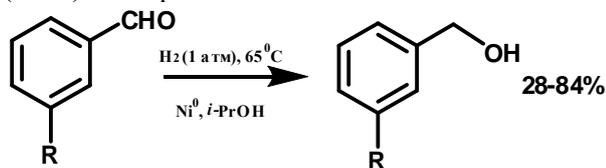


Известно, что наночастицы металлов катализируют реакцию перекрестного гидрирования [3] при использовании вторичных спиртов в качестве гидрирующего реагента. Необходимо было подтвердить, что в проведенных реакциях гидрирующим агентом является водород, а не изопропанол, используемый как растворитель. Для этого в качестве растворителя при гидрировании циклогексанола был взят трет-бутанол, не способный к дегидрированию с образованием кетона. Показано, что в аналогичных условиях и при использовании трет-бутанола циклогексанол образуется с близким выходом. Следовательно, гидрирование изопропанолом не носит определяющего характера

и гидрирующим агентом является именно водород. Кроме этого, в ходе реакции не обнаружено образования ацетона, получаемого при перекрестном гидрировании изопропанолом [3]. Найдено, что способность к гидрированию карбонильной группы несколько ниже, чем у связи С=С. Состав и строение полученных с выходами 67–79 % алканолов подтверждены методом спектроскопии ЯМР¹H, свойства известных соединений соответствовали литературным данным.

Показано, что разработанная каталитическая система пригодна для гидрирования и ароматических альдегидов. Так, незамещенный бензальдегид в течение 6 часов при 65–70 °С образует бензиловый спирт с выходом около 80 %. С дру-

гой стороны, м-нитробензальдегид в указанных условиях образует 3-нитробензиловый спирт с невысоким выходом, что связано с его низкой (28 %) конверсией исходного альдегида.



9-Антраценкарбальдегид в реакцию не вступает, что, возможно, объясняется определенными стерическими препятствиями на стадии адсорбции на катализаторе.

Таким образом, разработан метод гидрирования карбонильных соединений в мягких условиях водородом при атмосферном давлении на доступном катализаторе, который может быть использован и в лабораторных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензилацетон. В плоскодонную колбу, снабженную барботером и обратным холодильником загружают суспензию 0,5 г (0,014 моль) алюмогидрида лития в 20 мл осушенного тетрагидрофурана, после чего постепенно присыпают 3,6 г (0,028 моль) безводного хлорида никеля (II), при этом наблюдают образование черного коллоидного раствора. После этого включают барботаж водорода и добавляют 22 г (0,151 моль) бензальацетона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 6 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 1 мл воды для ускорения коагуляции катализатора. Осевший осадок отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и отгоняют тетрагидрофуран. Остаток перегоняют, получают 13,2 г (0,116 моль, 77 %) бензилацетона, бесцв. жидкость, т.кип. 233–236 °С (лит. т.кип. 235–237 °С [8]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,90 с (3H, CH₃); 2,53 т (2H, CH₂-C(O)); 2,70 т (2H, CH₂-Ar); 6,92–7,08 м (5H, C₆H₅).

4-Фенилбутанол-2. 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 14,6 г (0,1 моль) бензальацетона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 8 часов. По окончании реакции и аналогичного предыдущему примеру выделения получают 10,4 г (0,071 моль, 71 %) 4-фенилбутанол-2, бесцв. жидкость, т.кип. 155–157 °С/25 мм рт.ст. (лит. т.кип. 128–130 °С /12 мм рт.ст. [8]). Спектр

ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,09 т (3H, CH₃); 1,59 м (2H, CH₂-CO); 2,52 м (2H, CH₂-Ar); 3,62 м (1H, CH-O); 4,36 с (1H, OH); 6,91–7,12 м (5H, C₆H₅).

2-Бензилциклогексанон. Аналогично, из 0,5 г (0,014 моль) алюмогидрида лития в 20 мл осушенного тетрагидрофурана и 3,6 г (0,028 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор катализатора. После этого включают барботаж водорода и добавляют 20 г (0,11 моль) 2-бензальциклогексанона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 7 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 15,7 г (0,082 моль, 75 %) 2-Бензилциклогексанон, бесцв. жидкость, т.кип. 185–187 °С/20 мм рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,19–1,93 м (6H, 3 CH₂); 2,19 т (1H, CH); 2,10–2,50 м (4H, CH₂C(O), CH₂-Ar); 6,98–7,30 м (5H, C₆H₅).

2-Бензилциклогексанол. 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 18,6 г (0,1 моль) 2-бензальциклогексанона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 10 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 12,7 г (0,067 моль, 67 %) 4-фенилбутанол-2, бесцв. жидкость, т.кип. 195–198 °С/20 мм рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 0,93–1,57 м (8H, 4 CH₂); 2,19 т (1H, CH); 2,38–2,68 м (2H, CH₂-Ar); 3,15 кв (1H, CH-O); 4,32 уш. с (1H, OH); 6,99–7,08 м (5H, C₆H₅).

Циклопентанол. 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 15,8 г (0,2 моль) бензальацетона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 8 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 10,4 г (0,14 моль, 69 %) циклопентанола, бесцв. жидкость, т. кип. 140–142 °С, n_D²⁰ 1,4532 (лит. т. кип. 139–141 °С, n_D²⁰ 1,4530 [8]).

Циклогексанол (способ 1). Аналогично, из суспензии 0,58 г (0,016 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1 г (0,0077 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор наночастиц никеля. После этого включают барботаж водорода и добавляют 19,6 г (0,2 моль) циклогексанона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 8 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 15,8 г (0,158 моль, 79 %) циклогексананола, бесцв. жидкость, кристаллизуется ниже 25 °С, т.кип. 160–162 °С (лит. т. кип. 160–161 °С, т.пл. 23–24 °С [8]).

Циклогексанол (способ 2). Из суспензии 0,4 г (0,011 моль) боргидрида натрия в 15 мл трет-бутанола и 0,65 г (0,005 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор катализатора. После этого включают барботажа водорода и добавляют 14,7 г (0,15 моль) циклогексанона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 9 часов. После выделения получают 11,7 г (0,117 моль, 78 %) циклогексанола, бесцв. жидкость, кристаллизуется ниже 25 °С, т.кип. 159–161 °С.

Гексанол-2. Аналогично, из суспензии 0,72 г (0,02 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,3 г (0,01 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор наночастиц никеля. После этого включают барботажа водорода и добавляют 20 г (0,2 моль) метилбутилкетона. Реакцию проводят при 55 °С в течение 8 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 14,9 г (0,146 моль, 73 %) циклогексанола, бесцв. жидкость, т.кип. 138–140 °С, n_D^{20} 1,4136 (лит. т.к. 137–139 °С, n_D^{20} 1,4140 [8]).

Бензиловый спирт. 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 барботажа водорода и добавляют 10,6 г (0,1 моль) бензальдегида. Реакцию проводят при 60 °С в течение 6 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 9,1 г (0,084 моль, 84 %) бензинового спирта, бесцв. жидкость, т.кип. 204–206 °С, n_D^{20} 1,5396 (лит. т.кип. 205 °С, n_D^{20} 1,5400 [8]).

3-Нитробензиловый спирт. Аналогично, из 0,4 г (0,011 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 0,65 г (0,005 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор катализатора. После этого включают барботажа водорода и добавляют 8 г (0,053 моль) 3-нитробензальдегида. Реакцию проводят при 60 °С в течение 8 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают нитробензиловый спирт, содержание по хромато-масс-

спектру 28 %. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$ %): 154 (4 %), 153 (38 %), 136 (40 %), 107 (35 %), 89 (64 %), 77 (100), 51 (53).

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. – Vol. 5. – P. 25–38.
3. *Alonso, F.* Nickel Nanoparticles in Hydrogen Transfer Reactions / F. Alonso, P. Riente, M. Yus // Acc. Chem. Res. – 2011. – Vol. 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. *Понов, Ю. В.* Прямое алкилирование аминов спиртами при катализе наночастицами никеля и кобальта / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Нгуен Тхи Тху Тхао // Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 32–36.
6. *Понов, Ю. В.* Гидрирование некоторых непредельных соединений при катализе наночастицами металлов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков // Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 2 / ВолГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 39–43.
7. *Мохов, В. М.* Гидрирование непредельных соединений водородом при катализе ультрадисперсными частицами металлов / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Д. Н. Небыков // Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 5(92) / ВолГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 38–43.
8. *Понов, Ю. В.* Жидкофазное гидрирование енаминов при катализе мелкодисперсным никелем и атмосферном давлении водорода / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Чан Буй Фук // Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 60–62.
9. *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. тр. № 2 / ВолГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 69–72.
10. Alfa Aesar. Research Chemicals, Metals and Materials. – 2006–2007.

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

HYDROGENATION OF CARBONYL-CONTAINING SUBSTANCES, CATALYZED BY COLLOIDAL NICKEL PARTICLES BY HYDROGEN AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Volgograd State Technical University

Abstract. Discovered, that aldehydes and ketones can be hydrogenated into alcohols by hydrogen at atmospheric pressure and catalysis by nickel nanoparticles. Found, that not isopropanol, used as solvent, but hydrogen is a hydrogenating agent in this reaction. The reaction investigated may be used as a technologically simple and cheap method for carbonyl group hydrogenation in organic syntheses.

Keywords: nickel nanoparticles, catalysis, hydrogenation, carbonyl group, alcohols.

УДК 547.412.407

Ю. В. Попов, К. Ф. Красильникова, В. П. Юрин, Ю. Л. Зотов, И. Д. Перов
ВЫДЕЛЕНИЕ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА ИЗ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ
ПОСЛЕ РЕКТИФИКАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Предложено выделение 1,2-дихлорэтана из кубовых остатков ректификации винилхлорида в присутствии трет-бутилпирокатехина, что позволяет существенно снизить количество жидких хлорорганических отходов, вернуть продукт в рецикл. Это существенно оптимизирует технологические, экономические и экологические параметры процесса.

Ключевые слова: 1,2-дихлорэтан, винилхлорид, трет-бутилпирокатехин, ректификация, хлорорганические отходы.

В производстве промышленных хлорорганических продуктов утилизация отходов является актуальной проблемой [1, 2]. В производстве винилхлорида из этилена в качестве промежуточного продукта получают 1,2-дихлорэтан (1,2-ДХЭ), который превращают в винилхлорид термическим или термокаталитическим крекингом. В результате образуются винилхлорид и тяжелые остатки, представляющие собой смесь хлорированных углеводородов, не находящих целевого применения и являющихся отходом производства. Основным компонентом этого отхода, наряду с тяжелыми хлорированными, в том числе и непредельными соединениями, является непрореагировавший 1,2-ДХЭ, извлечение которого для повторного использования приведет к повышению технологических, экономических и экологических показателей производства винилхлорида в целом.

Описанный в литературе метод выделения 1,2-ДХЭ из смесей хлорированных углеводородов экстрактивной дистилляцией в присутствии одного или более органических соединений [3] использует систему из трех колонн ректификации, одна из которых работает под вакуумом, а также основан на применении дефицитных и дорогостоящих экстрагентов, которые перед вторичным использованием необходимо тщательно очищать. Кроме того, возможно коксообразование в первых двух колоннах.

Среди других методов для выделения 1,2-ДХЭ из смесей с хлоруглеводородами, предложено частичное или полное гидрирование примесей при повышенном давлении в присутствии палладиевого катализатора [4] при температуре до 250 °С. Преложена очистка и выделение 1,2-ДХЭ на двух колоннах [5], из которых вторая работает под разрежением от 5 до 40 кПа, что усложняет аппаратное оформление и эксплуатацию процесса. Известен процесс отгона 1,2-ДХЭ в присутствии добавок, например, сульфомассы и нафталина [6], или жидких хлорпарафинов с плотностью 0,98–1,02 г/см³ [7]. Эти способы характеризуются высокой коррозионной активностью среды, значительным количеством применяемых добавок.

В описанных процессах образуются трудно-утилизируемые отходы, процессы имеют сложное аппаратное оформление и повышенное коксообразование. Причиной коксообразования является присутствие в кубовых остатках непредельных соединений, в том числе тяжелых хлорсодержащих олефинов.

Для решения поставленной задачи и устранения недостатков известных методов авторами разработан более технологичный и экономичный способ выделения 1,2-ДХЭ из кубовых остатков ректификации в производстве винилхлорида с пониженным коксообразованием.

Выделение 1,2-ДХЭ из кубовых остатков ректификации винилхлорида, производимого термическим крекингом 1,2-ДХЭ, ведут путем дистилляции в присутствии добавки 1 %-ного раствора трет-бутилпирокатехина (ТБК) в 1,2-ДХЭ в количестве 2–4 % от массы кубовых остатков [8]. Присутствие трет-бутилпирокатехина ингибирует процессы полимеризации и уплотнения, приводящие к образованию кокса в процессе отгона 1,2-ДХЭ.

Кубовые остатки производства винилхлорида из 1,2-ДХЭ представляют собой жидкий хлорорганический отход, получаемый после выделения винилхлорида из продуктов термического крекинга 1,2-ДХЭ. Усредненный состав кубовых остатков приведен в табл. 1.

Как следует из таблицы, основным компонентом кубовых остатков является 1,2-ДХЭ, выделение и возврат которого в рецикл повышает технологические и экономические показатели производства винилхлорида.

Таблица 1

Состав кубовых остатков

Компонент	Массовая доля, %
1,2-дихлорэтан	90,0–92,0
1,1,2-трихлорэтан	0,05–0,07
1,2-дихлорпропан	0,01–0,02
Высококипящие, в том числе непредельные, хлорорганические соединения	Остальное

Трет-бутилпирокатехин (ТБК), ($C_{10}H_{14}O_2$) – твердое вещество с фенольным запахом, растворимое в жидких органических средах, является ингибитором нежелательной полимеризации. Это уменьшает коксообразование и создает лучшие условия для удаления 1,2-ДХЭ. Варианты экспериментов и полученные результаты приведены в табл. 2.

Как следует из данных, приведенных в таб-

лице, выделение 1,2-ДХЭ из кубовых остатков в присутствии ТБК более технологично и экономически выгодно, по сравнению с известными методами, например, с использованием других известных добавок, так как предполагает использование минимальных количеств добавки при значительно больших выходах выделяемого целевого продукта.

Таблица 2

Результаты опытов по выделению 1,2-ДХЭ из кубовых остатков ректификации винилхлорида

Наименование	№ образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Кубовые остатки, г	100	100	100	100	100	100	100	100
1 % р-р ТБК в 1,2-ДХЭ, г	–	–	3	4	5	–	–	–
ХП-30, г	–	–	–	–	–	–	1	3
Сульфомасса, г	2	4	–	–	–	–	–	–
Нафталин, г	1	2	–	–	–	–	–	–
Отгон, % масс.	89,0	90,6	93,2	94,0	92,1	85,3	88,0	86,9
Кокс, смолы, % масс.	11,0	9,4	6,8	6,0	8,9	14,7	12,0	13,1

Кроме того, снижение выходов кокса и смол, являющихся трудноутилизуемыми хлорорганическими отходами, придает данному методу экологическую направленность.

Этот метод может быть использован как на действующих предприятиях для оптимизации технологических, экономических и экологических показателей производства винилхлорида, так и на вновь проектируемых и строящихся предприятиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились на лабораторной установке, состоящей из перегонной колбы, прямого холодильника и приемной емкости. Обогрев проводился лабораторным колбонагревателем. В перегонную колбу загружались кубовые остатки и ТБК в количествах, приведенных в табл. 2. Для удобства дозирования ТБК вводили в виде 1 %-ного раствора в 1,2-ДХЭ. Включался обогрев и реакционная масса отгонялась до сухого остатка, представляющего собой кокс и неперегоняемые смолы. После охлаждения отгон и остаток взвешивались. По аналогичной методике проведены опыты с известными добавками. Результаты опытов иллюстрируются данными, приведенными в табл. 2.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ускач Я. Л. Совершенствование технологии получения хлористого бензила / Я. Л. Ускач, С. Б. Зотов, Ю. В. Попов, Е. В. Варшавер, Л. Н. Занавескин // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 68–70.
2. Ускач Я. Л. Совершенствование технологии получения трихлорэтилена / Я. Л. Ускач, С. Б. Зотов, Ю. В. Попов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 93–97.
3. Пат. 4121978 США, МПК С07С 17/386. Method of separating chlorinated aliphatic hydrocarbons from mixtures/ Jacques Becuwe [at al.]. – Заявлено 20.10.1976; опубликовано 20.10.1978.
4. Пат. 4145367 США, МПК С07С 17/25. Process for purifying 1,2-dichloroethane/ Theodore S. Boozalis [at al.]. – Заявлено 06.02.1975; опубликовано 20.03.1979.
5. Пат. 4747914 США, МПК С07С 17/38. Process for the purification of 1,2-dichloroethane / Peter Schwarzmaier [at al.]. – Заявлено 27.05.1986; опубликовано 31.05.1988.
6. Пат. 2009115 Российская Федерация, МПК С07С 17/38. Способ выделения 1,2-дихлорэтана/ Юрин В. П. [и др.]. – Заявлено 19.06.1991; опубликовано 15.03.1994.
7. Пат. 2243203 Российская Федерация, МПК С07С 19/045. Способ выделения 1,2-дихлорэтана/ Белай А. В. [и др.]. – Заявлено 04.06.2003; опубликовано 27.12.2004.
8. Пат. 2448941 Российская Федерация, МПК С07С 19/045. Способ выделения 1,2-дихлорэтана/ Попов Ю. В. [и др.]. – Заявлено 30.11.2010; опубликовано 27.04.2012.

Y.V.Popov, K.F.Krasnikova, Y.L.Zotov, V.P.Yurin, I.D.Perov
**ALLOCATION OF 1,2-DICHLORETHANE FROM THE VAT RESIDUE
 OF DISTILLATION OF VINYLCHLORIDE**
Volgograd State Technical University

Abstract. This method of allocation of 1,2-dichloroethane from the vat residue of rectification of vinyl chloride in the presence of t-butylpirocatechol allows to return the product to recycling, and to reduce the amount of organochlorine waste significantly. This method significantly optimizes technological, economic and ecological process parameter.

Keywords: 1,2-dichloroethane, vinyl chloride, t-butylpirocatechol, distillation, organochlorine waste.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 678.675'126.002.68

*Н. А. Рахимова, Е. Д. Молдавская, А. И. Рахимов, В. С. Авилова***МОДИФИКАЦИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКАПРОАМИДА*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: organic@vstu.ru

Проведен полифторалкоголиз олигомеров аминокaproновой кислоты, полученных из отходов производства поликапроамида. Изучены свойства полученных модифицированных олигомеров. Проведена модификация олигомерных отходов полифторалкилхлорсульфитом.

Ключевые слова: олигокапроамид, отход, поликапроамид, полифторалкоголиз, полифторированный спирт.

Переработка и утилизация отходов промышленного производства – одно из основных направлений деятельности современных экологов. Загрязнения воды, почвы и атмосферы продуктами хозяйственной деятельности человека приводит к ухудшению общей экологической обстановки в мире и может стать причиной экологического кризиса. В связи с этим своевременное решение проблемы утилизации промышленных отходов на сегодняшний день – одна из приоритетных задач современного общества.

Значительное место среди твердых полимерных отходов занимает поликапроамид, который образуется при производстве и переработке волокон в изделия. Количество отходов, образующихся при производстве и переработке ПКА-волокна достигает 15 % (из них при производстве – 11–13 %) [1]. Производство поликапроамида сопровождается выделением олигомерных отходов, представляющих собой смесь олигомеров ϵ -аминокaproновой кислоты. По данным компании А. Г. Циммер, в ходе полимеризации только 90 % капролактама превращается в поликапроамид [2] из-за образования значительного количества отходов. Так, например, только на предприятии ОАО «Сибур Волжский» количество олигомерных отходов достигало 20 тонн ежемесячно [3], а на Новокуйбышевском ОАО «Азот» отходы значительно превышают это количество [4].

Олигомеры аминокaproновой кислоты обладают рядом ценных свойств, таких как маслостойкость, гидрофобность, высокие адгезионные свойства [5]. Кроме того, олигокапроамиды обладают способностью образовывать комплексные соединения с различными веществами и вступать в реакцию сополимеризации с другими лактамами, что дает возможность создавать новые соединения на основе олигокапроамида, обладающие различными полезными свойствами. Так, например, введение полифторалкильных групп увеличивает гидрофобность олигомерных покрытий [6].

Возможность модификации олигокапроамида полифторированными спиртами обусловлена тем, что спирты имеют в своей структуре протонодонорные HCF₂- и HO-группы, вступающие в ассоциативные взаимодействия с протоноакцепторными амидными группами в олигомере [7].

Основными направлениями переработки и использования отходов ПКА можно назвать измельчение, термоформование из расплава, деполимеризацию, переосаждение из раствора, различные методы модификации и обработку текстильных материалов. Возможность, целесообразность и эффективность применения тех или иных отходов обусловлены в первую очередь их физико-химическими свойствами [1].

Из существующих способов переработки олигомерных отходов особого внимания заслуживает их химическая модификация с целью получения материалов с новыми свойствами.

Примером высокоэффективного использования отходов ПКА является создание на их

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0798).

основе материала АТМ-2 – конструкционного антифрикционного материала на основе капроновой смолы, обладающего высокими прочностью, износостойкостью [1].

Олигомерные отходы производства поликапроамида, образующиеся на предприятии ОАО «Сибур-Волжский», были разделены на три фракции, отличающиеся температурой плавления,

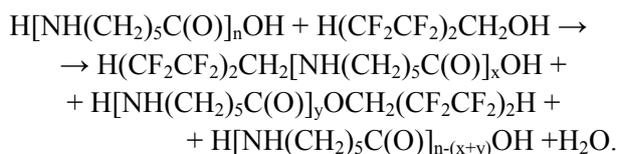
молекулярной массой, содержанием азота и отношением к органическим растворителям (табл. 1). В ИК-спектре олигомеров присутствуют следующие полосы поглощения, ν , см^{-1} : 3312 с (ν_{NH} в замещенных амидах), 3116 ср (ν_{NH_2}), 2920 о.с.ш. (ν_{CH_2}), 1600 с (амид II), 1674 с (амид I), 1494 с, 1300 ср. (амид III), 1212 ср. (амид III).

Таблица 1

Характеристика олигомеров $\text{H}[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})]_n\text{OH}$, выделенных из отходов производства поликапроамида

Отношение к различным растворителям	Температура плавления, °С	Средняя молекулярная масса	Содержание азота, % вес
Плохо растворим в изопропиловом спирте	195–196	12000	15,10–15,30
Растворим в горячей воде (выпадает в осадок при охлаждении)	220–225	20000	15,06–15,32
Нерастворим в горячей воде	230–235	30000	17,30–17,83

Авторами была проведена модификация 1,1,5-тригидроперфторпентанолом олигомерной фракции с молекулярной массой 20000, содержание которой в отходах составляет около 50 %. Можно предположить, что реакция этого спирта с олиго-ε-капроамидом протекает по схеме алкоголиза и гидролиза:



На это указывает выделение воды (температура 140–150 °С), участвующей в процессе гидролиза. Выделено три фракции с различным содержанием фтора. Наибольшее содержание фтора имеют олигомеры 1 и 2, для которых со-

держание фтора составляет 6,35–6,5 % (табл. 2) при достаточно высоком содержании азота (олигомер 2).

Наиболее важным свойством водорастворимых полифторсодержащих олигомеров и полимеров является снижение вязкости водных растворов при незначительной концентрации [8, 9]. Поэтому была определена растворимость исходного олигокапроамида и полифторированных олигомеров в дистиллированной воде при комнатной температуре, а также вязкость полученных растворов. Значения времени истечения растворов олигокапроамида через трехрожковый капиллярный стеклянный вискозиметр ВПЖ-1 диаметром 1,52 мм при температуре 30 °С и значения относительной вязкости приведены в табл. 3.

Таблица 2

Элементный состав фракций модифицированного олигокапроамида

Олигомер	Растворимость в ПФС2	Содержание азота, % вес	Содержание фтора, % вес
Олигомер 1	Нерастворимый в ПФС2	7,58–7,61	6,5
Олигомер 2	Плохо растворимый в ПФС2	9,40–9,78	6,35
Олигомер 3	Хорошо растворимый в ПФС2	6,39–6,72	1,79

Таблица 3

Время истечения и относительная вязкость растворов олигомеров

Олигомер	Концентрация, г/л	Время истечения, τ, с	Относительная вязкость $\eta_{\text{отн}} = \tau/\tau_0$
Исходный олигокапроамид	0,0174	4,29	1,185
Фторированный олигокапроамид 1 – нерастворимый в ПФС2	0,0235	4,16	1,149
Фторированный олигокапроамид 2 – плохо растворимый в ПФС2	0,0091	3,85	1,064
Фторированный олигокапроамид 3 – хорошо растворимый в ПФС2	0,0053	4,01	1,108
Дистиллированная вода	–	3,62	–

Как видно из таблицы, введение октафторпентильной группы в олиго-ε-капроамид снижает вязкость его водного раствора: олиго-ε-капроамид 1 с содержанием фтора 6,5 % и азота 7,58–7,62 % при концентрации 0,0235 г/л имеет относительную вязкость водного раствора ниже, чем вязкость водного раствора неполифторалкилированного олигомера со значительно меньшей концентрацией (в 1,5 раза). Полученный результат согласуется с данными по снижению вязкости водных растворов полифторалкилированного сополимера акриламида с акрилатом натрия. Это объясняется влиянием полифторалкильной группы на кластерную структуру водного раствора [8, 9].

Таким образом, полифторалкилированные олиго-ε-капроамиды могут использоваться для снижения вязкости водных растворов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Клинов, А. С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: учебное пособие / А. С. Клинов, П. С. Беляев, М. В. Соколов. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 80 с.
2. Раймер, Д. Последние достижения в производстве высококачественных нитей из полиамида 6 / Д. Раймер // Химические волокна. – 2005. – № 4. – С. 34.
3. Фисечко, Р. В. Модификация литевых композиций на основе олигомерных каучуков отходами производства поликапроамида / Р. В. Фисечко, Н. А. Медведев, Н. А. Сторожакова, А. И. Рахимов // Известия ВолгГТУ : межвуз.

сб. науч. ст. № 1(10) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 78.

4. Рахимова, Н. А. Модификация поверхности стали отходами производства поликапроамида / Н. А. Рахимова [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 86.

5. Сторожакова, Н. А. Полифторалкилирование олигомеров Е-аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 1). – С. 117–120.

6. Сторожакова, Н. А. Модификация полифторированными спиртами – теломерами поли-ε-капроамида и его свойства: автореф. дис. ... канд. хим. наук 02.00.03 / Н. А. Сторожакова. – Защищена 2.10.1998 г. – Волгоград, 1998. – 23 с.

7. Рахимов, А. И. Ассоциация полифторированных спиртов с амидами карбоновых кислот / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 1). – С. 39–41.

8. Рахимов, А. И. Полифторированный сополимер акриламида с акрилатом натрия. Получение и свойства / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 103–107.

9. Рахимов, А. И. Влияние полифторалкильных групп в сополимере акриламид-акрилат натрия на свойства его низкоконцентрированных водных растворов / А. И. Рахимов, Д. А. Вершинин, А. В. Мирошниченко, О. С. Рахимова // Фторные заметки (Fluorine notes). – 2011. – № 4.

N. A. Rakhimova, E. D. Moldavskaya, A. I. Rakhimov, V. S. Avilova

EXTRACTION, IDENTIFICATION AND POLYFLUOROALKOHOLIZATION OF OLYGOMERS FROM WASTE OF POLYCAPROAMIDE MANUFACTURE

Volgograd State Technical University

Abstract. Polyfluoroalkoholization of oligocaproamides which was made from polycaproamide wastes was carried out. The properties of these modified oligomers was studied. The modification of oligomer wastes by polyfluoroalkylchlorinosulfite was carried out.

Keywords: oligocaproamide, waste, polycaproamid, polyfluoroalkoholization, polyfluoroalkohol.

УДК 620.22; 691

А. И. Рахимов, А. Ю. Марышев, Н. А. Рахимова, М. А. Марышева, Д. В. Азаров

СТРОИТЕЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Волгоградский государственный технический университет

E- mail: organic@vstu.ru

В работе показано, что введение в строительные композиционные материалы окисленного изотактического полипропилена, содержащего полярные функциональные группы, в качестве модификатора приводит к улучшению структуры и физико-механических показателей материалов.

Ключевые слова: изотактический полипропилен, строительные материалы, окисление, функционализированный полипропилен.

С каждым годом на рынке строительных материалов появляются все новые и новые ви-

ды изделий либо усовершенствованные ранее известные. Материалы становятся прочнее, лег-

че, долговечнее, однако стоимость таких изделий непомерно растет ввиду применения дорогостоящих технологий и модификаторов. Зачастую при улучшении одного или нескольких показателей материала снижаются другие.

Наиболее существенными недостатками строительных материалов являются низкие прочность, стойкость к растрескиванию, а также высокая хрупкость, то есть низкая долговечность материала. Для улучшения этих показателей все чаще стали применять полимеры в качестве модификаторов строительных материалов и изделий. В первую очередь это относится к асфальтобетонным покрытиям, кровельным материалам [1], антикоррозионным составам [2], герметикам [3] и т. д.

В качестве полимерных модификаторов могут быть использованы не только дорогостоящие полимеры, но и их модифицированные отходы. Модификатором могут выступать окисленные отходы полипропилена. Они содержат преимущественно изотактическую фракцию, свойства которой (высокие температура плавления и вязкость, отсутствие полярных функциональных групп) не позволяют использовать их в качестве добавки к строительным материалам напрямую, без модификации. Согласно данным ИАЦ «Кортес» [4], внутреннее потребление полипропилена в России в период с 2006 по 2010 годы выросло на 66 % и составило 744,2 тыс. тонн. Потребление отечественного полипропилена за рассматриваемый период увеличилось в 2,1 раза. По данным этого же ресурса, мощность производства полипропилена в России к 2015 году может превысить 2 млн.т/год, что в 3,2 раза больше по сравнению с 2010 годом. Соответственно вырастет и количество отходов его производства.

Целью данного исследования является изучение влияния окисленных отходов изотактического полипропилена на структуру и свойства строительных материалов.

Ранее [5, 6] авторами была описана технология и рассмотрены особенности окисления отходов изотактического полипропилена кислородом воздуха в среде ароматического углеводорода до функционализированного полимера с пониженной молекулярной массой, содержащего гидроксильные и карбонильные группы. Такой окисленный изотактический полипропилен (ОИПП) был введен в состав композиции для покрытия спортивных сооружений [7], содержащей бутадиен-стирольный

каучук, низкомолекулярный спирт и катализатор уретанообразования, что привело к улучшению физико-механических показателей материала [7]. Данные улучшения объясняются структурными изменениями композиции с введением в ее состав ОИПП. Такая композиция наряду с хорошими упруго-эластичными свойствами, присущими каучуковым покрытиям, сочетает в себе высокие прочностные характеристики полипропилена [7]. Кроме того, функциональные группы в структуре ОИПП прекрасно связывают между собой другие ингредиенты композиции, делая структуру материала более однородной. На рис. 1 представлена микрофотография, полученная методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В отсутствие добавки ОИПП в композиции имеются неоднородности. Введение добавки ОИПП в композицию способствует упорядочению и связыванию ингредиентов материала и получению однородного состава без пустот и прочих дефектов (рис. 2).

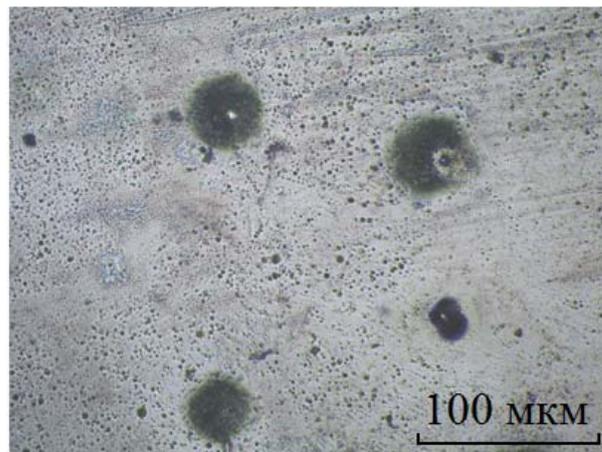


Рис. 1. СЭМ-микрофотография покрытия без добавки ОИПП

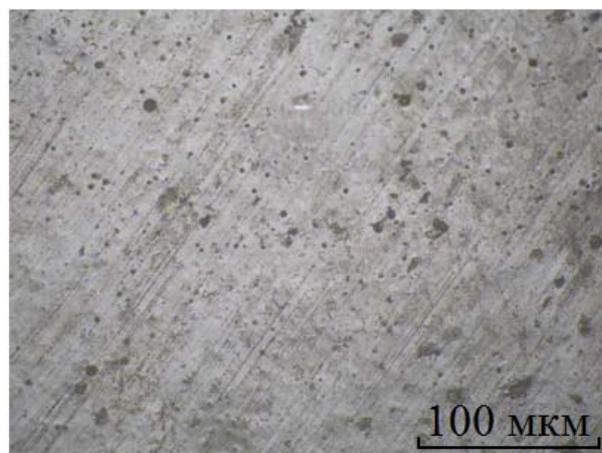


Рис. 2. СЭМ-микрофотография покрытия с добавкой ОИПП

Кроме композиции для спортивных покрытий ОИПП, содержащий *o*-ксилол в количестве 0,5–1% массовых, вводили в состав битумно-полимерного вяжущего БПВ 60/90 в качестве модификатора. Соотношение компонентов вяжущего представлено в табл. 1.

Композицию получали следующим образом: БПВ нарезали кусочками и размягчали при 60 °С и вводили рыхлый ОИПП и нагревали полученную суспензию до 110 °С в течение часа до получения раствора. Полученный образец отверждался при комнатной температуре в течение 5 дней и подвергался испытаниям, согла-

сно требованиям ГОСТ Р 52056-2003. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 1

Состав полимерного компонента

№/ обр.	Состав, мас.%
	Модификатор ОИПП
1	3
2	5
3	10
4	15

Таблица 2

Характеристики образцов битумно-полимерного вяжущего

Показатели	Образцы вяжущего				Требования ГОСТ Р 52056-2003 ПБВ60/90
	1	2	3	4	
Глубина проникания иглы, 0,1 мм					
при 25°С	67	72	75	75	60
при 0°С	40	41	47	45	32
Температура размягчения, °С	55	57	55	60	54
Температура хрупкости по Фраасу, °С	-21	-26	-27	-33	-20
Растяжимость, см					
при 25°С	25	33	70	68	25
при 0°С	12	15	19	16	11
Эластичность, см					
при 25°С	84	87	93	87	80
при 0°С	70	72	89	84	70
Когезия, кг/см ²	9	10	14	13	–
Интервал пластичности, °С	72	75	87	85	–

Из анализа данных этой таблицы следует, что введение в битумно-полимерную композицию ОИПП до 10 % массовых улучшает физико-механические свойства композиции в сравнении с БПВ 60/90 по ГОСТ Р 52056-2003. Дальнейшее увеличение концентрации модификатора в БПВ не приводит к улучшению свойств.

Таким образом, использование в качестве модификатора окисленных отходов ИПП в строительных материалах приводит к улучшению структуры получаемых материалов и композиций и физико-механических показателей изделий без существенного увеличения затрат на производство [8, 9].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Патент РФ 2181733 МПК С08L95/00,С08L23/20. Битумно-полимерное вяжущее / Нехорошев В. П. и др. – Оpubл. 2704.2000.

2. Патент РФ 2184754 МПК С09D191/00,С09D5/08, С09D123/30. Антикоррозийная композиция / Нехорошев В. П. и др. – Оpubл. 10.07.2002.

3. Патент РФ 2309969 МПК С09К3/10,С08J3/20, С08L23/22, С08L23/16. Термопластичный герметизирующий материал и способ его получения / Нехорошев В. П. и др. – Оpubл. 10.11.2007.

4. Электронный ресурс: <http://www.rupec.ru/upload/iblock/7fa/fvektj-op-jqfae.pdf>

5. 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.

6. Рахимов, А. И. Особенности жидкофазного окисления *o*-, *n*-ксилолов в присутствии соединений с реакционноспособными СН- группами / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 57–59.

7. Рахимов, А. И. Особенности формирования композиционных материалов на основе окисленного полипро-

пилен 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.

8. Рахимов, А. И. Сополимеры стирола с дициклопентадиеном и гидроксилсодержащим низкомолекулярным бутадиеновым каучуком. Синтез и свойства / 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. 95–97.

9. Рахимов, А. И. Композиции на основе арилированного гидроксилсодержащего бутадиен-изопренового олигомера ПДИ-1К / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 117–120.

A. I. Rakhimov, A. J. Maryshev, N. A. Rakhimova, M. A. Marysheva, D. V. Azarov

BUILDING COVERAGE BASED ON WASTE POLYPROPYLENE

Volgograd State Technical University

E- mail: organic@vstu.ru

Abstract. It is shown that the introduction of composite materials in the construction of the oxidized isotactic polypropylene containing a polar functional group, as a modifier leads to improving the structure and physical and mechanical properties of materials.

Keywords: isotactic polypropylene, building materials, the oxidation of functionalized polypropylene.

УДК 691.175.664

А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, В. П. Медведев, Д. В. Азаров

СТРОИТЕЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕН-ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА СО СТИРОЛОМ И ОТХОДАМИ ОЛИВКОВОГО МАСЛА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Показана возможность получения строительных покрытий на основе сополимеров каучука ПДИ-1К со стиролом и эфирами линолевой и линоленовой кислот, содержащихся в отходах производства оливкового масла, отличающихся высокими физико-механическими показателями, таких как прочность на разрыв и относительное удлинение.

Ключевые слова: каучук ПДИ-1К, стирол, ИК-спектр, отходы оливкового масла, эфиры линолевой и линоленовой кислот, пластификатор, композиция для покрытия.

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 отмывки, 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 была показана возможность получения композиционных материалов на основе сополимеров бутадиен-изопреновых (бутадиеновых) каучуков со стиролом и дициклопентадиеном в среде передатчика цепи – толуола в присутствии оксипероксида. Оксиперок-

сид (α, α' -диоксибензилпероксид) был использован как инициатор сополимеризации непредельных соединений, содержащихся в жидких продуктах пиролиза прямогонных бензинов с пределами выкипания 130–190 °С [1]. Также показана возможность сополимеризации каучука с индивидуальными мономерами (стирол, дициклопентадиен) в присутствии перекисных инициаторов [2–4]. Однако существенным минусом проведения сополимеризации в толуоле является необходимость выделения сополимера из раствора. Выделение проводили вакуумной перегонкой, что усложняет и повышает стоимость конечного продукта. Поэтому был предложен вариант проведения сополимеризации в среде пластификатора. Пластификатор является неотъемлемой частью композиций для покрытий на стадии промышленной переработки.

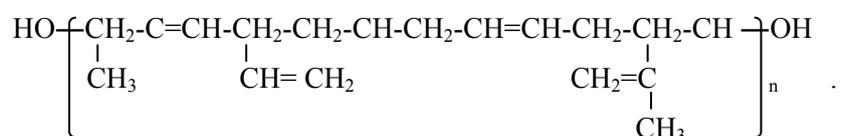
В качестве пластификатора были использованы масло-мягчитель «нетоксол» [5], хлорпарафин марки ХП-470 [6] и дибутилфталат [7].

В настоящей статье рассмотрена возможность использования в качестве пластификатора отходов оливкового масла, которые накапливаются в больших количествах во многих европейских странах и образуются при транспортировке и хранении оливкового масла в Российской Федерации. Поэтому возникла необходимость в их переработке. В настоящее время в основном производится захоронение этих отходов, и лишь малая часть перерабатывается в биомассу, которая используется как топливо [8].

Отходы производства оливкового масла

представляют собой водную эмульсию с высоким содержанием эфиров полиненасыщенных карбоновых кислот, таких как линолевая $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOR})$ и линоленовая $(\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_7\text{COOR})$. На следующем этапе при получении композиций для покрытий к сополимеру (после удаления воды) добавляли полиизоцианат (в соотношении $\text{NCO}:\text{OH} = 1:1$), низкомолекулярный спирт (глицерин) и катализатор уретанообразования (дибутилдилауринат олова).

В исходном бутадиен-изопреновом каучуке ПДИ-1К основным компонентом, участвующим в процессах сополимеризации, является полибутадиеновые фрагменты (80 %) следующей структуры:



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 $\text{CH}_2=\text{CH}$ фрагменте [9, 10]. Кроме того, в ИК-спектре присутствует широкая сильная полоса поглощения валентных колебаний НО-группы (3328 см^{-1}).

В качестве контролируемых полос поглощения в процессе сополимеризации бутадиен-изопренового олигомера были выбраны полосы поглощения, ответственные за валентные колебания СН-группы в $\text{CH}_2=\text{CH}$ фрагменте (3100 см^{-1}) и 1,2-конфигурации, которая обладает большей реакционной способностью в связи с пространственной доступностью CH_2 -группы двойной связи к атаке свободными радикалами, участвующими в процессе прививки [11, 12].

Сополимеризацию проводили при различных соотношениях каучук – стирол в течение 2 часов при $120 \text{ }^\circ\text{C}$, инициируя процесс перекисью дитретбутила. В результате сополимеризации происходит самопроизвольное отделение образующегося сополимера от водной фазы.

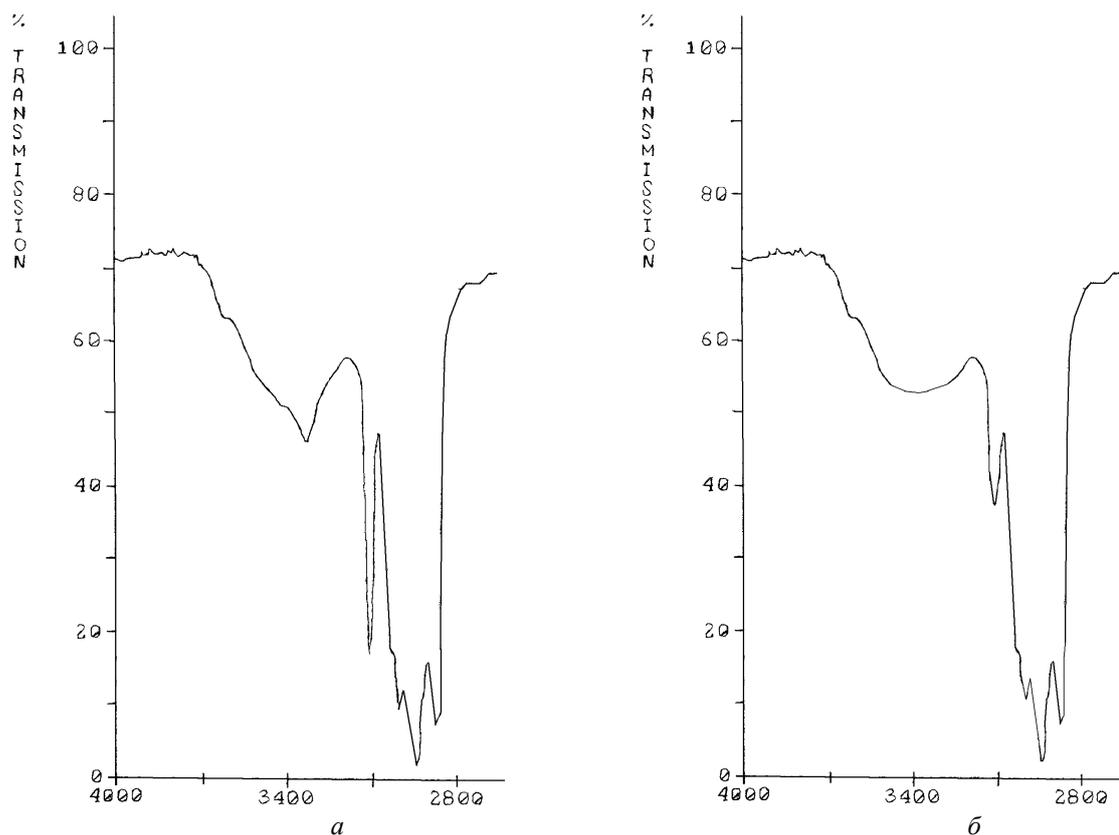
В структуре сополимеров бутадиен-изопренового каучука со стиролом в среде отходов оливкового масла сохраняются положения ука-

занных выше полос поглощения исходного олигомера. При этом интенсивность контролируемых полос поглощения для 1,2-конфигурации активно участвующих в сополимеризации с сопряженными системами двойных связей эфиров линолевой и линоленовой кислот существенно снижается (см. рисунок).

Как видно из табл. 1, наибольшее изменение интенсивности полосы поглощения имеет в области 3100 см^{-1} (38–49 %), что подтверждает участие в сополимеризации наиболее пространственно доступной $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группы в 1,2-конфигурации (интенсивность поглощения для 1,4-цис- и 1,4-транс-конфигураций меняется незначительно).

В спектре этого сополимера присутствует также интенсивная полоса поглощения в области НО-группы (концевая группа исходного бутадиен-изопренового олигомера), что связано с общей структурой, в которую входят также стирольные звенья (1516 см^{-1}). По-видимому, в передаче радикальной цепи в данном случае принимает активное участие все неопределённые структуры – молекулы стирола и эфиров полиненасыщенных кислот (линолевая и линоленовая).

Полученные гидроксилсодержащие сополимеры использованы в рецептурах резинотехнических изделий путем реакции концевых гидроксильных групп с полиизоцианатом [13, 14]. Результаты испытания полученных образцов представлены в табл. 2.



Фрагмент ИК-спектров:

a – исходный бутадиен-изопреновый каучук ПДИ-1К; *б* – сополимер каучука со стиролом в среде отходов оливкового масла

Таблица 1

Изменение интенсивности полос поглощения при образовании сополимера

Используемый пластификатор	Изменение интенсивности поглощения в %			
	1,4-цис- конфигурация 720 cm^{-1}	1,4-транс- конфигурация 958 cm^{-1}	1,2-конфигурация 3100 cm^{-1}	C_6H_5 1516 cm^{-1}
Отходы оливкового масла	-5	-4	-49	+15
Нетоксол	-6	-9	-42	+7
ХП-470	-7	-4	-48	+12
Дибутилфталат	-7	-12	-38	+5

Таблица 2

Физико-механические показатели покрытий на основе сополимеров, полученных в различных пластификаторах

Свойства образцов	Отходы оливкового масла	Нетоксол	ХП-470	Дибутилфталат	ПДИ-1К
Твердость по Шору А, усл.ед.	57	42	45	40	35
Относительное удлинение, %	170	50	110	130	160
Прочность на разрыв, кгс/см ²	18	4	7	2	1,5

Как видно из данных таблицы, образец, полученный на основе сополимера каучука со стиролом в дибутилфталате, имеет недостаточно высокий уровень физико-механических по-

казателей по сравнению с образцом, полученным отверждением каучука ПДИ-1К без пластификатора, и, как следствие, его производство нецелесообразно. Применение отходов оливко-

вого масла в качестве пластификатора позволяет получать образцы с повышенными физико-механическими показателями. Твердость, по Шору А, составила 57 усл.ед. по сравнению с образцом, полученным на классическом пластификаторе (ХП-470) – 45 усл.ед. Прочность на разрыв (18 кгс/см^2) значительно превышает значение прочности на разрыв образца с использованием ХП-470 в более чем 2,5 раза, в случае сравнения образцов, полученных в нетоксоле, – в 4,5 раза, в дибутилфталате – в 9 раз. Также следует отметить высокое значение показателя относительного удлинения (170 %), что говорит о высокой эластичности покрытия и, следовательно, можно предполагать больший срок службы строительных покрытий.

Таким образом, показана возможность получения строительных покрытий с высокими физико-механическими показателями на основе сополимеров бутадиен-изопренового каучука со стиролом в среде отходов производства оливкового масла.

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. Сулягин // 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. Пат. 2451694 Россия. МПК С08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Рахимов А. И., Ганицев М. П., Рахимова Н. А., Марышева М. А., Желтобрюхов В. Ф. – Заявлено 10.06.2011; опубл. 27.05.2012.
4. Пат. 2454434 Россия. МПК С08F 240/00. Способ получения модифицированных нефтеполимерных смол / Рахимов А. И., Ганицев М. П., Рахимова Н. А., Марышева М. А., Желтобрюхов В. Ф. – Заявлено 10.06.2011; опубл. 27.06.2012.
5. ТУ 38.101999-84. Масло-мягчитель «Нетоксол».
6. ТУ 6-01-16-90. Хлорпарафин ХП-470А.
7. ГОСТ 8728-88. Пластификаторы. Технические условия.
8. Электронный ресурс: <http://www.wwf.ru/resources/news/article/1293>
9. *Field, J. E.* Effect of Polymerization Temperature on Properties and Structure of Polydienes / J. E. Field, D. E. Woodford, S. D. Gehman. – 1946. – V. 17. – P. 386.
10. *Treumann, W. B.* Infrared spectroscopy / W. B. Treumann, F. T. Wall // J. analyt. chem. – 1949. – V. 21. – P. 1161.
11. *Рахимов, А. И.* ИК-спектральный анализ сополимеризации 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 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 117–120.
12. *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 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 114–117.
13. *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.
14. *Рахимова, Н. А.* 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.

A. I. Rakhimov, M. P. Ganitsev, V. P. Medvedev, D. V. Azarov

ARCHITECTURAL COATINGS BASED ON A COPOLYMER OF BUTADIENE-ISOPRENE RUBBER WITH STYRENE AND UNSATURATED COMPOUNDS IN THE WASTE OLIVE OIL

Volgograd State Technical University

Abstract. The possibility of obtaining building coatings based on copolymer rubber PDI-1K with styrene and esters of linoleic and linolenic acids in the mid waste olive oil, has a high physical and mechanical properties such as tensile strength and relative elongation.

Keywords: rubber PDI-1K, styrene, IR spectrum, the waste olive oil, esters of linoleic and linolenic acids, plasticizer, coating composition.

УДК 678.675:546.133.1

И. А. Хардина, Т. П. Алейникова

СИНТЕЗ N-ХЛОРПОЛИКАПРОАМИДА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: aleynikova_tp@vstu.ru

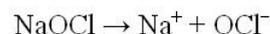
Найдены условия N-хлорирования поликапроамида и поликапроамидных кордных нитей водным раствором гипохлорита натрия. Показано, что N-хлорированные поликапроамидные нити и импрегнированные N-хлорированные поликапроамидные нити обладают повышенной адгезией к резине на основе изопренового и бутадиенового каучуков.

Ключевые слова: поликапроамид, поликапроамидные кордные нити, N-хлорирование поликапроамида, гипохлорит натрия, активный хлор, N-хлорированные поликапроамидные нити, импрегнированные N-хлорированные поликапроамидные нити, адгезия к резине.

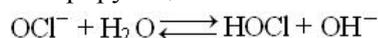
N-Хлорполиамиды, содержащие в макромолекулах полярные реакционные N-Cl группы, являются перспективными реагентами для синтеза кислород-, серу- и азотсодержащих соединений, не уступая по активности низкомолекулярным N-галогенированным амидам и имидам [1]. Хлорирование полиамидов по атому азота проводилось с использованием раствора хлора в хлороформе, водного раствора хлорноватистой кислоты и раствора монооксида хлора в четыреххлористом углероде [1, 2]. Так как полиамиды в кислотных средах подвержены гидролизу по связям C-N, реакции проводили при температурах минус 20±20 °С в течение 12–40 часов. Используемые хлорирующие агенты являются токсичными соединениями, что затрудняет их применение в данном процессе. Поэтому целью работы является выбор доступного хлорирующего агента и опре-

ределение оптимальных условий проведения процесса хлорирования.

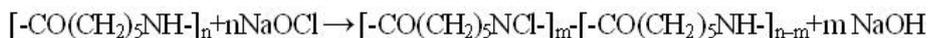
В качестве объекта исследования был выбран поликапроамид (ПКА) с молекулярной массой 25000. Авторами предложено в качестве хлорирующего агента ПКА использовать гипохлорит натрия (ГПХ) [3–5]. Выбор ГПХ обусловлен его высокой химической активностью, доступностью, нетоксичностью и неаллергенностью. В водных растворах ГПХ диссоциирует на ионы:



Гипохлорит-ион в водной среде подвергается гидролизу с образованием слабой хлорноватистой кислоты ($pK_a = 7,537$), которая и выполняет роль хлорирующего агента:



Модификация ПКА осуществлялась по следующей схеме:



N-Хлорирование проводилось при разных мольных соотношениях ПКА и ГПХ, температурах 40±80 °С. В качестве дисперсионной среды использовали воду в массовом соотношении вода:ПКА не менее 3:1. Авторами установлено, что количество введенного хлора в макромолекулу зависит от соотношения исходных реагентов и температуры процесса. На рис. 1 представлены зависимости изменения содержания активного хлора ($\text{Cl}_{\text{акт}}$) в ПКА при разных мольных соотношениях реагентов и температуре процесса 40 °С. Содержание $\text{Cl}_{\text{акт}}$ в полимере определялось йодометрическим анализом [6]. Минимальное количество $\text{Cl}_{\text{акт}}$, введенное в макромолекулу, составляло 3,8 % (15,8 % от теоретического при полном замещении атомов водорода в звене на хлор) при эквимольном соотношении ПКА и ГПХ, максимальное количе-

ство $\text{Cl}_{\text{акт}}$ – 11,8 % (49 % от теории) при мольном соотношении 1:3 соответственно. Использо-

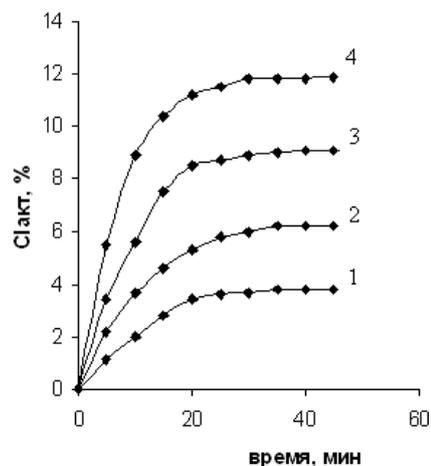


Рис. 1. Зависимость содержания $\text{Cl}_{\text{акт}}$ в N-хлорПКА от соотношения ПКА и ГПХ при температуре реакции 40 °С: 1 – 1:1; 2 – 1:1,5; 3 – 1:2; 4 – 1:3

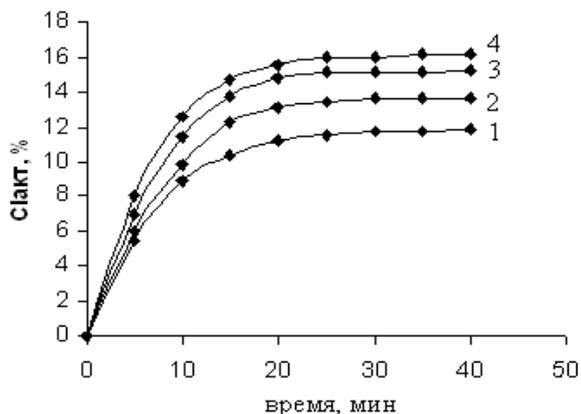
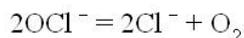


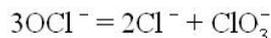
Рис. 2. Зависимость содержания $Cl_{акт}$ в N-хлорПКА от температуры реакции при мольном соотношении ПКА и ГПХ 1:3: 1 – 40 °С; 2 – 60 °С; 3 – 70 °С; 4 – 80 °С

зование четырехкратного мольного избытка ГПХ не приводило к повышению содержания $Cl_{акт}$ в полимере. Продолжительность процесса N-хлорирования – 25–35 минут. Увеличение времени реакции практически не приводило к изменению содержания $Cl_{акт}$ в полимере. Таким образом, варьируя соотношение исходных реагентов, можно регулировать введение необходимого количества $Cl_{акт}$ в ПКА.

Влияние температуры на процесс N-хлорирования изучали, используя трехкратный мольный избыток ГПХ. На рис. 2 приведены зависимости содержания $Cl_{акт}$ в ПКА от времени при температурах процесса 40÷80 °С. С повышением температуры количество введенного $Cl_{акт}$ в ПКА увеличивается с 11,8 % при 40 °С до 16,2 % (67 % от теории) при 80 °С. Повышение температуры до 90 °С приводило к снижению содержания $Cl_{акт}$ в полимере до 15 %. По-видимому, это объясняется протеканием в реакционной среде ($pH \geq 9,0$) при повышенных температурах [7] реакций разложения ГПХ с образованием хлорид-иона по реакции:



и диспропорционирования с образованием хлорид- и хлорат-ионов:



Структуру синтезированного N-хлорполикапроамида подтверждали методом йодометрического титрования, элементарным анализом на хлор, ИК-спектроскопией и термогравиметрическим анализом (ТГА). В ИК-спектрах модифицированных образцов наблюдалось снижение интенсивности полос поглощения N-H связей при 1528 cm^{-1} (полоса амид II) и при 3100 и 3300 cm^{-1} , а также появление полосы поглощения карбонильной группы при 1690 cm^{-1} (по-

лоса амид I). По данным ТГА, модифицированный ПКА менее термостоек, чем исходный ПКА. Так, T_{10} и T_{50} модифицированного ПКА составляли 310 и 410 °С соответственно, что на 80 и 25 °С ниже, чем у ПКА.

Разработанный метод модификации ПКА был апробирован на поликапроамидных кордных нитях марки 252 КНТС-187 текс×1×2. N-Хлорирование нитей проводили действием 15 %-ного водного раствора ГПХ при модуле ванны 1:20. Модуль ванны обусловлен полной смачиваемостью нитей. На рис. 3 приведены результаты исследования изменения содержания $Cl_{акт}$ в нитях при проведении реакции в интервале температур 20÷90 °С в течение 15 минут. Как следует из данных рисунка, конверсия N-H групп в N-Cl группы увеличивается с повышением температуры и достигает наибольшего значения – 62 % ($Cl_{акт}$ 15 %) при 80–85 °С. Увеличение продолжительности реакции до 30 минут привело к повышению конверсии N-H групп до 66 % ($Cl_{акт}$ 16 %). При дальнейшем увеличении времени процесса конверсия практически не изменялась.

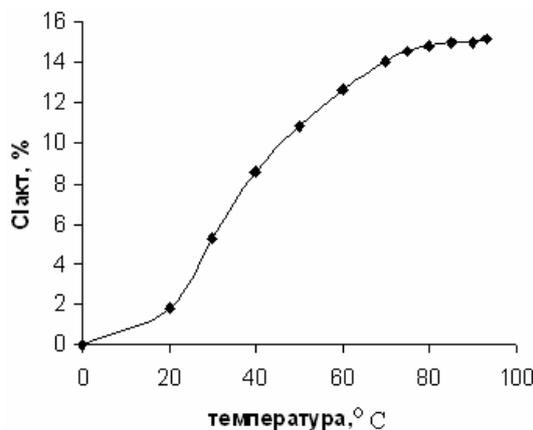


Рис. 3. Зависимость содержания $Cl_{акт}$ в N-хлорПКА нитях от температуры реакции при модуле ванны 1:20 и времени 15 мин

Таблица 1

Влияние модуля ванны на содержание $Cl_{акт}$ в N-хлор ПКА нитях и конверсию N-H групп в ПКА нитях (температура – 80 °С, время реакции – 30 мин)

Модуль ванны	Содержание $Cl_{акт}$, %	Конверсия N-H групп, %
1 : 10	12,4	51,5
1 : 15	14,5	60,2
1 : 20	16,0	66,4

Было изучено влияние модуля ванны на реакцию N-хлорирования ПКА. Как следует из

данных табл. 1, модуль ванны оказывает существенное влияние на конверсию N-H групп в полимере. Так, снижение модуля ванны от 1:20 до 1:10 привело к уменьшению конверсии N-H групп на 15 %. При этом содержание $Cl_{акт}$ изменилось с 16 до 12,4 %. Увеличение модуля ванны больше 1:20 не приводило к повышению содержания $Cl_{акт}$.

Таким образом, показано, что оптимальными условиями N-хлорирования ПКА нитей являются: температура – 80 °С, время реакции – 30 мин и модуль ванны – 1:20.

Авторами была изучена возможность использования N-хлорированных ПКА кордных нитей в резиновых смесях на основе изопренового и бутадиенового каучуков и исследована их адгезия к резине. Рецептатура резиновой смеси приведена в табл. 2. Вулканизацию резиновой смеси в присутствии исходных (стандартных) ПКА нитей, N-хлорированных ПКА нитей, а также N-хлорированных ПКА нитей, импрегнированных 2 %-ным раствором натурального каучука в хлороформе, проводили при 150 °С в течение 30 мин. Адгезию определяли измерением прочности связи между кордом и резиной Н-методом при 20 °С. Прочность связи для стандартной нити составляла $6,1 \pm 0,4$ кгс, для N-хлорированной нити – $7,9 \pm 0,3$ кгс, для импрегнированной N-хлорированной нити – $9,5 \pm 0,4$ кгс. Таким образом, адгезия к резине N-хлорированной нити увеличивается на 29 % по сравнению со стандартной нитью, а адгезия импрегнированной N-хлорированной нити – на 56 %. Наблюдаемое возрастание адгезии можно объяснить физическими и химическими взаимодействиями на границах раздела: N-хлорированная нить – адгезив – резина. Натуральный каучук, нанесенный на N-хлорированную нить, создает постепенный переход от нити к резине [8, 9]. Каучук может взаимодействовать с нитью за счет действия ван-дер-ваальсовых сил, образования двойного электрического слоя, обусловленного различной полярностью адгезива и нити и диффузии каучука в поверхностный слой нити. Кроме того, возможно также затекание сырой резиновой смеси между волокнами нитей, что в свою очередь улучшает взаимодействие резины с поверхностью модифицированной кордной нити. К химическому взаимодействию, по-видимому, можно отнести взаимодействие модифицированной нити с каучуком и/или резиновой смесью по реакциям присоединения по двойным связям и аллильно-

го хлорирования в процессе формирования резинокордной системы.

Таблица 2

Рецептура резиновой смеси

Компоненты	Содержание, масс. %
Каучук СКИ-3	40
Каучук СКД	60
Окись цинка	3,0
Альтакс	1,8
Сера	2,0
Нафтам-2	1,5
Наполнители:	
П-324	55
Т-900	22,5
Мягчитель АСМГ	7,4
Стеариновая кислота	1,0
N-нитрозодифениламин	1,0

Таким образом, найдены условия N-хлорирования ПКА и ПКА кордной нити при действии ГПХ. Показано, что адгезия N-хлорПКА нитей и импрегнированных N-хлорПКА нитей к резине увеличивается по сравнению с немодифицированными ПКА нитями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 15 %-й водный раствор ГПХ, плотность $1,27 \text{ г/см}^3$. ПКА кордные нити предварительно промывали от замасливателя выдерживанием в смеси растворителей хлороформ – толуол 1:1 по объему. Содержание активного хлора в растворе ГПХ и N-хлорированных ПКА и ПКА кордных нитях определяли йодометрическим анализом [6]. Точность определения $Cl_{акт}$ 1,5–2,0 %. Конверсию N-H групп в N-Cl группы рассчитывали по найденному значению $Cl_{акт}$ и теоретическому содержанию $Cl_{акт}$ в звене полимера при полной конверсии N-H групп, составляющему 24,1 %. Прочность связи между кордом и резиной определяли на разрывной машине «РМИ-60» как среднее значение 12 измерений. ИК-спектры поглощения N-хлорированного ПКА сняты на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в вазелиновом масле. ТГА проводили на дериватографе «Paulik Paulik Erdey» при нагреве образцов ПКА и N-хлорПКА от 20 до 500 °С со скоростью 10 град/мин.

Синтез N-хлорполикапроамида. В реактор с мешалкой, термометром и делительной во-

ронкой поместили 4 г (0,0354 моль-экв) порошкообразного ПКА, прилили 12 мл дистиллированной воды и при перемешивании и температуре 80 °С по каплям добавили 41,5 мл (0,1062 моль) 15 %-ного водного раствора ГПХ. Реакционную массу выдерживали при перемешивании в течение 30 мин. После этого продукт отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 30 °С. Получили 4,8 г N-хлорПКА с содержанием $Cl_{\text{акт}}$ 16,2 % (67,2 % от теории).

Синтез N-хлорполикапроамидной нити. В круглодонную колбу поместили 1 г (0,0088 моль-экв) ПКА кордной нити, прилили 20 мл (0,052 моль) 15 %-ного водного раствора ГПХ (модуль ванны 1:20) и выдерживали при температуре 80 °С в течение 30 мин. Затем колбу охлаждали, извлекали нить, промывали водой, ацетоном и сушили до постоянной массы. Получили 1,2 г N-хлорПКА нити с содержанием $Cl_{\text{акт}}$ 16 % (66,4 % от теории).

Импрегнирование N-хлорполикапроамидных нитей проводили выдерживанием N-хлорПКА нитей в 2 %-ном растворе натурального каучука в хлороформе при 50 °С в течение 2 часов с последующим высушиванием в вакуум-сушильном шкафу при 30 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Schutzenberg, H. N-Chloro-nylons as polymer reagents / H. Schutzenberg [et al.] // J. Macromol. Sci. – 1973. – А 7. – № 5. – P. 1085–1095.
2. Schutzenberg, H. N-Chloro-nylons as polymer reagents / H. Schutzenberg [et al.] // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. – 1972. – V. 13. – № 2. – P. 866–871.
3. 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 ВИНИТИ 29.12.97, № 3812-B97.
4. Хардина, И. А. Присоединение N-хлорлактамов к аллилбензолу / И. А. Хардина [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. тр. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 3). – С. 69–74.
5. Хардина, И. А. Исследование процесса модификации отходов производства поликапроамида гипохлоритом натрия / И. А. Хардина, И. А. Мещерякова, О. И. Тужиков // Процессы и оборудование экологических производств: тез. докл. III Межреспубл. науч.-технич. конф., Волгоград, 5–6 декабря 1995. – Волгоград, 1995. – С. 60.
6. Пилипенко, А. Т. Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 1 / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – 480 с.
7. Третьяков, Ю. Д. Неорганическая химия: в 3 т. Т. 2 / Ю. Д. Третьяков. – М.: Академия, 2004. – 368 с.
8. Воюцкий, С. С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров / С. С. Воюцкий. – Л.: Химия, 1969. – 336 с.
9. Дружинина, Т. В. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование: уч. пособие / Т. В. Дружинина. – М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2006. – 472 с.

I. A. Khardina, T. P. Aleynikova

N-CHLOROPOLYCAPROAMIDE SYNTHESIS

Volgograd State Technical University

Abstract. The conditions of polycaproamide and polycaproamide threads N-chlorination with aqueous solution of sodium hypochlorite are worked out. N-Chloropolycaproamide threads and impregnated N-chloropolycaproamide threads are characterized with the improved adhesion to rubber based on isoprene and butadiene elastomers.

Keywords: polycaproamide, polycaproamide threads, polycaproamide N-chlorination, sodium hypochlorite, active chlorine, N-chloropolycaproamide threads, impregnated N-chloropolycaproamide threads, adhesion to rubber.

УДК 678.7-139

Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков, К. С. Устинова

СОПОЛИМЕРЫ ФОСФОР- И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТОВ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: bachtina@vstu.ru

Представлены результаты исследования радикальной сополимеризации фосфорсодержащего диметакрилата ФОМ-II (основной компонент – ди(β-метакрилоил-α-хлорметилэтокси)метилфосфонат) с 3-метакрилоксипропил-триметоксисиланом (МЕМО) и свойств (со)полимеров данных мономеров. Сополимеры обладают достаточно высокой твердостью, теплостойкостью, стойкостью к термоокислительной деструкции и пониженной горючестью, представляют интерес в качестве связующих при получении композиционных материалов.

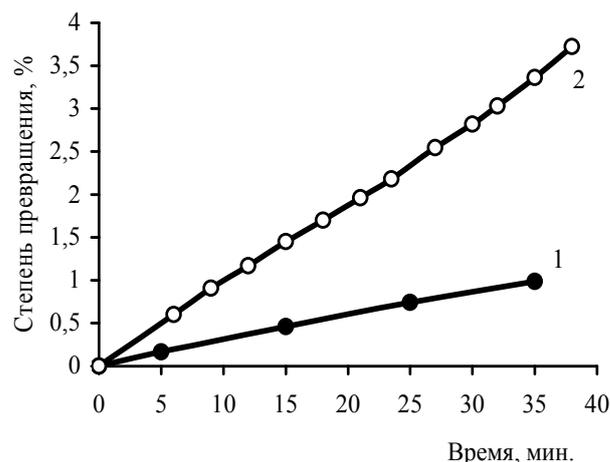
Ключевые слова: радикальная сополимеризация, фосфорсодержащий ди-метакрилат, 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан, свойства сополимеров, пониженная горючесть.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0798).

Фосфорсодержащие метакрилаты (ФМ) представляют интерес в качестве сомономеров при получении органических стекол, композиционных материалов на основе непереломных олигомеров, триплексных композиций, заливочных компаундов электротехнического назначения [1–3]. Введение ФМ наряду с использованием инертных наполнителей в состав полимерных материалов позволяет значительно понизить их горючесть. Для получения композиционных материалов с высоким уровнем свойств большое значение имеет величина адгезии полимерного связующего и субстрата. Известно, что для повышения адгезии к ряду материалов в качестве одного из компонентов связующих применяют 3-метакрилоксипропил-триметоксисилан (ММО) [4,5]. Кроме того, имеются отдельные сведения об использовании кремнийсодержащих или фосфоркремнийсодержащих соединений для снижения горючести полимерных материалов [6, 7].

В данной работе представлены результаты исследования сополимеризации фосфорсодержащего диметакрилата ФОМ-II (ди(β -метакрилоил- α -хлорметилэтокси)метилфосфонат; содержание фосфора – 7,4 %, хлора – 17,0 %), синтезированного в присутствии ранее разработанной системы катализатор – ингибитор [8, 9], с ММО.

Для оценки полимеризационной активности указанных сомономеров исследована кинетика их радикальной сополимеризации на начальной стадии дилатометрическим методом в присут-



Влияние содержания инициатора ПБ на кинетику сополимеризации ФОМ-II (95 % масс.) с ММО (5 % масс.), $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$:
1 – ПБ – 0,5 % масс., 2 – ПБ – 1,0 % масс

ствии пероксида бензоила (ПБ) (см. рисунок). Так как фосфорсодержащий диметакрилат ФОМ-II не подвергался очистке после синтеза, то полимеризуемые мономерные смеси содержали катализатор синтеза – гексаметилфосфортриамид и ингибитор полимеризации – 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол (ионол). Ранее установлено, что названный катализатор практически не влияет на скорость полимеризации ФМ в присутствии пероксида бензоила, а ионол ингибирует процесс на начальной стадии [10]. Найденные значения индукционного периода и рассчитанные величины скорости ингибированной сополимеризации на стационарном участке при различном соотношении сомономеров представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние состава сомономерной смеси на индукционный период и скорость сополимеризации ФОМ-II с ММО (70 °C)

Состав, % масс.		Содержание инициатора, % масс.	Индукционный период, мин	Скорость сополимеризации $\times 10^2$, % / мин
ФОМ-II	ММО			
95	5	0,5	40	2,82
95	5	1	25	8,35
90	10	1	20	9,01
85	15	1	20	9,42

Из представленных данных следует, что с увеличением концентрации инициатора индукционный период уменьшается. Повышение температуры оказывает аналогичное влияние. С увеличением содержания ММО наблюдается рост скорости сополимеризации. По истечении индукционного периода и после начального линейного участка кинетических зависимо-

стей скорость сополимеризации значительно увеличивается в связи с проявлением гелевого эффекта. Из-за экзотермического характера процесса такое повышение скорости может привести к перегревам и возникновению дефектов в образцах.

Для изучения влияния природы и соотношения сомономеров на свойства сополимеров

были получены образцы радикальной сополимеризацией в массе в присутствии ПБ (1 % масс.) с поэтапным подъемом температуры с целью предотвращения образования внутренних дефектов от 60 до 120 °С.

Синтезированные блочные фосфоркрем-

нийсодержащие сополимеры представляют собой бесцветные или слабоокрашенные органические стекла. Результаты исследования свойств сополимеров: теплостойкости, твердости, водопоглощения, стойкости к термоокислительной деструкции представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства сополимеров ФОМ-II с МЕМО

Состав сополимера, % масс.		Теплостойкость по Вика, °С	Твердость по Бринеллю, МПа	Водопоглощение за 30 суток, % масс.	Стойкость к термоокислительной деструкции		
ФОМ-II	МЕМО				t _{10%} , °С	t _{50%} , °С	Коксовый остаток при 500 °С, %
95	5	176	140	2,70	265	310	19 (9,1 при 700°)
90	10	180	160	4,68	265	319	22,5
85	15	195	170	4,84	260	325	27,1

С увеличением содержания в сополимере доли звеньев кремнийсодержащего метакрилата наблюдается увеличение теплостойкости, твердости и водопоглощения образцов. При исследовании стойкости полимеров к термоокислительной деструкции дериватографическим методом установлено, что температура начала термоокислительной деструкции сополимера ФОМ-II с кремнийсодержащим метакрилатом МЕМО составляет 180–190 °С, что находится на уровне гомополимера ФОМ-II. На участке интенсивной потери массы образ-

цов скорости термоокислительной деструкции примерно одинаковые. Однако при достижении температуры 500 °С фосфорхлорсодержащий сополимер с содержанием МЕМО 15 % имеет наиболее высокий коксовый остаток (27 %), что должно способствовать снижению горючести.

Огнестойкость образцов фосфоркремнийсодержащих сополимеров оценивалась методом определения кислородного индекса (ГОСТ 12.1.044-89). Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Кислородный индекс сополимеров ФОМ-II с МЕМО

№	Состав сополимеров, % масс.		Содержание элементов в полимерах, %			Кислородный индекс, %
	ФОМ-II	МЕМО	P	Cl	Si	
1	95	5	7,03	16,15	0,56	31,5
2	90	10	6,66	15,30	1,13	30,0
3	85	15	6,29	14,45	1,69	29,0

Представленные данные показывают, что синтезированные сополимеры обладают пониженной горючестью, однако необходимо отметить, что введение кремния в состав макромолекул сополимеров не оказало значительного влияния на величину кислородного индекса. По сравнению с горючим полиметилметакрилатом (ПММА), имеющим аналогичные области применения, сополимеры ФОМ-II с МЕМО более теплостойки, обладают твердостью на уровне данного полимера, уступают ему по водостойкости и имеют более высокий показатель огнестойчивости – кислородный индекс (у ПММА – 17,5 %).

Синтезированные сополимеры могут представлять интерес в качестве связующих при получении композиционных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *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.
2. *Новаков, И. А.* Особенности (со)полимеризации фосфорсодержащих метакрилатов и полимерные материалы на их основе / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Л. И. Греков // Панорама современной химии России.

Синтез и модификация полимеров: сб. обзорных ст. – М.: Химия, 2003. – С. 87–108.

3. *Новаков, И. А.* О возможностях применения фосфорсодержащих метакрилатов для получения полимерных материалов с пониженной горючестью / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Ю. В. Ветютнева // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – № 6. – С. 26–33.

4. Заявка 94/02540 Междунар. РСТ, МПК 5 С 08 К 3/00, С 08 F 2/46. Высоконаполненные полимерные композиции. Highly filled polymeric compositions / Lucey Michael. – Заявл. 22.07.1992; опублик. 03.02.1994.

5. *Lewis, L. N.* Ultraviolet-curable, abrasion-resistant, and weatherable coatings with improved adhesion. Абразиво- и атмосферостойкие покрытия УФ-отверждения с улучшенной адгезией / L. N. Lewis, D. Katatsamberis // J. Appl. Polym. Sci. – 1991. – № 6. – P. 1551–1556.

6. *Покровская, Е. Н.* Механизм и эффективность огнезащиты фосфор- и кремнийорганических соединений / Е. Н. Покровская, А. А. Кобелев, Ю. К. Нагановский // Тез. докл. X Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2009». – Волгоград, 2009. – С. 211.

7. *Зубкова, Н. С.* Использование кремнийорганических производных фосфора в качестве замедлителей горения полимерных материалов / Н. С. Зубкова, Б. С. Сажин, Л. Б. Дмитриева // Успехи в химии и хим. технологии. – 2005. – Т. 19. – № 10. – С. 85–87.

8. Пат. 2284330 РФ, МПК С 07 F 9/09, 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / Новаков И. А., Бахтина Г. Д., Кочнов А. Б. – Заявл. 11.07.2005; опублик. 27.09.2006, Бюл. № 27.

9. *Бахтина, Г. Д.* Применение гексаметилфосфортриамида в качестве катализатора синтеза фосфорсодержащих метакрилатов / Г. Д. Бахтина, Ю. В. Ветютнева, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков, К. С. Устинова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 24–26.

10. *Бахтина, Г. Д.* Сополимеры метилметакрилата с фосфорсодержащими метакрилатами / Г. Д. Бахтина, Ю. В. Ветютнева, А. Б. Кочнов, А. С. Ленин, И. А. Новаков // Пластические массы. – 2008. – № 4. – С. 9–12.

G. D. Bakhtina, A. B. Kochnov, I. A. Novakov, K. S. Ustinova

COPOLYMERS OF PHOSPHORUS- AND SILICON-CONTAINING METHACRYLATES WITH LOW COMBUSTIBILITY

Volgograd State Technical University

Abstract. Researching results of a radical copolymerization of phosphorus-containing dimethacrylate FOM-II (the main component - di(β -methacryloxy- α -chloromethyl-ethoxy) methylphosphonate) with 3-(methacryloxy)-propyl-trimethoxysilane (MEMO) and copolymer's properties are introduced. Copolymers have sufficient-ly high hardness, heat and thermal-oxidative degradation resistance, possess low combustibility. They are of interest as binders for producing composite materials.

Keywords: radical copolymerization, phosphorus-containing dimethacrylate, 3-(meth-acryloxy)-propyl-trimethoxysilane, copolymers properties, low combustibility.

УДК 541.64:539.199:547.398.8

*Хо Нгуен Хуеу Там, Ю. С. Вершинина, Ю. В. Шулевич, Е. В. Брюзгин,
А. В. Навроцкий, И. А. Новаков*

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА НАТРИЕВОЙ СОЛИ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛ-1-ПРОПАН СУЛЬФОКИСЛОТЫ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: viskositat@vstu.ru

Рассмотрен синтез натриевой соли поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислоты (ПАМС) в водной среде по методу ATRP. Полученные значения эффективных гидродинамических радиусов рассеивающих частиц свидетельствуют о незначительной полидисперсности синтезированных полиэлектrolитов.

Ключевые слова: натриевая соль поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислоты, радикальная полимеризация, ATRP.

Исследования в области синтеза и изучения свойств «умных полимеров», то есть полимеров, способных обратимо изменять свои свой-

ства в ответ на внешнее воздействие, являются актуальными в химии полимеров последних десятилетий [1–5]. Перспективным полиэлектrolитом (ПЭ) этого класса является поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислота (ПАМС) [6, 7]. Водорастворимые полимеры на основе солей 2-акриламидо-2-метил-1-пропан

* Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ (НШ-4761.2012.3 и МК-4763.2012.3) и гранта Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.B37.21.0798).

сульфокислота (ПАМС) [6, 7]. Водорастворимые полимеры на основе солей 2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислоты (АМС), представляющие собой сильноосновные анионные полиэлектролиты, вследствие высокой ионизации сульфонатных групп, и в совокупности с термо- и солестойкостью, находят широкое применение. Растворы полимеров на основе АМС и их натриевые соли используются в качестве буровых растворов, эффективных флокулянтов и добавок при получении бумаги, для создания полиэлектролитных капсул и литиевых источников тока. Получение подобного типа ВМС стало возможным благодаря открытию управляемых методов синтеза полимеров, например, метода радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP – наиболее часто используемое название в зарубежной литературе) [8].

Целью настоящей работы является изучение процесса полимеризации натриевой соли 2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислоты по методу ATRP и определение молекулярно-массовых характеристик ПЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер 2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислоту производства фирмы «Aldrich» нейтрализовали раствором NaOH до значения pH = 7. Полученную натриевую соль мономера (Na-АМС) использовали для полимеризации. В качестве инициатора использовали этиловый эфир 2-бром-2-метилпропионовой кислоты (98 %, «Aldrich»). В качестве каталитической системы использовали соединения: бромид меди (I) (98 %, «Aldrich») и бипиридин (99 %, «Aldrich»). Мольные соотношения мономер:инициатор: CuBr:бипиридин составляли 200:1:1:2.

Полимеризацию осуществляли при температуре 25 °С при перемешивании с постоянной скоростью (в термостатируемом шейкере) в атмосфере инертного газа. Время полимеризации варьировали от двух до десяти часов. Для определения степени превращения мономера Na-АМС использовали гравиметрический метод. По истечении установленного времени полученный полимер высаживали в изопропиловый спирт и сушили до постоянной массы в эксикаторе над P₂O₅. Для исследования молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеры дополнительно очищали диализом с последующей лиофильной сушкой.

Теоретическую молекулярную массу полимеров рассчитывали по формуле:

$$M_w^{теор} = \frac{X[M]_0 MM_{АМС}}{100[I]_0} + MM_I, \quad (1)$$

где X – конверсия мономера, $[M]_0$ и $[I]_0$ – начальные концентрации мономера и инициатора, $MM_{АМС}$ и MM_I – молекулярные массы мономера и инициатора.

Молекулярно-массовые характеристики полученных полиэлектролитов определяли методом статического и динамического лазерного рассеяния света с помощью широкоугольного фотометра рассеянного лазерного света «PhotoCor FC» («PhotoCor», США) с He-Ne-лазером мощностью 10 мВт и длиной волны 630 нм в качестве источника света. Растворы перед измерениями тщательно обеспыливали путем фильтрации через мембранные фильтры «Millipore» с размером пор 0,2–0,45 мкм. Инкремент показателя преломления растворов dn/dc определяли с помощью дифференциального рефрактометра «Chromatix KMX-16» фирмы «Milton Roy» с He-Ne-лазером мощностью 2 мВт и длиной волны 630 нм в качестве источника света. При измерениях dn/dc в качестве раствора сравнения использовали растворитель, приведенный в диализное равновесие с раствором.

Среднемассовую молекулярную массу (M_w) определяли по уравнению Дебая:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c \quad (2)$$

где c – массовая концентрация раствора полимера, A_2 – второй вириальный коэффициент, K – оптическая константа, рассчитываемая по формуле (3):

$$K = \frac{4\pi n_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda_0^4 N_a}, \quad (3)$$

где n_0 – показатель преломления растворителя, λ_0 – длина волны падающего света в вакууме, (dn/dc) – инкремент показателя преломления рассеивающих частиц, N_a – число Авогадро, θ – угол рассеяния, $P(\theta)$ – функция, описывающая влияние размеров на интенсивность рассеянного света и определяемая по формуле (4):

$$P(\theta) = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle R_g^2 \rangle_z \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (4)$$

где R_g – радиус инерции рассеивающих частиц, R_θ – отношение Рэлея, рассчитанное по формуле (5) с учетом формулы (6):

$$R_\theta = \alpha (I_{раствор} - I_{растворителя}) \sin \theta, \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{1.41 \cdot 10^{-5} n_{H_2O}^2}{I_{\text{толуола}} n_{\text{толуола}}^2}, \quad (6)$$

где $I_{\text{раствор}}$ – интенсивность рассеянного раствором света, $I_{\text{растворитель}}$ – интенсивность рассеянного растворителем света, n_{H_2O} – показатель преломления воды, $n_{\text{толуол}}$ – показатель преломления толуола.

Значения M_w определяли, экстраполируя значения Ks/R_{90} к нулевой концентрации раствора, без экстраполяции на нулевой угол. При определении молекулярной массы принимали $P(\theta)=1$. Это приводило к ошибке измерений, не превышающей 1,5 %. Ошибка в определении молекулярных масс, определенная по воспроизводимости значений молекулярных масс полистирольных стандартов в независимых экспериментах, не превышала 5–10 % от измеряемой величины.

Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света при исследовании динамического рассеяния лазерного света измеряли при помощи 280-канального коррелометра «PhotoCor» (Photocor, США).

Автокорреляционная функция $g(\tau)$ связана с функцией распределения частиц по коэффициентам диффузии уравнением (7):

$$g(\tau) = \int G(D) e^{-Dq^2\tau} dD. \quad (7)$$

Решение уравнения, относящееся к классу некорректно поставленных задач, проводили методом регуляризации по Тихонову и методом кумулянтов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Контролируемая радикальная полимеризация широко используется для получения полимеров с регулярной структурой и определенными молекулярно-массовыми характеристиками. Среди современных способов осуществления контролируемого радикального синтеза предпочтение сосредоточено на методе ATRP [8, 9, 10]. Универсальность этого подхода для большинства мономеров выступает в качестве основного преимущества метода ATRP, по сравнению, например, с радикальной полимеризацией по механизму обратимого присоединения-фрагментации (Reversible Addition-Fragmentation Transfer, RAFT). Кроме этого в качестве преимуществ полимеризации по методу ATRP необходимо отметить: проведение реакции при комнатных температурах, многообразие выбора и доступность эффективных катализаторов и инициаторов ATRP в зависи-

мости от функциональной группы мономера, которые не приводят к побочным процессам.

В работах [8, 9] были представлены результаты по синтезу натриевой соли ПАМС методом ATRP с использованием трис-[2-(диметиламино)этил] амина и хлорида меди (CuCl) в качестве каталитического комплекса в смешанных водно-органических растворителях диметилформамид (DMF):вода (50:50) или вода:этанол с использованием в качестве каталитического комплекса CuBr с бипиридином [10]. В результате, через 3 часа конверсия мономера составляла 99 %, а образующиеся полимеры имели коэффициент полидисперсности 1,29 и 1,21 соответственно. Увеличение содержания органической части растворителя приводило к общему снижению скорости полимеризации и уменьшению коэффициента полидисперсности.

Полимеризация АМС по методу ATRP является сложной задачей из-за наличия двух функциональных групп в данном мономере. Акриламидные группы могут образовывать комплекс с галогеном меди и вытеснять лиганд из каталитического комплекса. Кислотные группы могут дезактивировать медь в комплексе. Нейтрализация кислоты АМС является самым простым способом предотвращения подобных реакций.

Протекание процесса существенно зависит не только от содержания свободных кислотных групп, но и от исходной концентрации мономера. По мере увеличения концентрации происходит резкая активация процесса. Такой характер зависимости типичен для радикальной полимеризации (как спонтанной, так и в присутствии инициаторов) ассоциирующихся мономеров в воде и связан с тем, что при высоких концентрациях происходит образование мономерных ассоциатов, в которых создаются благоприятные условия для генерирования иницирующих частиц и последующего роста цепи. На роль ассоциации в автоиницируемой полимеризации указывают, в частности, большие значения порядков реакции по мономеру. Например, для исследуемого [11] процесса эта величина составляет 2,3 при $[АМС]_0 = 50$ масс. % и молярном соотношении АМС : NaOH = 1,2 : 1 при температуре 70 °С.

Группа К. Matyjaszewski [12] для получения ПАМС-Na с контролируемой архитектурой использовала систему CuCl/бипиридин в качестве каталитического комплекса с добавлением нейтрализующего агента три(н-бутил)амина, который включается в структурную единицу мак-

ромолекулы. Авторами отмечено, что в качестве соли для каталитического комплекса целесообразно использовать CuHal (Hal=Cl или Br), так как Fe⁺² легко взаимодействует с полярными группами мономера и в результате быстро теряет свою каталитическую активность. Авторы [13] подчеркивают, что именно для водной среды, а не для органических растворителей, целесообразно применять Cu(I) в комплексе с бипиридином.

В работе [14] было показано, что наиболее эффективными являются системы на основе бромида меди. Именно эти системы позволили получить полимеры с $M_w/M_n = 1,04-1,05$ и молекулярной массы $M_n = (50-100) \cdot 10^3$. Синтез

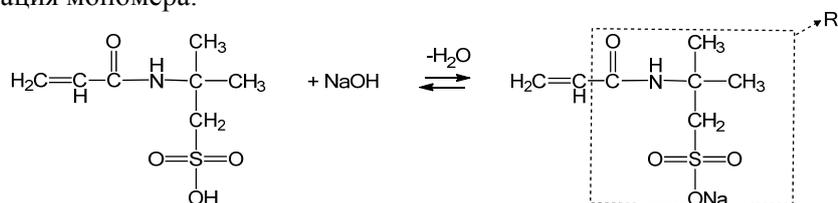
полимеров со значениями $M_w/M_n = 1,04-1,05$ убедительно показал незначительность квадратичного обрыва цепей в формировании ММР.

В результате, принимая во внимание имеющиеся уже результаты по синтезу ПАМС методом ATRP, целесообразно осуществлять полимеризацию мономера в воде, поскольку для гидрофильных мономеров наиболее подходящими являются полярные растворители.

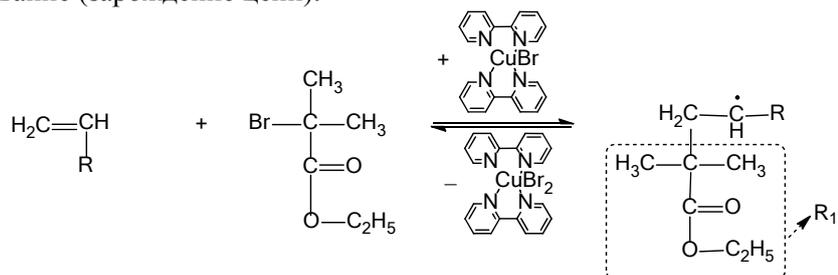
В общем, радикальная полимеризация 2-акриламида-2-метил-1-пропан сульфокислоты по методу ATRP состоит из трех основных стадий: инициирование, рост и обрыв цепи. Предварительно проводится стадия нейтрализации мономера щелочью (схема).

• Стадия 1:

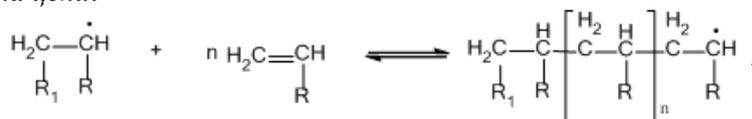
а) нейтрализация мономера:



б) инициирование (зарождение цепи):

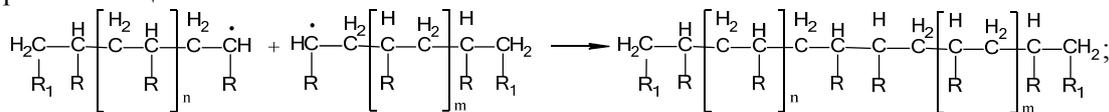


• 2. Стадия роста цепи:

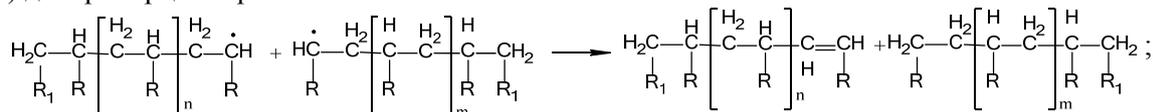


• 3. Стадия обрыва цепи:

а) рекомбинация:



б) диспропорционирование:



в) переход в «спящий режим»:

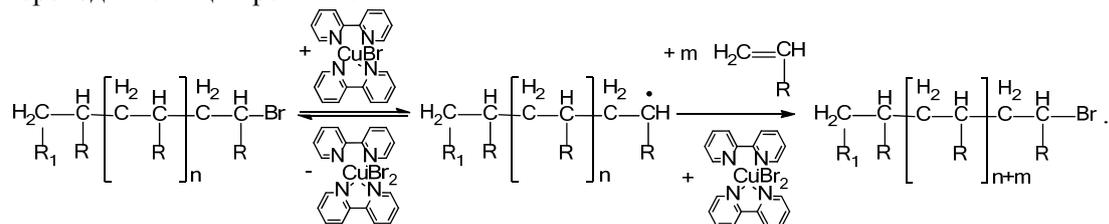


Таблица 1

Влияние времени полимеризации и начальной концентрации мономера на выход полиэлектролита

[M] ₀ , моль/л	Время полимеризации, τ, ч				
	2	4	6	8	10
	χ, %				
0,73	30,49	36,47	44,57	54,98	68,57
1,00	63,69	67,28	68,93	71,26	74,36
1,83	80,77	83,56	89,03	91,59	–

В табл. 1 представлены результаты по синтезу ПАМС по методу ATRP в водном растворе. Видно, что выход продукта полимеризации закономерно увеличивается с увеличением времени полимеризации. Так, при концентрации мономера 0,73 М за 4 часа выход продукта (χ, %) составляет 36,47 %; за этот же период времени при концентрации мономера, равной 1,83 М, выход полиэлектролита достигает 83,56 %.

Таким образом, в зависимости от начальной концентрации мономера, для достижения максимального выхода продукта необходимо от 10 до 24 часов (данные по полной конверсии мономера в таблице не представлены).

Кинетические закономерности различных видов «псевдоживой» полимеризации детально обсуждены в многочисленных обзорах, например, в [13]. Стоит отметить, что характерным признаком «псевдоживого» радикального процесса являются линейная зависимость среднечисловой молекулярной массы полимера от конверсии и узкое ММР. Другим доказательством контролируемого роста макромолекул является линейный рост $\ln([M]_0/[M]_t)$ в зависимости от времени полимеризации.

Действительно, рассчитанные значения изменений концентраций мономера во времени

в логарифмической форме наглядно демонстрируют линейный рост $\ln([M]_0/[M]_t)$ для всех концентраций мономера Na-АМС при разной продолжительности процесса синтеза полимера (рис. 1), что подтверждает контролируемый характер полимеризации.

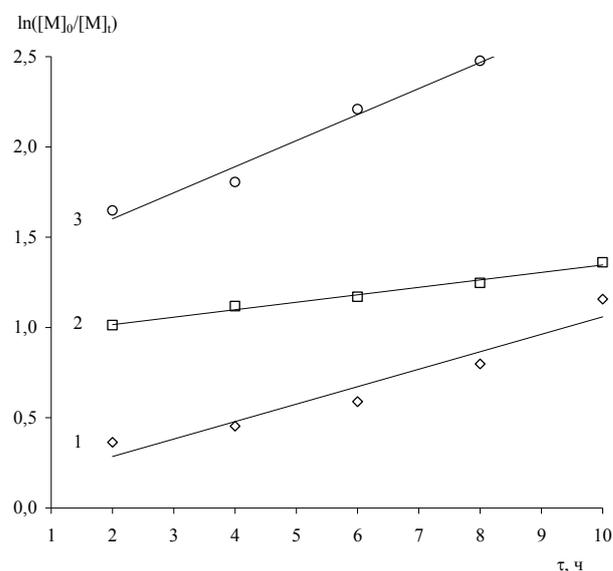


Рис. 1. Зависимость $\ln([M]_0/[M]_t)$ образцов полимеров от времени полимеризации при разных концентрациях мономера Na-АМС:

1 – [M]₀ = 0,73 моль/л, 2 – [M]₀ = 1,00 моль/л, 3 – [M]₀ = 1,83 моль/л

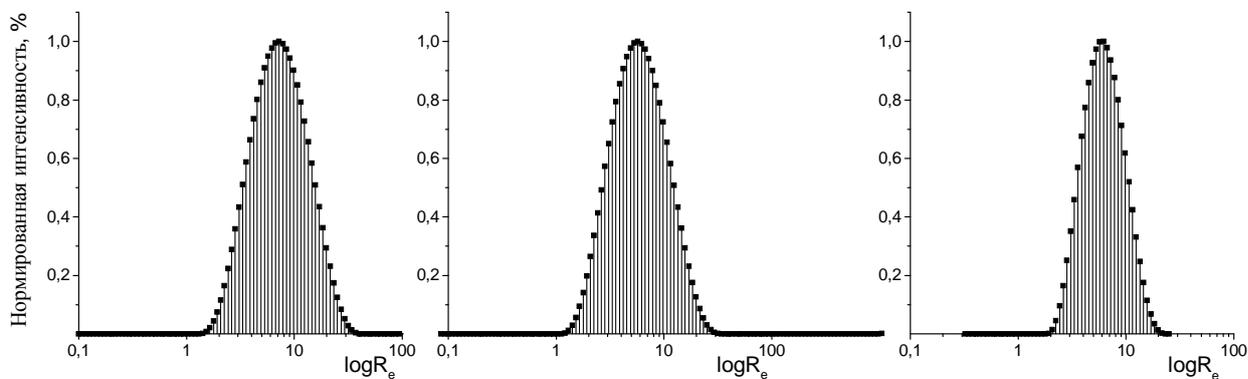


Рис. 2. Восстановленные из автокорреляционных функций гистограммы распределения макромолекул ПАМС по размерам. [M]₀ = 0,73 моль/л, C_{ПЭ} = 0,1 %, угол рассеяния – 90°, t = 25 °С. Время полимеризации, ч:

1 – 2; 2 – 6; 3 – 10

Синтезированные ПЭ были детально исследованы методами динамического и статического светорассеяния. На рис. 2 приведены гistogramмы распределения частиц по размерам, восстановленные из автокорреляционных функций флуктуаций интенсивности рассеянного света, для растворов ПАМС, синтезированных при начальной концентрации мономера 0,73 моль/л и временах полимеризации 2, 6 и 10 часов соответственно.

Приведенные гistogramмы характеризуются мономодальным распределением частиц по размерам с максимумом, соответствующим эффективному гидродинамическому радиусу рассеивающих частиц $R_e \approx 6-7$ нм.

В табл. 2 приведены значения молекулярных масс синтезированных полиэлектролитов, а также значения эффективных радиусов рас-

сеивающих частиц, рассчитанные по методу регуляризации и кумулянтов. Необходимо отметить, что молекулярная масса синтезированных полиэлектролитов значительно превышает расчетную, но здесь необходимо также отметить, что расчетная молекулярная масса представляет собой среднечисленную, а молекулярная масса, получаемая методом светорассеяния – среднемассовую, которая всегда больше среднечисленной. Кроме этого достаточно высокие концентрации мономера могут приводить к тому, что наряду с полимеризацией по методу ATRP в растворе также протекает спонтанная полимеризация по свободнорадикальному механизму. Вклад последней может приводить к завышенным значениям молекулярных масс и должен сопровождаться увеличением полидисперсности синтезированных полиэлектролитов.

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики полиэлектролитов, синтезированных по методу ATRP

[M] ₀ , моль/л	X, %	M _{w(теор)} · 10 ⁻⁵ , г/моль*	M _w · 10 ⁻⁵ , г/моль	Эффективный радиус рассеивающих частиц, нм			
				методом регуляризации		методом кумулянтов	
				г ₁	г ₁	г ₂	г ₃
0,73	30,5	11.6	60.0	7,2	7,7	6,7	6,5
	44,6	16.9	138.3	5,8	5,9	5,5	4,4
	68,7	25.9	340.4	6,2	7,1	6,1	5,9
1,00	63,7	24.0	72.7	6,4	6,7	5,9	5,7
	67,3	25.4	86.0	6,5	6,5	5,6	5,8
	71,3	26.9	158.7	7,7	7,5	6,4	6,4
	74,4	28.0	182.3	7,5	8,1	7,4	7,4

Способность АМС к спонтанной полимеризации в воде обусловлена наличием кислотной и монозамещенной амидной групп. В то же время в работе [13] показано, что спонтанная полимеризация протекает с заметными скоростями при температуре выше 20 °С и значениях рН среды больше 7 в концентрированных водных растворах АМС. Процесс имеет радикальный характер и не проходит в присутствии достаточных количеств ингибиторов. При полной нейтрализации АМС гидроксидом натрия (а также при избытке последнего) мономерные растворы остаются стабильными.

Поэтому можно полагать, что завышенные значения молекулярных масс связаны с формированием ассоциатов мономера, что и приводит к тому, что скорость полимеризации резко возрастает. В этом случае неизбежно снижение контроля над процессом роста цепей, что дол-

жно сопровождаться увеличением коэффициентов полидисперсности синтезированных полиэлектролитов. Однако анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что разница в значениях эффективных радиусов рассеивающих частиц, рассчитанных методами регуляризации и кумулянтов, составляет 5–7 %. Для сравнения, у свободнорадикальной ПАМС разброс в значениях радиусов составляет 15–20 %. Здесь необходимо отметить, что по методу регуляризации эффективный радиус рассеивающих частиц рассчитывается по положению максимума на гistogramме распределения частиц по размерам. При оценке эффективного радиуса рассеивающих частиц методом кумулянтов рассчитывается три значения радиуса. Первый радиус, также как и в методе регуляризации, – по положению максимума на гistogramме распределения частиц по размерам;

значение второго радиуса учитывает ширину распределения; значение третьего радиуса учитывает асимметрию распределения.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что полимеризация натриевой соли 2-акриламида-2-метил-1-пропан сульфокислоты в водном растворе с использованием каталитической системы бромид меди (I) и бипиридина и инициатора этилового эфира 2-бром-2-метилпропионовой кислоты позволяет получать полиэлектролиты со среднемассовой молекулярной массой $(60-340,4) \cdot 10^5$ и эффективным гидродинамическим радиусом рассеивающих частиц $R_e \approx 6-7$ нм. Полученные значения радиусов свидетельствуют о незначительной полидисперсности синтезированных полиэлектролитов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Брюзгин, Е. В. Модифицирование поверхности алюминия гидрофильными полимерами / Е. В. Брюзгин, А. С. Лапшина, А. В. Навроцкий // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 6). – С. 100–103.
2. Королев, К. А. Модифицирование поверхности алюминия поли-N-изопропилакриламидом для управления лиофильными свойствами / К. А. Королев [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 151–155.
3. Новаков, И. А. Комплексы полиэлектролитов с электростатически комплементарными поверхностно-активными веществами / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 10 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 1). – С. 5–16.
4. Брюзгин, Е. В. Привитые полимерные покрытия на поверхности алюминия с комбинированными рН- и термочувствительными свойствами / Е. В. Брюзгин, Т. Н. Ермоцанова, В. М. Рыбецкая, А. В. Навроцкий // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 130–134.
5. Западин А. А. Исследование влияния молекулярной массы поли-N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламоний метилсульфата на устойчивость водной суспензии Na-монтмориллонита / А. А. Западин, С. С. Дрябина, Е. В. Брюзгин, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 130–134.
6. Вершинина, Ю. С. Изучение молекулярно-массовых характеристик и гидродинамического поведения поли-2-акриламида-2-метил-1-пропан сульфокислоты в водно-солевых растворах различной природы / Ю. С. Вершинина, Ю. В. Шулевич, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 120–125.
7. Вершинина, Ю. С. Взаимодействие поли-2-акриламида-2-метил-1-пропан сульфокислоты с цетилтриметиламмоний бромидом и свойства образующихся комплексов / Ю. С. Вершинина, Ю. В. Шулевич, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 126–129.
8. Xia, J. Controlled “living” radical polymerization. Atom transfer radical polymerization of acrylates at ambient temperature / J. Xia, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 1998. – Vol. 31. – №. 17. – P. 5958–5959.
9. Masci, G. Atom transfer radical polymerization of sodium-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate / G. Masci, L. Giacomelli, V. Crescenzi // Journal of polymer science: part A: polymer chemistry. – 2005. – Vol. 43. – № 13. – P. 4446–4454.
10. Paneva, D. Preparation of well-defined poly[(ethylene oxide)-block-(sodium 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonate)] diblock copolymers by water-based atom transfer radical polymerization // D. Paneva, L. Mespouille, N. Manolova [and oth.] // Macromol Rapid Commun. – 2006. – Vol. 27. – № 17. – P. 1489–1494.
11. Buchholz, T.L. Polar aprotic solvents disrupt interblock hydrogen bonding and induce microphase separation in double hydrophilic block copolymers of PEGMA and PAAMPSA / T.L. Buchholz, Y.-L. Loo // Macromolecules. – 2008. – Vol. 41. – № 12. – P. 4069–4070.
12. McCullough, L. Incorporation of poly(2-acrylamido-2-methyl-N-propanesulfonic acid) segments into block and brush copolymers by ATRP / L. McCullough, B. Dufour, K. Matyjaszewski // J. Polym. Sci. (Part A – Polym. Chem.). – 2009. – V. 47. – P. 5386–5396.
13. Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski, J. Xia // Chem. Rev. – 2001. – Vol. 41. – № 101. – P. 2921–2990.
14. Matyjaszewski, K. Synthesis of well-defined polyacrylonitrile by atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski, S.M. Jo, H. Paik, S.G. Gaynor // Macromolecules. – 1997. – Vol. 30. – № 20. – P. 6398–6400.

Ho Nguyen Hieu Tam, Yu. S. Vershinina, Yu. V. Shulevich, E. V. Bruzgin, A. V. Navrotsky, I. A. Novakov

ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION OF SODIUM SALT OF 2-ACRYLAMIDO-2-METHYL-1-PROPANE SULFONIC ACID AND MOLECULAR-MASS CHARACTERISTICS OF RESULTANT POLYELECTROLYTES

Volgograd State Technical University,

Abstract. The synthesis of sodium salt of poly-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid in aqueous medium using atom transfer radical polymerization has been considered. The obtained meanings of effective hydrodynamic radii indicate small polydispersity of synthesizing polyelectrolytes.

Keywords: poly-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid, radical polymerization, ATRP.

УДК 678.5(076)

*В. Ю. Чухланов, М. А. Ионова***МОДИФИКАЦИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОГО ПОЛИУРЕТАНА
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ****Владимирский государственный университет**

E-mail: malec103@mail.ru

В статье рассматриваются вопросы взаимодействия полиуретанового предполимера и кремнийорганического соединения – полиметилфенилсилоксана для получения защитного лакокрасочного покрытия с улучшенными эксплуатационными свойствами. Изучено влияние модификатора на структуру поверхности отвержденного покрытия.

Ключевые слова: полиуретан, полиметилфенилсилоксан, защитное покрытие.

Введение

Использование полиуретановых полимерных материалов в качестве защитных покрытий представляет в настоящее время значительный интерес для большинства отраслей науки и техники. Эти полимерные материалы характеризуются достаточно высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Однако, несмотря на привлекательные свойства эти покрытия неустойчивы к воздействию многих атмосферных и техногенных факторов. Деструкционные процессы происходят за счет действия ультрафиолетового излучения, атмосферного озона, перепада температур, теплового расширения, проникания влаги внутри материала и т. д.

Кроме того, полиуретановые покрытия обладают и некоторыми эксплуатационными недостатками – высоким влагопоглощением, низкой стойкостью к воздействию высоких температур. В связи с этим интерес представляет использование для органических полимеров модификаторов – кремнийорганических соединений с образованием блок-сополимеров или взаимопроникающих сеток [1–3]. Кремнийорганические соединения и модифицированные ими органические полимеры обладают достаточно высокой устойчивостью не только к повышенным температурам и УФ-излучению, но и к воздействию атмосферной влаги. Это объясняется тем, что при такой модификации возникает сильнейший гидрофобный эффект [4, 5].

Целью представленной работы являлось исследование физико-механических и эксплуатационных свойств полимерного покрытия на основе однокомпонентной полиуретановой композиции, модифицированной полиорганосилоксаном.

Объекты и методы исследования

В ранее опубликованных работах [2, 4] рассматривались ненаполненные защитные компо-

зиции с гидрофобизирующим эффектом на основе однокомпонентного полиуретанового лака модифицированного алкоксисиланами. Опытнo-промышленная эксплуатация данных композиций с 2007 года в составе комплексного защитного покрытия показала высокую эффективность предложенных материалов.

В качестве полиуретанового компонента был выбран полиуретановый предполимер на основе простого полиэфира, полученного на основе глицерина, окиси этилена и окиси пропилена, и полиизоцианата. Содержание свободных NCO-групп в готовом предполимере – 19 %, динамическая вязкость – 4600 мПа*с. Для работы был выбран данный предполимер для получения оптимальных свойств отвержденного покрытия. Наличие большого количества жестких сегментов в строении ПИЦ и его способность к кристаллизации придает отвержденному покрытию дополнительную твердость, увеличивает его стойкость к абразивным нагрузкам. Полиэфирная часть, состоящая из короткоцепных сегментальных фрагментов, в целом обладает мягкосегментальным строением, находится всегда в аморфном состоянии и способна к многочисленным релаксационным деформациям за счет большого количества внутримолекулярных водородных связей [6].

В качестве модификатора был выбран кремнийорганический олигомер – полиметилфенилсилоксан с наличием реакционноспособных гидроксильных групп в боковой цепи и характеризующийся в отвержденном состоянии высокой термостойкостью (до 300 °С) и низким влагопоглощением. Ионный характер силоксановой связи, требующий высокой энергии активации, делает макромолекулу особенно стойкой к воздействию повышенных температур: ПМФС сохраняет рабочие характеристики в течение длительного времени при температуре 300 °С. Малый передел вращения и большая длина химических связей позволяют молекуле

кания реакции [9]. Наибольшей скоростью среди побочных реакций обладает реакция отверждения NCO-групп полиуретанового предполимера влагой воздуха вследствие простого строения молекулы воды [10].

Для подтверждения предположения об образовании химических связей Si – O – C в макромолекуле были проведены исследования структуры полученного полимера с помощью Фурье ИК-спектрофотометра. На спектрах отражения покрытий выявлены пики, характеризующие наличие данного типа связей.

По предположениям авторов, сшивки и образование трехмерной структуры происходят в основном за счет химического взаимодействия между изоцианатной группой полиуретановой цепи и гидроксильной группой ПМФС. В спектре модифицированного материала, по сравнению с исходным, появляется пик, характерный для связи Si – O – C ($2260,45 \text{ см}^{-1}$) [12], причем в спектре наблюдаются и другие химические сдвиги, что позволяет говорить именно об образовании химических связей между веществами, а не о механической смеси веществ.

Образованная связь Si – O – C оказывает существенное влияние на структуру поверхности пленки и на ее физико-механические характеристики. В частности, исследование относительной твердости покрытий показало, что введение ПМФС в целом немного увеличивает время от-

верждения полимерного покрытия (рис. 1). Содержание модификатора до пяти процентов в целом существенно не сказывается на его твердости. Однако уже при содержании ПМФС в количестве десяти процентов наблюдается резкое снижение относительной твердости полимерного покрытия более, чем в полтора раза.

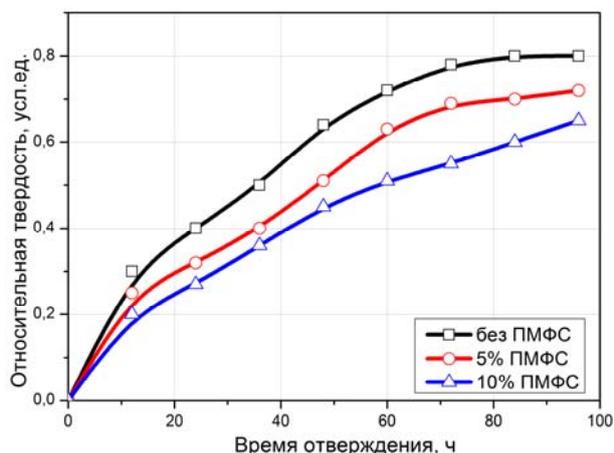


Рис. 1. Влияние времени отверждения и содержания модификатора на относительную твердость покрытия

Одно из наиболее заметных визуальных изменений физических свойств при модификации ПМФС – это появление сильного гидрофобного эффекта. На рис. 2 показано поведение водяной капли на модифицированном и немодифицированном полимерном покрытии.



а



б

Рис. 2. Микрофотография определения гидрофобных свойств композиции: а – без модификатора; б – в присутствии модификатора (10 %)

Сам эффект возникает уже при содержании пяти процентов ПМФС в связующем. Появление гидрофобного эффекта обычно объясняется наличием у ПМФС функциональных групп у атома кремния, за счет которых происходит образование им связей с поверхностью обрабатываемого материала. При этом предположительно молекулы ПМФС ориентируются таким образом, что

неполярные, например, углеводородные, фрагменты оказываются направленными во внешнее пространство, а полярные – к обрабатываемой поверхности. В результате чего последняя оказывается защищенной гидрофобными углеводородными группами и теряет способность смачиваться водой. Поверхность покрытия при этом должна приобретать определенную разветвленность.

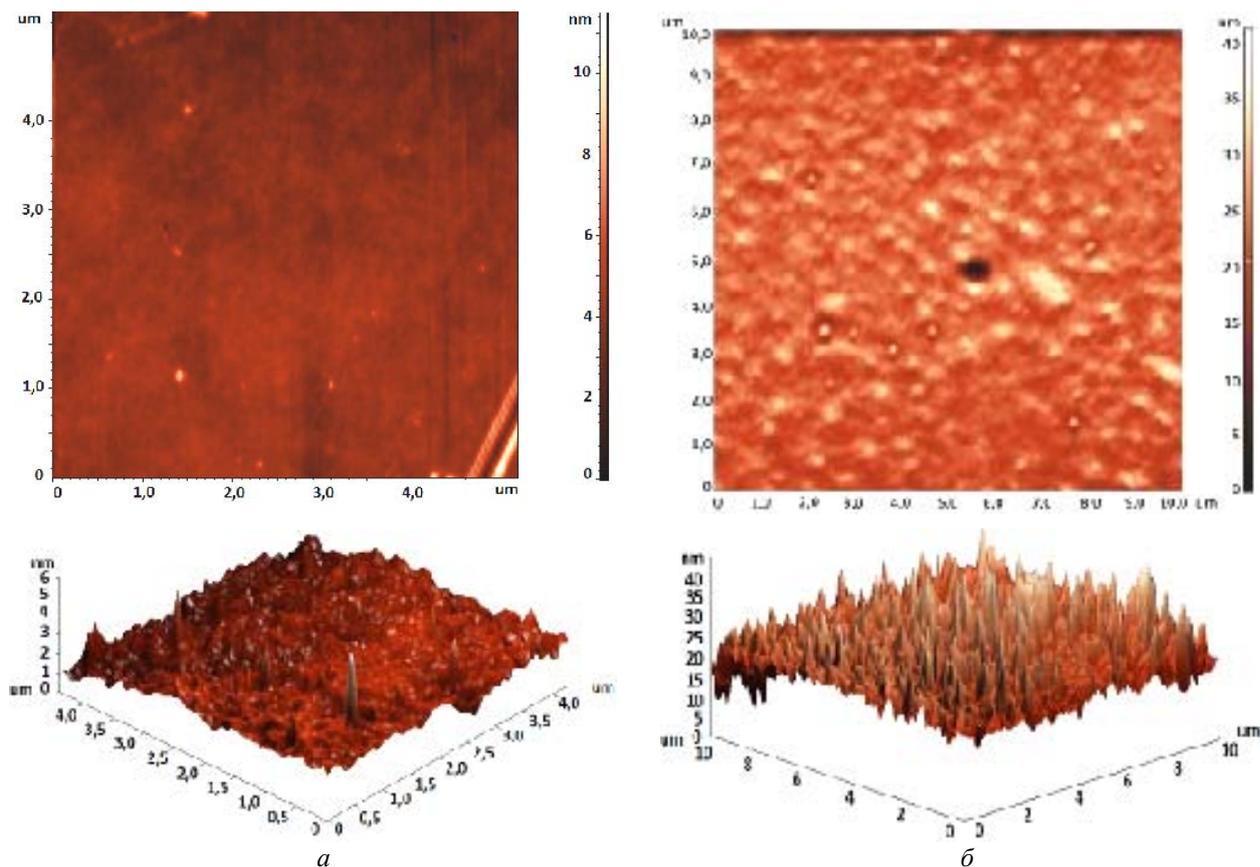


Рис. 3. Структура поверхности пленки полиуретана (а) и полиуретана, модифицированного десятью процентами полиметилфенилсилоксана (б)

Экспериментально вышеизложенные предположения подтверждают проведенные исследования наноструктуры поверхности на сканирующей зондовой установке. На рис. 3 представлены снимки поверхности полиуретанового покрытия (а) и полиуретанового покрытия, модифицированного десятью процентами ПМФС (б). Как показали исследования, немодифицированная полиуретановая пленка имеет гладкую поверхность и немногочисленные неоднородности, выступающие не более 6 нм. Однако при введении ПМФС картина поверхности кардинально изменяется. Практически вся поверхность состоит из сравнительно неглубоких, но многочисленных (более 150 на 1 кв. микрометр) образований, расположенных перпендикулярно к плоскости покрытия. Судя по эффективному диаметру новообразований, составляющему 2–5 нм, они представляют собой поляризованные вытянутые фрагменты трехмерных макромолекул полимерной структуры, образуемой при взаимодействии ПМФС с полиуретаном.

Влияние модификатора несомненно скажется не только на краевом угле смачивания, но и на влагопоглощении. Так, при введении пяти

процентов ПМФС влагопоглощение пленки снижается в два раза, а краевой угол увеличивается до 108 градусов (краевой угол смачивания чистого ПМФС 133 градуса) [13, 14]. Такое снижение влагопоглощения и увеличение краевого угла достигается за счет пространственной ориентации полярной макромолекулы. Метильные и фенильные радикалы располагаются в верхней части пленки, создавая на поверхности защитный влагонепроницаемый слой.

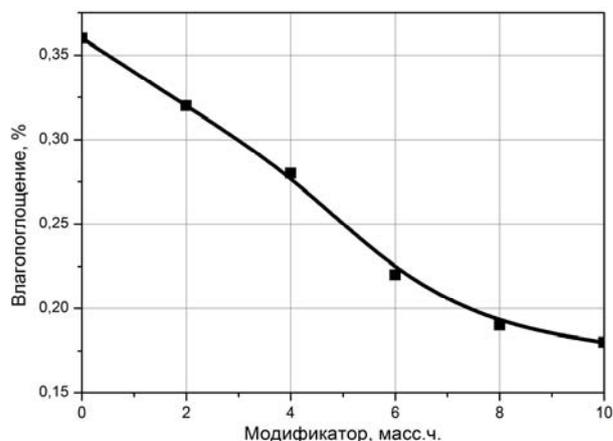


Рис. 4. Зависимость влагопоглощения полиуретанового покрытия от содержания модификатора

Введение модификатора более 10 % не эффективно, так как существенного изменения водопоглощения покрытия не происходит (рис. 4), краевой же угол становится равным 124 граду-

сам. Кроме того, вследствие стерического строения, возможно ухудшение адгезии модифицированного покрытия к любому типу поверхностей (см. таблицу).

Сравнительные характеристики модифицированного и немодифицированного полиуретана

Параметр	До модификации полиметилфенилсилоксаном	После модификации полиметилфенилсилоксаном (10 масс.ч.)
Твердость покрытия, условных единиц	0,81	0,62
Влагопоглощение, %	0,36	0,18
Прочность при отрыве, МПа	0,97	0,59
Краевой угол смачивания, град	94	124

Реакция между изоцианатными группами предполимера и гидроксильными группами ПМФС увеличивает количество гидрофобных уретановых связей в отвержденном покрытии. Однако, в отличие от равномерно сшитого и плотноупакованного немодифицированного полиуретана, введение ПМФС способствует получению более развитой поверхности за счет невозможности получения плотной упаковки макромолекулы. Соответственно, полученная развитая шероховатая поверхность гидрофобного силоксансодержащего покрытия становится еще более гидрофобной вследствие усиления эффекта за счет увеличения краевого угла смачивания.

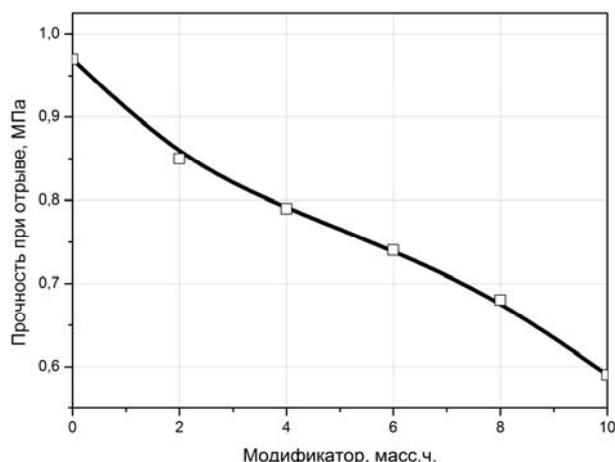


Рис. 5. Зависимость прочности при отрыве от содержания модификатора

Увеличение краевого угла смачивания и поверхностного натяжения модифицированной композиции частично сказывается также и на адгезии покрытия к поверхности подложки (рис. 5) [15]. Наличие гидроксильных групп в макромолекуле ПМФС и реакционноспособных изоцианатных групп, а также метильных и фе-

нильных радикалов, ориентированных особым образом, приводят к уменьшению количества полярных групп, необходимых для образования прочного электрического слоя на границе адгезив – субстрат. Исходя из теории адгезии, уменьшение концентрации отрицательного заряда на атомах кислорода и азота приводит также к снижению межмолекулярных взаимодействий с гидроксильными группами стеклянной подложки.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования показали, что полиуретановая однокомпонентная композиция может быть модифицирована полиметилфенилсилоксаном с гидроксильными группами, при этом модификация носит химический характер, образуя карбосилановые связи и более разветвленную структуру поверхности получаемого покрытия. Влагопоглощение модифицированной пленки уменьшается в два раза, а прочность при отрыве покрытия к подложке уменьшается до 0,59МПа, процесс отверждения сополимера увеличивается во времени. Поверхность пленки приобретает сильноразветвленный характер с многочисленными пиками и впадинами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Chukhlanov, V. Yu.* New polymer binders based on oligopiperylene styrene and alkoxy silanes / V. Yu. Chukhlanov, N. A. Kolysheva // International Polymer Science and Technology. – 2008. – 35, № 1.
2. *Чухланов, В. Ю.* Полиуретановое покрытие, модифицированное алкоксисилоаном, с повышенными эксплуатационными свойствами / В. Ю. Чухланов, М. А. Ионова // Строительные материалы. – 2012. – № 4. – С. 60–61.
3. *Волкова, Е. Р.* Исследование возможности использования наполненных полиуретановых материалов в качестве защитных покрытий / Е. Р. Волкова, В. В. Терешатов // Пластические массы. – 2009. – № 5. – С. 39–41.

4. *Ионова, М. А.* Модификация полиуретана тетраэтоксисилоном / В. Ю. Чухланов, М. А. Ионова // Химия в современном мире: тез. докл. V Междунар. конф. студентов и аспирантов. – СПб., 2010. – С. 325–326.
5. *Muzafarov, A. M.* Silicon Polymers / A. M. Muzafarov. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. – P. 100.
6. *Sykes, P.* A guidebook to mechanism in organic chemistry / P. Sykes. – New York: Longman Scientific & Technical, 1991. – P. 247.
7. *Anand Prabu, A.* Mechanical and electrical studies of silicone modified polyurethane-epoxy intercrosslinked networks / A. Anand Prabu, M. Alagar // Polymer Journal. – 2004. – Vol. 36, № 10. – P. 848–855.
8. *Bock, M.* Polyurethane for coating / M. Bock. – Hannover: Vincentz Verlag, 2001. – P. 215.
9. *Куркин, А. И.* Влияние природы полиола на основные свойства полиэфируретандиолов / А. И. Куркин, А. В. Куликов // Строительные материалы. – 2008. – № 6. – С. 20–21.
10. *Ямский, В. А.* Влияние гидроксилсодержащих олигомеров на свойства двухкомпонентных полиуретановых красок / В. А. Ямский, В. А. Кофтык // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 6. – С. 14.
11. *Измайлов, Б. А.* Модификация поверхности вещества функциональным кремнийорганическим соединением / Б. А. Измайлов, В. А. Васнев // Пластические массы. – 2011. – № 6. – С. 58–61.
12. *Ярмоленко, М. А.* Кинетические характеристики дисперсии кремнийорганических соединений в вакууме и молекулярная структура покрытий, полученных осаждением летучих соединений дисперсии / М. А. Ярмоленко, А. А. Рогачев, А. В. Рогачев, Д. Л. Горбачев // Проблемы физики, математики и техники. – 2011. – № 3(8). – С. 32–38.
13. *Ионова, М. А.* Снижение водопоглощения полиуретанового покрытия / М. А. Ионова, В. Ю. Чухланов // Современные направления теоретических и практических исследований 2012: тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса, 2012. – С. 85–87.
14. *Кербер, М. Л.* Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008 – 536 с.
15. *Доломатов, М. Ю.* Теория адгезии макромолекулярных соединений и ее практическое использование / М. Ю. Доломатов, М. Ю. Тимофеева // Пластические массы. – № 3. – С. 45–47.

V. Yu. Chukhlanov, M. A. Ionova

MODIFICATION OF ONE-COMPONENT POLYURETHANE BY ORGANOSILICONE

Department of Chemistry and Ecology, Vladimir State University, Vladimir 600000, Russia

Abstract. In the article it's considered an interreacting of polyurethane prepolymer and organosilicone – polymethylphenylsiloxane – to get a protecting paint coating with improved operating properties. It's studied the influence of modifier on surface structure of cured coating.

Keywords: Polyurethane, Organosilicone, Polymethylphenylsiloxane, Protecting Coating.

УДК 541.183.12

С. С. Дрябина, К. М. Фомина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ОДНОИМЕННО ЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В РАСТВОРЕ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: s_dryabina@vstu.ru

Исследованы особенности поведения в растворе катионных полиэлектролитов на основе поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний-метилсульфата (K1) и поли-N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоил-аммонийметилсульфата (K2). Методами капиллярной вискозиметрии и динамического светорассеяния выявлено, что в растворе при совместном присутствии двух катионных полиэлектролитов гидродинамические радиусы их макромолекул уменьшаются по сравнению с размерами макромолекул в растворах индивидуальных полимеров.

Ключевые слова: катионный полиэлектролит, раствор двух полимеров, коэффициент набухания, термодинамическая совместимость, гидродинамический радиус.

Проблема агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем – актуальная и важная в физической и коллоидной химии. Одним из перспективных путей решения

этой проблемы является использование катионных флокулянтов, позволяющих регулировать не только кинетические параметры осаждения модельных и реальных дисперсий, а также размеры и плотность образующихся флокул и осадков [1, 2]. Востребованность и эффективность катионных полиэлектролитов в качестве флокулянтов обуславливает более тщательное

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ – 4761.3012.3 и при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.B37.21.0798).

и глубокое исследование их свойств и характера поведения макромолекул в растворах, влияния ионной силы, природы растворителя, молекулярной массы, плотности заряда и прочих условий.

Наиболее эффективным в процессах флокуляции является совместное применение растворов одноименно заряженных полиэлектролитов. Так, в работах [1, 3] установлено, что в присутствии растворов двух катионных полиэлектролитов на основе поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметил-сульфата и поли-N,N-диметилдиаллиламмонийхлорида имеет место повышение скорости седиментации частиц водной дисперсии каолина вследствие синергического действия этих двух флокулянтов, что приводит к формированию флокул повышенной плотности и прочности, не деформирующихся на стадии уплотнения осадка. Выявленный синергизм флокулирующего действия может проявляться за счет снижения эффекта полиэлектролитного набухания адсорбированных макромолекул.

Было отмечено [4, 5, 6], что именно конформационное состояние адсорбированных на частицах макромолекул определяет структуру флокул. Флокулы, образующиеся при введении индивидуальных полиэлектролитов, являются

достаточно рыхлыми образованиями и содержат, кроме частиц каолина, большое количество дисперсионной среды. В результате адсорбции из раствора макромолекул двух полимеров разной природы в системе происходит концентрирование полимерных молекул в объеме флокул. Однако сосуществование петель разной природы в микрообъеме термодинамически невыгодно, и в результате происходит компактизация флокул в целом, что приводит к повышению скорости их осаждения.

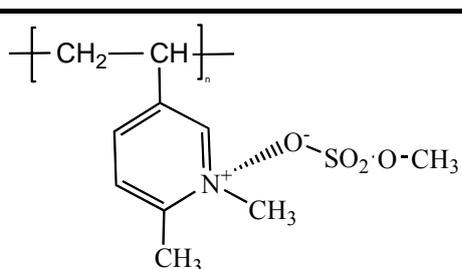
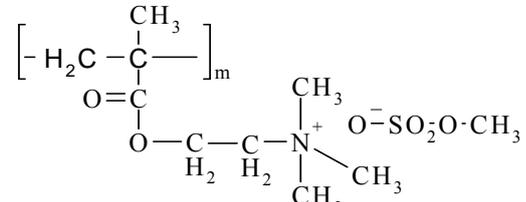
Представляется интересным выявить особенности поведения и взаимодействия макромолекул двух катионных полиэлектролитов в растворе.

Целью данного исследования является изучение гидродинамических свойств растворов двух катионных полиэлектролитов и оценка гидродинамических радиусов при различных соотношениях полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали растворы катионных полиэлектролитов на основе поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметил-сульфата (K₁) и поли-N,N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоиламмоний-метилсульфата (K₂), характеристики которых представлены в таблице.

Характеристики полиэлектролитов

Обозначение	Формула	N*, мэкв/г	[η], дл/г	η _{сп} , дл/г	α _η
K ₁		4,08	3,21	73,3	2,84
K ₂		3,86	3,98	135,2	3,24

Примечание. * – плотность заряда мономерного звена.

Растворы двух катионных полиэлектролитов готовили смешением готовых исходных растворов каждого полимера. Исследовали водные и водно-солевые растворы при различном массовом соотношении катионных поли-

электролитов K₁:K₂ в растворе: 0,2:0,8; 0,4:0,6; 0,5:0,5; 0,6:0,4 и 0,8:0,2.

Характеристическую вязкость [η] измеряли в водно-солевом растворе (2 М NaCl), приведенную вязкость η_{сп} – в водном растворе при

концентрации полимера 0,01 масс.% в стеклянном вискозиметре Убеллоде. Затем определяли коэффициент набухания макромолекулярного клубка по формуле:

$$\alpha = \left(\frac{\eta_{sp}}{[\eta]} \right)^{1/3}.$$

Молекулярно-массовые характеристики растворов определяли методом динамического светорассеяния, который позволяет определить коэффициенты диффузии и гидродинамические радиусы молекул. Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света измеряли на фотометре рассеянного лазерного света «PhotoCor Complex» фирмы «PhotoCor». Математическую обработку корреляционных функций проводили с помощью программы ALV-Correlator [7].

Для проведения исследований по динамическому светорассеянию готовили водно-солевые растворы (в 0,05 М NaCl) концентраций 0,02–0,1 % при различном соотношении катионных полиэлектролитов K₁:K₂. Растворы перед измерением тщательно обеспыливали путем многократного (не менее 6–7 раз) фильтрования через мембранные фильтры «Millipore Millex-GN Nylon» с размером пор 0,2 мкм. Измерения интенсивности рассеяния света проводили при 25 °С в кварцевой кювете с иммерсионной жидкостью (толуолом), предварительно термостатируя образец в течение 10–15 мин.

Для определения коэффициентов диффузии автокорреляционную функцию флуктуации интенсивности рассеяния света копили в течение 600 секунд при различных углах θ от 60 до 120°. Обработку результатов динамического рассеяния света проводили с помощью программ ALV Correlator. Из каждой полученной автокорреляционной функции определяли время релаксации макромолекулы, после чего строили зависимость обратного времени релаксации макромолекулы от квадрата волнового вектора и определяли коэффициент диффузии D_z как тангенс угла наклона полученной зависимости. Далее из концентрационных зависимостей коэффициента диффузии определяли средний коэффициент трансляционной диффузии $(D_z)_0$, усредненный по всем типам рассеивающих частиц, путем экстраполяции значений коэффициентов диффузии D_z на нулевую концентрацию. Из полученных значений $(D_z)_0$ рассчитывали средний гидродинамический размер рассеивающих частиц (R_h) по уравнению Стокса (априори принимая, что макромолекулы имеют сферическую форму):

$$f = 6\pi\eta_0 R_h,$$

где f – коэффициент поступательного трения макромолекулы, рассчитываемый по формуле:

$$(D_z)_0 = kT/f.$$

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие между макромолекулами в растворе можно оценить по их гидродинамическим свойствам. Наиболее простым способом является анализ зависимостей вязкости, а более точным – анализ коэффициента диффузии и гидродинамического радиуса макромолекул. В случае полиэлектролитов вязкость можно определить в состоянии подавленной ионизации и компактной конформации клубка, а также в условиях, когда макромолекулы набухают и принимают форму развернутых макроионов. Вероятно, для растворов, содержащих макромолекулы двух различных по природе катионных полиэлектролитов, конформация макромолекул значительным образом будет зависеть от соотношения полимеров в общем растворе. Для выявления такой зависимости были исследованы водные и водно-солевые растворы при совместном присутствии двух катионных полиэлектролитов.

Методом вискозиметрии были определены значения удельной вязкости для растворов при различном соотношении K₁:K₂. При отсутствии специфических межмолекулярных взаимодействий между макромолекулами K₁ и K₂ в общем растворе можно рассчитать значения вязкости из принципа аддитивности [8]:

$$\eta_{уд}^{ад} = \eta_{уд}(K_1) \cdot w(K_1) + \eta_{уд}(K_2) \cdot w(K_2),$$

где $\eta_{уд}(K_1)$ и $\eta_{уд}(K_2)$ – значения удельной вязкости растворов полиэлектролитов K₁ и K₂; $w(K_1)$, $w(K_2)$ – массовая доля раствора K₁ и раствора K₂ в общем растворе.

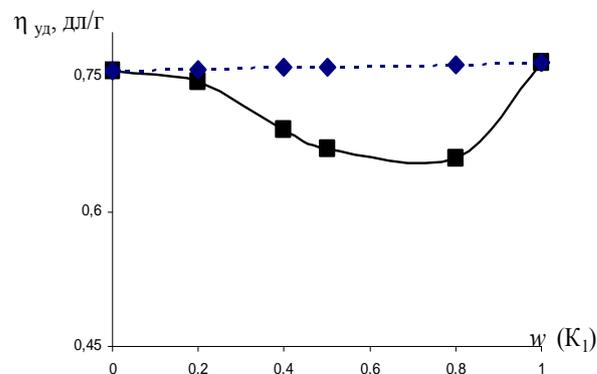


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости $\eta_{уд}$ водного раствора при совместном присутствии двух катионных полиэлектролитов от соотношения K₁:K₂

Экспериментальная и расчетная аддитивная зависимости для различных соотношений катионных полиэлектролитов в общем растворе представлены на рис. 1. Видно, что экспериментальная кривая (сплошная линия) отличается от расчетной (пунктирная линия) в сторону отрицательных отклонений, это характеризует изменение конформационного состояния макромолекул в растворе. Наличие такого характера отклонений свидетельствует о том, что происходит уменьшение гидродинамического объема и при всех соотношениях $K_1:K_2$ он меньше аддитивной величины.

В условии подавленной ионизации были изучены зависимости удельной (рис. 2) и характеристической (рис. 3) вязкостей растворов двух катионных полиэлектролитов различных соотношений и также сопоставлены с рассчитанными значениями по принципу аддитивности:

$$[\eta]_{ад} = [\eta]_{K1} w_{K1} + [\eta]_{K2} w_{K2},$$

где $[\eta]_{K1}$ и $[\eta]_{K2}$ – характеристические вязкости растворов полиэлектролитов K_1 и K_2 ; w_{K1} , w_{K2} – массовая доля раствора K_1 и раствора K_2 в общем растворе.

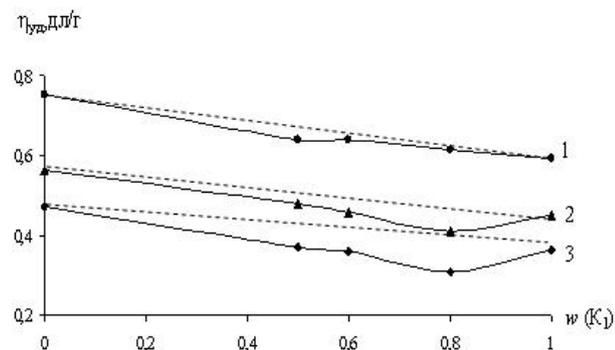


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости от концентрации водно-солевого раствора при совместном присутствии двух катионных полиэлектролитов от соотношения $K_1:K_2$:
1 – $C_{пол} = 0,2$ г/дл; 2 – $C_{пол} = 0,15$ г/дл; 3 – $C_{пол} = 0,12$ г/дл.

Как видно из рис. 2 для водно-солевых растворов также наблюдаются более низкие значения удельной вязкости по сравнению с растворами индивидуальных полиэлектролитов и ниже аддитивных величин на всем интервале соотношений полиэлектролитов в общем растворе. Причем при изменении суммарной концентрации полимеров в растворе ($C_{пол}$) характер таких отклонений сохраняется.

На рис. 3 показано, что зависимости экспериментально определенной величины характеристической вязкости для растворов двух катионных полиэлектролитов различного соотношения K_1 и K_2 также не совпадают с прямой

аддитивности (пунктирная линия). Полученные данные для водно-солевых растворов указывают на изменение конформации макромолекул при совместном присутствии в растворе макромолекул термодинамически несовместимых полиэлектролитов.

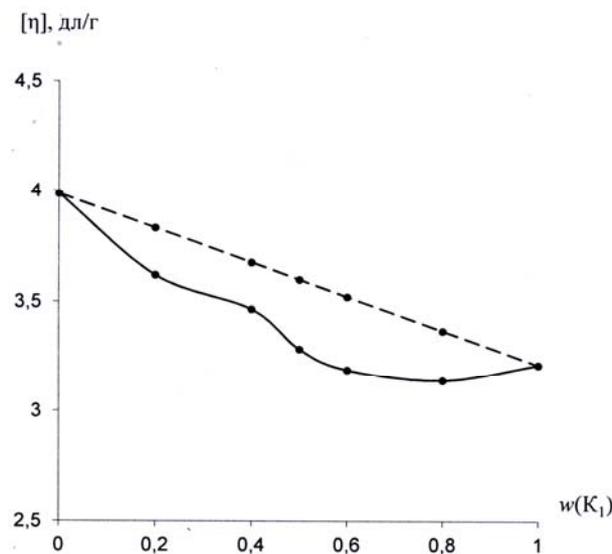


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ раствора при совместном присутствии двух катионных полиэлектролитов от соотношения $K_1:K_2$

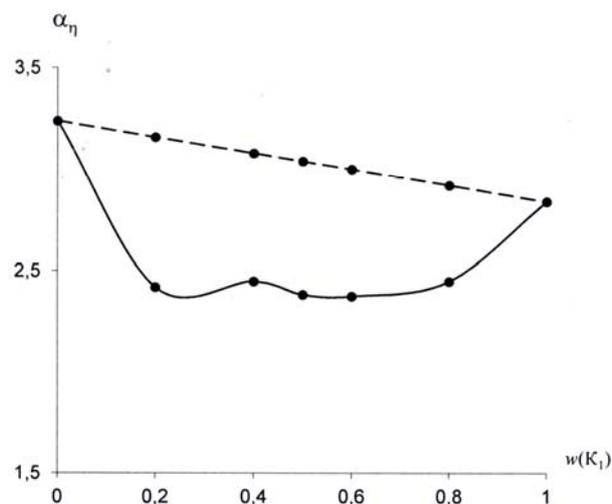


Рис. 4. Зависимость коэффициента набухания α_η от соотношения $K_1:K_2$ в растворе

По данным исследования гидродинамических свойств растворов можно оценить коэффициент набухания макромолекул, зависимость которого представлена на рис. 4. Зависимость также характеризуется наличием отрицательных отклонений от аддитивной прямой:

$$\alpha_\eta = \alpha_\eta(K_1) \cdot w(K_1) + \alpha_\eta(K_2) \cdot w(K_2),$$

что еще раз подтверждает изменение конформации макромолекул в сторону их компактизации,

однако они остаются достаточно высокими для всех соотношений K_1 и K_2 в общем растворе.

По-видимому, для растворов, содержащих два катионных полиэлектролита наблюдается эффект их термодинамической несовместимости и, как следствие, компактизация макромолекул, который проявляется в отрицательных отклонениях экспериментальных значений гидродинамических параметров от расчетных аддитивных. Эти данные хорошо согласуются с результатами работы [1], что позволяет пред-

положить проявление полученных зависимостей для любых растворов термодинамически несовместимых полиэлектролитов.

С целью подтверждения высказанных предположений об изменении конформации макромолекул растворы двух катионных полиэлектролитов при различных соотношениях $K_1:K_2$ были детально изучены методом динамического светорассеяния и непосредственно определены гидродинамические радиусы макромолекул и их коэффициенты диффузии.

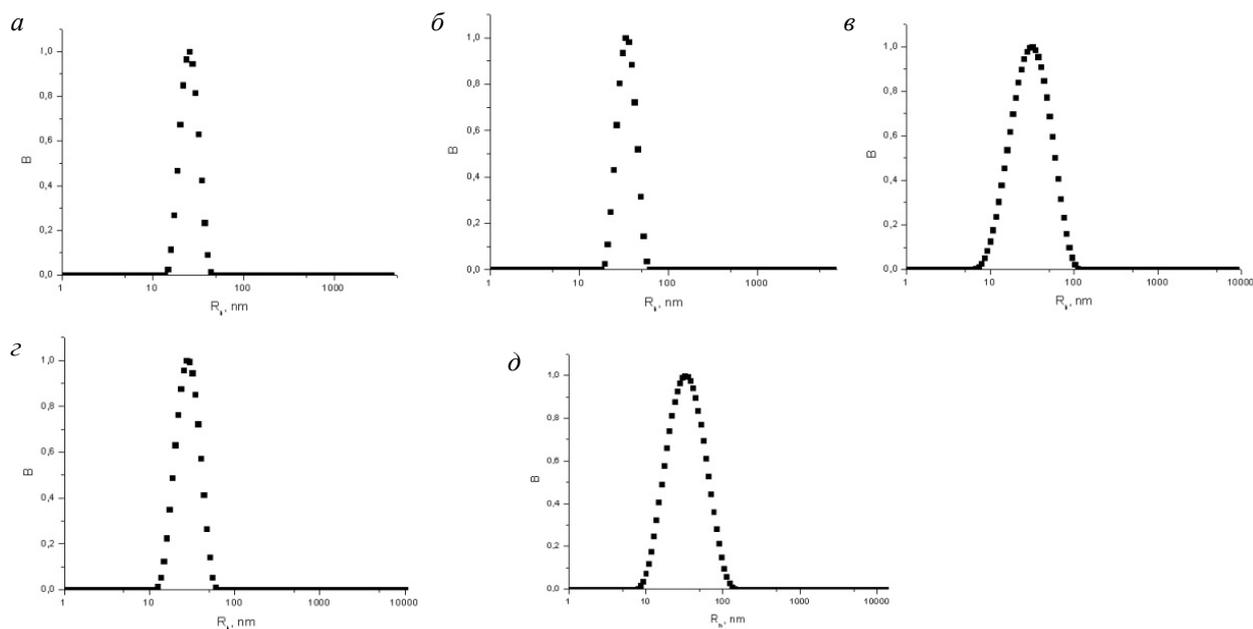


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по размерам в растворе при совместном присутствии K_1 и K_2 (0,8:0,2).

Суммарная концентрация полимеров в растворе $C = 0,04\%$, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$:

$a - \theta = 60^\circ$, $б - \theta = 80^\circ$, $в - \theta = 90^\circ$, $з - \theta = 100^\circ$, $д - \theta = 120^\circ$

В ходе исследования были получены типичные гистограммы распределения частиц по размерам, восстановленные из автокорреляционных функций (рис. 5). Гистограммы характеризуются мономодальным распределением частиц по размерам с максимумом, соответствующим эффективному гидродинамическому радиусу рассеивающих частиц $R_h = 30\text{--}45\text{ nm}$.

На рис. 6 представлены гистограммы распределения частиц по размерам для растворов индивидуальных полиэлектролитов и для раствора при совместном присутствии K_1 и K_2 . Видно, что в общем растворе несколько выше полидисперсность, это говорит о наличии в растворе макромолекул двух различных по природе полиэлектролитов.

По полученным данным можно говорить о диффузионном характере движения монодисперсных частиц, что подтверждается и линейной

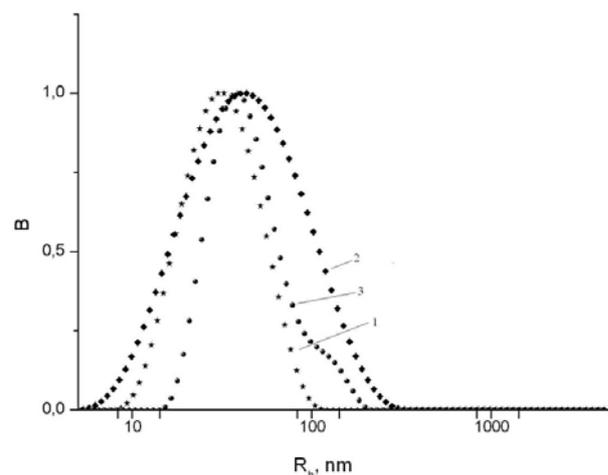


Рис. 6. Гистограммы распределения частиц по размерам для растворов индивидуальных полиэлектролитов и раствора двух катионных полимеров при совместном присутствии. $\theta = 60^\circ$, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 0,1\%$:

1 – K_2 ; 2 – $K_1:K_2$ 0,5:0,5; 3 – K_1

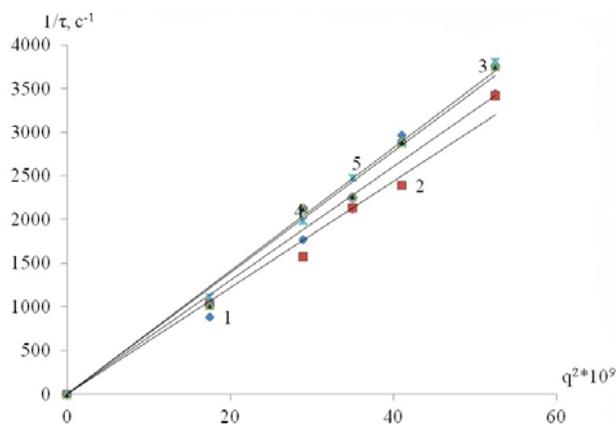


Рис. 7. Зависимость обратного времени релаксации от квадрата волнового вектора для растворов двух полиэлектролитов при общей концентрации: 1 – $C=0,02\%$; 2 – $C=0,04\%$; 3 – $C=0,06\%$; 4 – $C=0,08\%$; 5 – $C=0,1\%$

ной зависимостью обратного времени релаксации макромолекулы от квадрата волнового вектора. Пример таких зависимостей для раствора при совместном присутствии K_1 и K_2 соотношения 0,5:0,5 представлен на рис. 7. Для всех изученных соотношений были получены аналогичные линейные зависимости. По тангенсу угла наклона данных зависимостей определяли эффективные значения коэффициентов диффузии D_z , которые использовали в расчете средних коэффициентов трансляционной диффузии $(D_z)_o$. Из полученных значений $(D_z)_o$ рассчитывали средний гидродинамический радиус рассеивающих частиц (R_h).

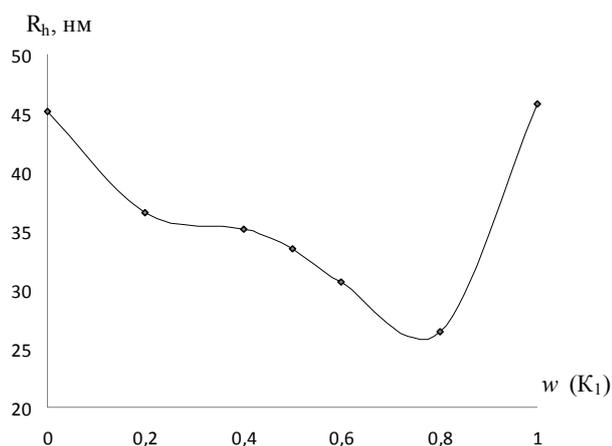


Рис. 8. Зависимость эффективного гидродинамического радиуса макромолекул от соотношения компонентов в смеси $K_1:K_2$

Зависимость эффективного гидродинамического радиуса (R_h) макромолекул полиэлектролитов от соотношения компонентов в смеси представлена на рис. 8.

Видно, что для различных соотношений катионных полиэлектролитов K_1 и K_2 в общем

растворе наблюдается уменьшение эффективного гидродинамического радиуса. Это непосредственно подтверждает высказанные предположения по результатам вискозиметрических исследований о компактизации макро клубков в растворе при совместном присутствии двух одноименно заряженных полиэлектролитов.

Таким образом, методами вискозиметрии и динамического светорассеяния показано снижение удельной и характеристической вязкостей, а также эффективного гидродинамического радиуса молекул в растворе при совместном присутствии двух катионных полиэлектролитов различных соотношений $K_1:K_2$. Это вызвано компактизацией макромолекул по сравнению с более развернутой конформацией макромолекул в растворах индивидуальных полиэлектролитов.

Полученные закономерности обусловлены термодинамической несовместимостью изученных катионных полиэлектролитов в общем растворе, что вызывает значительные изменения в конформации макромолекул полиэлектролитов различной природы K_1 и K_2 , а именно происходит сжатие полиэлектролитных клубков, то есть снижается эффективный гидродинамический радиус.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Новаков, И. А.* Закономерности флокуляции водных дисперсий бинарными композициями на основе катионных полиэлектролитов / И. А. Новаков [и др.] // Коллоидный журнал. – 2009. – № 10. – Т. 71. – С. 97–103.
2. *Дрябина, С. С.* Флокулирующие свойства бинарных смесей катионных полиэлектролитов / С. С. Дрябина, [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 1). – С. 126–132.
3. *Дрябина, С. С.* Особенности формирования флоклов и осадков в присутствии бинарной смеси полиэлектролитов / С. С. Дрябина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2005. – № 7. – Т. 78. – С. 1169–1173.
4. *Palomino, D.* Comparison of two cationic polymeric flocculant architectures on the destabilization of negatively charged latex suspensions / D. Palomino, D. Hunkeler, S. Stoll // Polymer. – 2011. – № 4. – V. 52. – P. 1019–1026.
5. *Gonzalez, G.* Flocculation efficiency of blends of short and long chain polyelectrolytes/ G. Gonzalez, J. C. de la Cal, J. M. Asua // Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects. – 2011. – № 1–3. – V. 385. – P.166–170.
6. *Западин, А. А.* Исследование влияния молекулярной массы поли-N,N,N,N – триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфата на устойчивость водной суспензии Na-монтмориллонита / А. А. Западин [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 165–170.

7. Литманович, Е. А. Проблема бимодальных распределений в методе динамического светорассеяния: теория и эксперимент / Е. А. Литманович, Е. М. Ивлева // Высокомолекулярные соединения. – 2010. – № 6. – Т. 52. – С. 1010–1017.

8. Бельникевич, Н. Г. О корректности использования вискозиметрии как теста на комплексообразование в смесях полимеров / Н. Г. Бельникевич, Т. В. Будтова, О. В. Николаева, С. А. Веснеболоцкая // Высокомолекулярные соединения. – 2002. – № 2. – Т. 44. – С. 341–346.

S. S. Dryabina, K. M. Fotina, A. V. Navrotskii, I. A. Novakov
**THE BEHAVIOR FEATURES OF LIKE-CHARGED POLYELECTROLYTES
 MACROMOLECULES IN THE SOLUTION**

Volgograd State Technical University

Abstract. The behavior features of the cationic polyelectrolyte solutions based on poly-1,2-dimethyl-5-vinyl pyridine-methyl sulfate (K1) and poly-N,N,N,N-trimethyl hydroxy ethyl methacryloyl ammonium methylsulfate (K2) have been studied. By the capillary viscometry and dynamic light scattering it was revealed that simultaneous presence of two cationic polyelectrolytes in the solution reduces hydrodynamic radii of the macromolecules compared with the size of macromolecules in solutions of individual polymers.

Keywords: cationic polyelectrolyte, two polymers solution, swelling coefficient, thermodynamic compatibility, hydrodynamic radius.

УДК 678.684.82.04

*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**

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
 ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ УРЕТАНАМИ**

*Волгоградский государственный технический университет
 **ОАО «ПОЛИЭФ» (Республика Башкортостан, г. Благовещенск)

E-mail: kudashev-sv@yandex.ru

Проведена поверхностная модификация гранулята полиэтилентерефталата фторсодержащими форполимерами, содержащими уретановые группы. Установлено, что модификации подвергается преимущественно поверхностный слой размером 12–28 мкм. Показан стабилизирующий эффект от введения фторсодержащих уретанов на характер повышения гидролитической устойчивости и термоокислительной стабильности полиэтилентерефталата.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, полифторированные соединения, уретаны, модификация.

Модификация полимеров с целью получения материалов с новыми или улучшенными свойствами привлекает постоянный интерес исследователей, поскольку исходные материалы часто не обладают комплексом свойств и характеристик, необходимых для того или иного их практического применения [1–7]. Применение полиэтилентерефталата (ПЭТ) для производства материалов широкого профиля использования требует универсальных способов его стабилизации, что не достигается в настоящее время существующими органическими и минеральными модификаторами [6–8]. Поли- и перфторированные соединения для этих 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.) [8, 9]. В то же время использование фторированных диолов в синтезе модифицированного ПЭТ приводит к тому, что они плохо этерифицируются кислотами, что затрудняет целенаправленное промышленное получение полиэфира, обладающего улучшенным комплексом свойств [10].

Цель работы – изучение особенностей поверхностной модификации ПЭТ-гранулята фторсодержащими уретанами для получения сложного полиэфира с улучшенной гидролитической и термоокислительной стабильностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сложного полиэфира использовали высоковязкий (кристаллический) и аморфный ПЭТ-гранулят (средний размер гранул 3х3 мм) производства ОАО «ПОЛИЭФ» (Республика Башкортостан, г. Благовещенск) с содержанием концевых карбоксильных групп 30 ммоль/кг и 40 ммоль/кг соответственно (ТУ 2226-008-39989731-2009). Для модифика-

* 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).

ции сложного полиэфира применяли фторсодержащие уретаны (ФУ) в виде смеси форполимеров, одновременно получаемых реакцией 4,4'-дифенилметандиизоцианата с 1,1,5-тригидроперфторпентанолом-1 [11].

Поверхностную модификацию ПЭТ-гранул в интервале концентраций ФУ 0,5–3,0 % масс. осуществляли раствором методом с использованием хлорбензола квалификации «ЧДА».

Пример методики модификации. В стеклянную колбу помещали 100 г гранулята ПЭТ, 2 г ФУ и 300 мл хлорбензола. Колбу термостатировали при температуре 120 °С в течение 4 ч и затем отгоняли растворитель. Поверхностно-модифицированный гранулят ПЭТ сушили при 100 °С под вакуумом.

Поверхностно-модифицированные ПЭТ-гранулы исследовали методами импульсного твердофазного ЯМР при частоте 300,13 МГц и температуре 27 °С (спектрометр «Bruker AVANCE-300»), рентгеновской дифрактометрии «на отражение» в больших углах (автоматизированный дифрактометр «ДРОН-3», излучение CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), Ni-фильтр), ИК-Фурье спектроскопии (спектрофотометр «Nicolet-6700»), термогравиметрии (ТГА) в воздушной атмосфере (дериватограф «Q-1000» системы «Паулик-Паулик-Эрдей» (МОМ, Венгрия)), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, калориметры «Netzsch DSC 204 F1 Phoenix» и «Mettler Toledo DSC 822^s»), а также методом атомно-силовой сканирующей зондовой микроскопии (АСМ, микроскоп «Solver PRO» с кремниевыми зондами жесткостью 40 Н/м и радиусом кривизны иглы 10 нм). Навеска образцов для снятия кривых ТГА и ДСК составляла 16–20 мг, скорость подъема температуры 10 °С·мин⁻¹.

Измерение характеристической вязкости осуществляли с использованием стеклянного капиллярного вискозиметра «Уббелод» (тип 1С по ИСО 3105) путем растворения навески полимера в смеси растворителей фенол : тетрахлорэтан (60:40 масс.). Цветовые величины L^* (показатель светлости, характеризует бело-черную яркость) и b^* (индекс цветности, характеризует сине-желтый оттенок) определяли на основе метода дифференциальной колориметрии по Международной колориметрической системе СИЕ.

Определение мольной доли карбоксильных групп основано на титровании гидроксидом натрия навески ПЭТ, растворенной в смеси *o*-крезол : хлороформ (70:30 масс.), с последующим обратным титрованием соляной кислотой.

Оценку массовой влаги в ПЭТ проводили кулонометрическим методом, основанным на определении количества воды, испаряемой в сушильной печи с поверхности гранул полиэфира и переносимой потоком азота в автоматическую титровальную установку Фишера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение 2 % ФУ в полиэфирную матрицу приводит к сдвигу температуры деструкции ($T_{5\%} \div T_{40\%}$) в область более высоких температур (табл. 1). В тоже время существенно повысить температуру начала деструкции с использованием растворного метода введения ФУ не удалось. Такой результат может быть связан с относительной неравномерностью распределения добавки в поверхностных горизонтах ПЭТ, а также повышением дефектности надмолекулярной структуры в процессе удаления растворителя, что приводит к некоторому разрыхлению межструктурных участков в полимере.

Таблица 1

Термоокислительная стабильность исходного и модифицированного ПЭТ

Материал	Температура, при которой происходит соответствующая потеря массы, °С							
	нач	5 %	10 %	15 %	20 %	30 %	40 %	50 %
<i>Кристаллический ПЭТ</i>								
ПЭТ	282	368	382	387	392	394	400	487
ПЭТ + 0,5 % ФУ	284	370	388	390	393	397	406	420
ПЭТ + 1,0 % ФУ	281	378	391	394	395	399	414	427
ПЭТ + 1,5 % ФУ	283	385	397	395	400	418	420	448
ПЭТ + 2,0 % ФУ	284	396	407	416	419	421	425	465
ПЭТ + 3,0 % ФУ	275	365	383	385	389	395	425	453
<i>Аморфный ПЭТ</i>								
ПЭТ	248	342	352	355	358	375	386	463
ПЭТ + 2,0 % ФУ	257	376	388	395	416	419	608	612

Анализ хрупких поперечных сколов ПЭТ-гранул методом АСМ-микроскопии позволил установить, что модификации подвергается преимущественно поверхностный слой размером 12–18 мкм (кристаллический полиэфир) и 22–28 мкм (аморфный полиэфир).

В свою очередь увеличение содержания ФУ до 3 % приводит к заметной сложности для равномерного распределения добавки в полимере, что также негативно сказывается и на термоокислительной стабильности полиэфира (рис. 1).

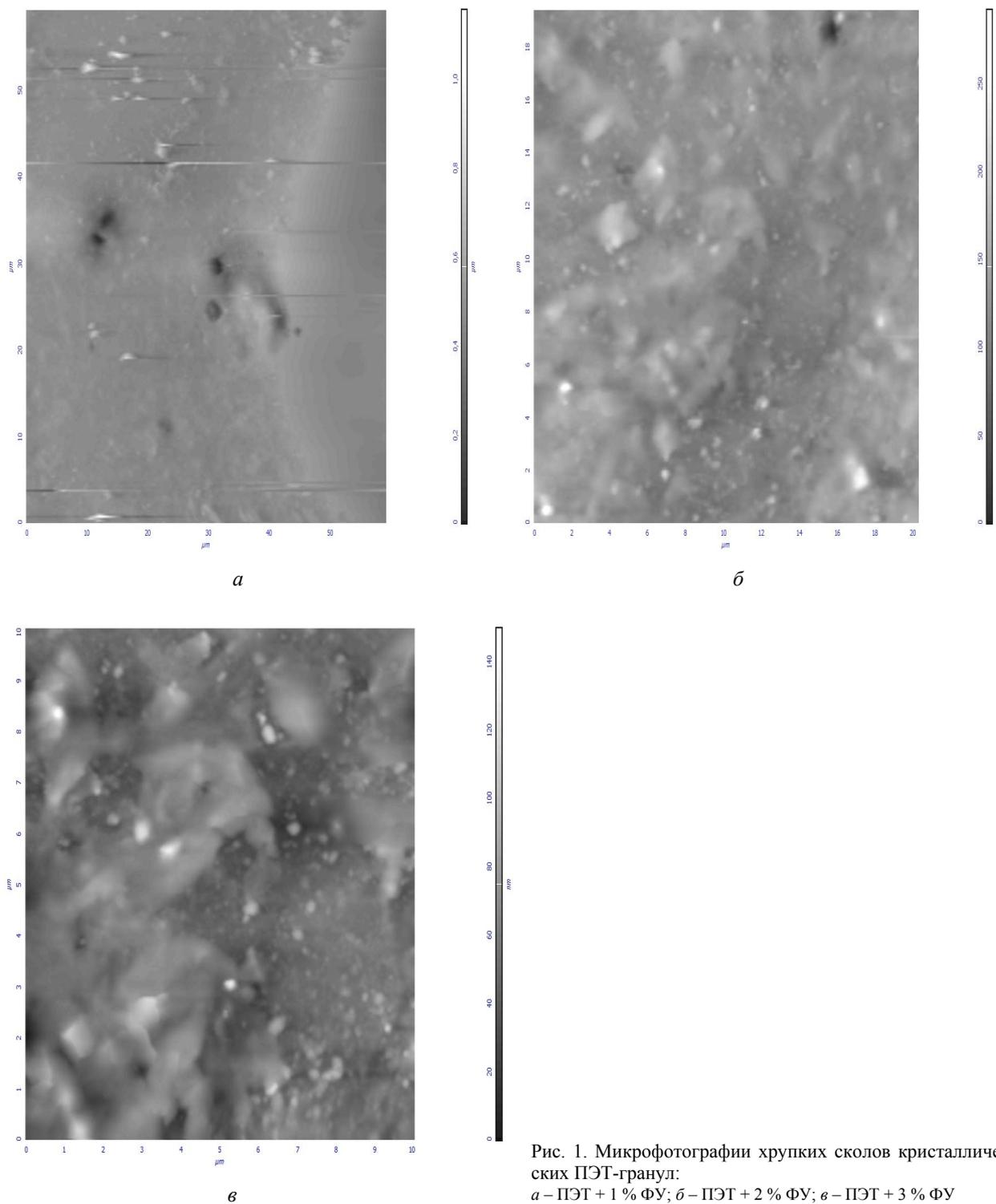


Рис. 1. Микрофотографии хрупких сколов кристаллических ПЭТ-гранул:
а – ПЭТ + 1 % ФУ; б – ПЭТ + 2 % ФУ; в – ПЭТ + 3 % ФУ

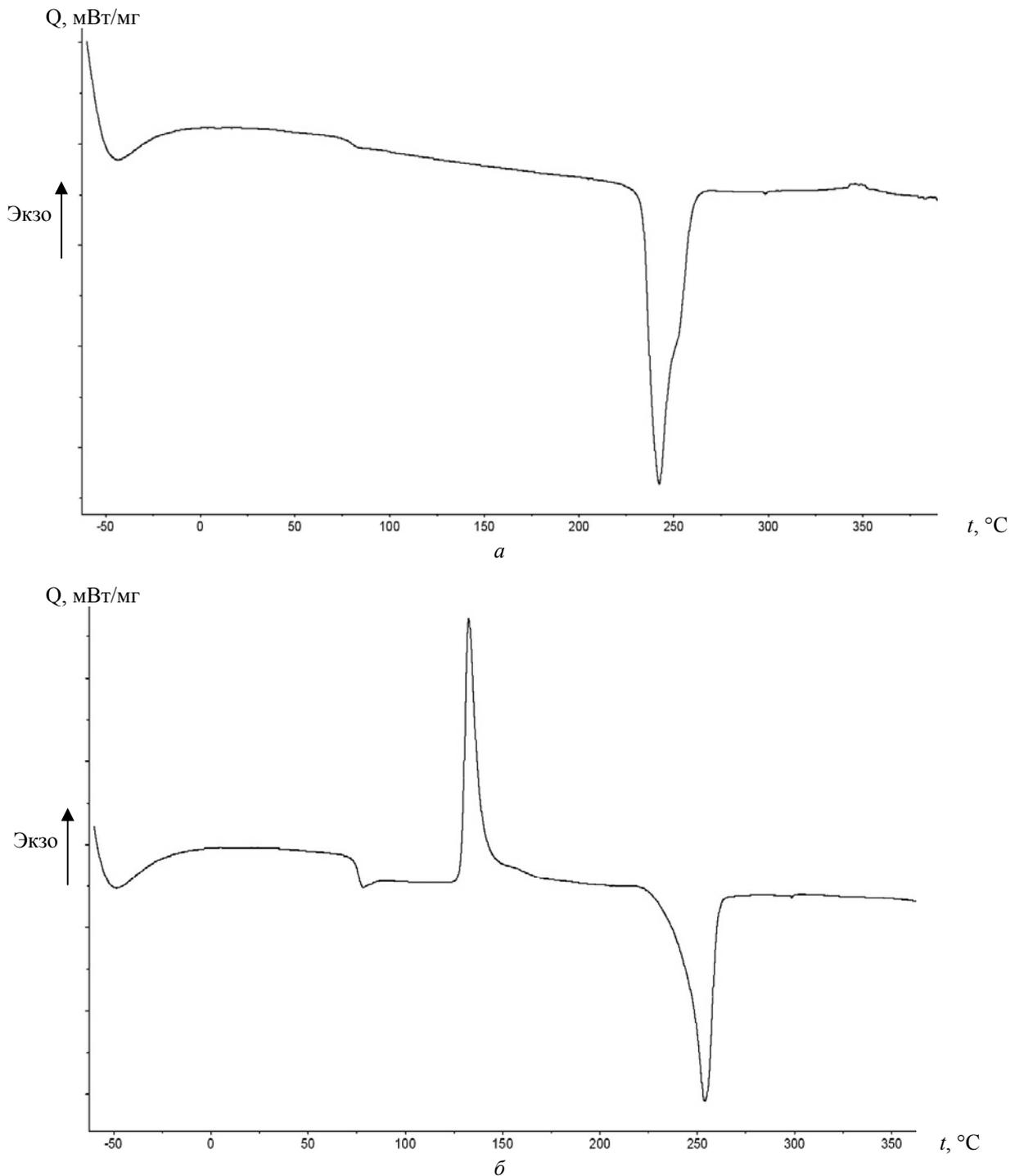


Рис. 2. Кривые ДСК ПЭТ-образов:
 Q – тепловой поток; t – температура; а – кристаллический ПЭТ; б – аморфный ПЭТ

Представление о последовательности изменений, происходящих в кристаллическом и аморфном ПЭТ при нагревании или охлаждении, можно получить, используя метод ДСК (рис. 2). Так, подвижность структурных единиц макромолекулярной цепи оценивается коэффициентами температурных переходов [8, 9]:

- 1) α -переход – связан с уменьшением подвижности структурных единиц макромолекул вследствие начала кристаллизации;
- 2) β -переход – характеризует усиление вращательного движения метиленовых групп гликольного остатка и ароматического ядра;
- 3) γ -переход – описывает прекращение вращательного движения метиленовых групп

гош- и *транс*-конформаций в аморфной фазе полиэфира; этот низкотемпературный переход

влияет на барьерные свойства и газопроницаемость полимера (табл. 2).

Таблица 2

Температурные переходы и степень кристалличности в исходном и модифицированном ПЭТ

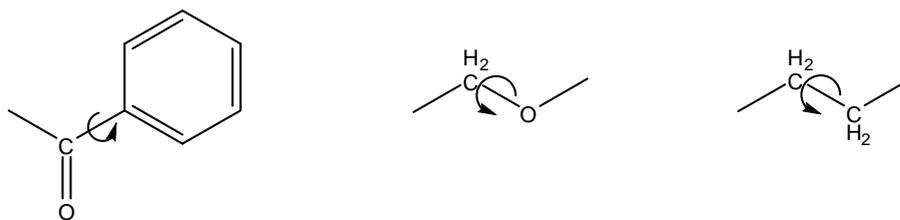
Материал	Степень кристалличности, %	Температурные переходы, °С		
		α -переход	β -переход	γ -переход
<i>Кристаллический ПЭТ</i>				
ПЭТ	48	168	78,4	-47
ПЭТ + 2,0 % ФУ	54 (57)*	192	66,2	-58
<i>Аморфный ПЭТ</i>				
ПЭТ	30	128,9	75,4	-50
ПЭТ + 2,0 % ФУ	41 (48)*	120,1	65,6	-48

Примечание. * – по данным рентгеновской дифракции.

Анализ данных таблицы указывает на возрастание температуры α -перехода на 24 °С для кристаллического ПЭТ-образца и на 8,8 °С для аморфного полимера, содержащих 2 % ФУ, что указывает на ассоциацию $\sim\text{C}=\text{O}$ (ПЭТ) $\text{H}-\text{N}\sim$ (ФУ), а также на межмолекулярные взаимодействия между атомами фтора перфторуглеродной цепи модификатора и метиленовыми группами гликольного остатка, приводящие к стабилизации надмолекулярной полиэфирной структуры. Уменьшение значения γ -перехода фактически на 11 °С свидетельствует о том, что ФУ могут являться центрами нуклеации (заро-

дышеобразования) и агентами разветвления макромолекулярной цепи [8, 9].

Изучение структуры модифицированного ПЭТ методом импульсного ЯМР в твердой фазе позволило установить хорошее соответствие с данными ДСК. Спектры ЯМР ^1H характеризуются широкой П-образной линией с шириной линии на полувысоте $\Delta\nu = 39000$ Гц и узкой центральной линией с шириной линии на полувысоте $\Delta\nu = 2700$ Гц с химическим сдвигом 6,5 м.д. (рис. 3). Введение 2 % масс. ФУ в полимер препятствует вращательному движению структурных фрагментов в областях, подвергшихся модификации:



и, следовательно, полной свободе макромолекулярной цепи, что связано с совокупными ассоциативными взаимодействиями между модификатором и полимером и выражается в ослаблении центральной узкой линии, а также в некотором увеличении полуширины П-образной линии. Такой результат особенно ценен при получении полиэфирных материалов с малым коэффициентом диффузии газов через матрицу.

Важно, что введение 2 % ФУ в ПЭТ приводит к уширению интервала температуры стеклования и ее сдвигу в сторону более низких

температур, что рядом авторов связывается с некоторым повышением молекулярной массы полиэфира за счет его модификации по концевым группам (табл. 3) [8, 9]. Однако столь же выраженного эффекта в случае температуры плавления модифицированного полимера не наблюдается. Совокупность полученных результатов свидетельствует о формировании вторичных надмолекулярных структур в поверхностных областях модифицированного полиэфира, существенно отличающихся по длине складок макромолекулярных цепей в кристаллитах по сравнению с исходным ПЭТ [8].

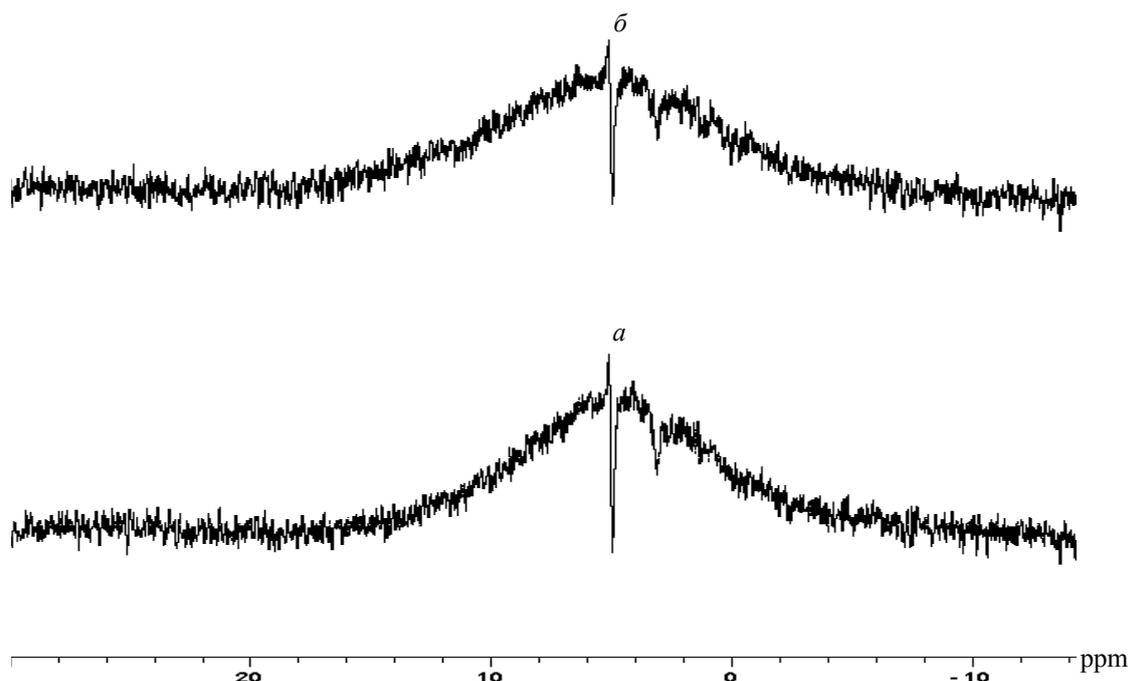


Рис. 3. Импульсные твердофазные ЯМР ¹H-спектры исходного (а) и модифицированного (б) кристаллического ПЭТ

Таблица 3

Теплофизические свойства исходного и модифицированного ПЭТ

Материал	Температура стеклования, °С	Изменение удельной теплоемкости в интервале стеклования, Дж/г·°С	Температура размягчения, °С	Температура плавления, °С	Значение энтальпии в точке плавления, Дж/г
<i>Кристаллический ПЭТ</i>					
ПЭТ	74,9–81,8	0,074–0,083	233,2–237,5	246,1–247,5	–62,62
ПЭТ + 2,0 % ФУ	60,7–71,6	0,022–0,040	234,6–238,8	246,4–248,1	–56,29
<i>Аморфный ПЭТ</i>					
ПЭТ	73,6–76,8	0,319–0,351	208,4–212,1	238,8–245,0	–42,79
ПЭТ + 2,0 % ФУ	44,9–86,3	0,001–0,086	220,6–227,3	232,7–250,4	–36,80

Таблица 4

Устойчивость исходного и модифицированного ПЭТ в агрессивных средах

Материал	Водопоглощение за 24 часа, %	Потеря массы образца при его экспозиции в течение 30 мин в агрессивной среде, %				
		Водопроводная вода (200 °С)	5 % соляная кислота (120 °С)	10 % гидроксид натрия (120 °С)	Гипохлорит натрия (80 °С)	Бензол (80 °С)
<i>Кристаллический ПЭТ</i>						
ПЭТ	0,3	0,7	4,2	5,6	4,1	0,9
ПЭТ + 2,0 % ФУ	0,1	0,4	3,5	3,8	2,7	0,3
<i>Аморфный ПЭТ</i>						
ПЭТ	2,1	6,8	5,8	8,3	8,6	3,0
ПЭТ + 2,0 % ФУ	0,5	1,1	4,7	5,0	5,2	0,5

Поверхностное модифицирование ПЭТ-гранул ФУ способствует повышению их гидролитической устойчивости в среднем в два раза (табл. 4). Кроме того, модифицированный ПЭТ характеризуется в три (кристаллический ПЭТ)

и 4,2 раза (аморфный ПЭТ) меньшим водопоглощением. Микрофотографии поверхности полиэфирных гранул после испытаний в агрессивных средах характеризуются уменьшением доли микровыступов, трещин и бороздок, воз-

никающих в результате разрушения полимера, что достигается совокупным влиянием перфторалкильных фрагментов в составе модификато-

ра, а также структурной реорганизацией макромолекулярной системы под влиянием вводимого ФУ (рис. 4).

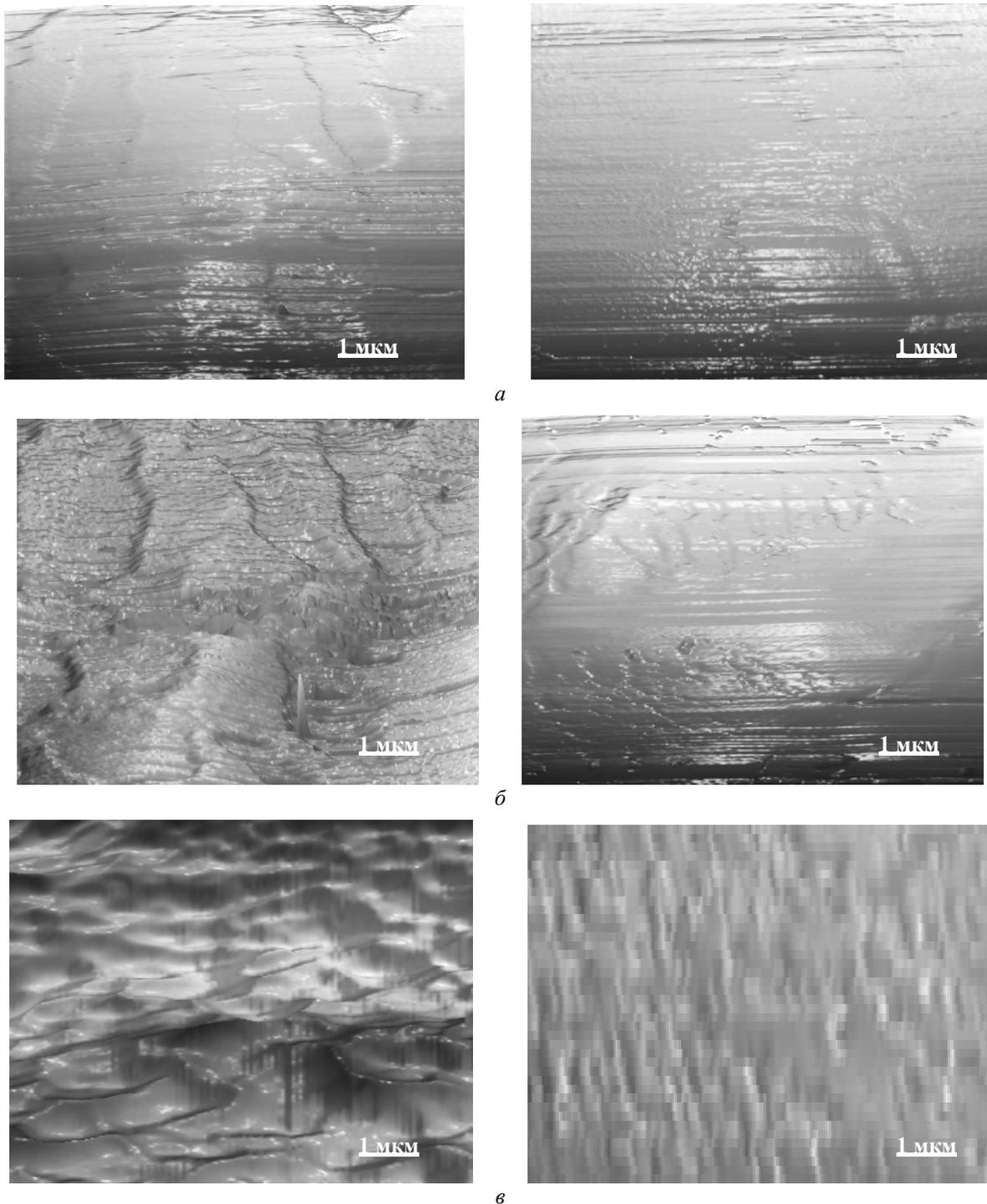


Рис. 4. Микрофотографии поверхности кристаллических ПЭТ-гранул после испытаний в агрессивных средах: слева – исходный ПЭТ, справа – ПЭТ + 2 % ФУ; а – выдержка в воде в течение 24 ч; б – кипячение в 5 % соляной кислоте при 120 °С в течение 30 мин; в – кипячение в растворе гипохлорита натрия при 80 °С в течение 30 мин

Сложный полиэфир может содержать и гидроксильные и карбоксильные концевые группы. Строгий контроль за балансом концевых групп в производственных условиях важен как для регу-

лирования процесса получения, так и переработки ПЭТ. При этом концевые карбоксильные группы в ПЭТ могут катализировать реакцию гидролиза при температурах стеклования поли-

мера и выше ее, что вызывает частичную деструкцию макромолекул особенно в присутствии влаги с образованием терефталевой кислоты и олигомерного белого налета в процессах экструзии и литья под давлением [8–10].

Ароматические изоцианаты способны дос-

таточно активно реагировать с соединениями, содержащими активный водород [9]. Взаимодействие концевых карбоксильных групп полиэфира и изоцианатных групп модификатора способно приводить к образованию смешанного ангидрида:

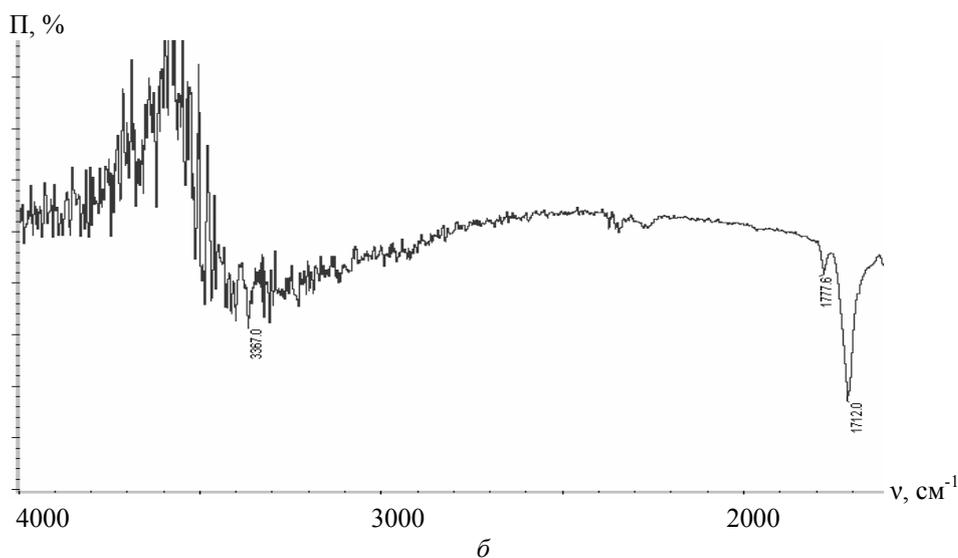
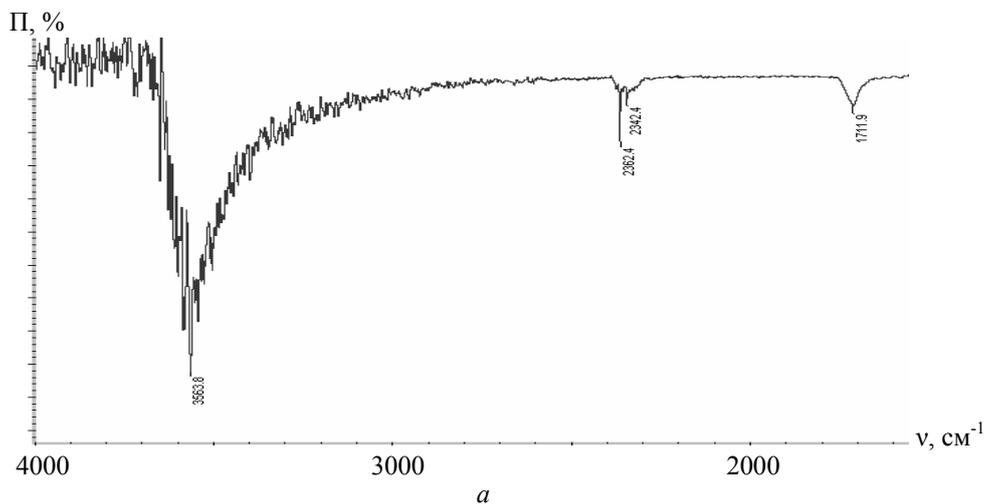
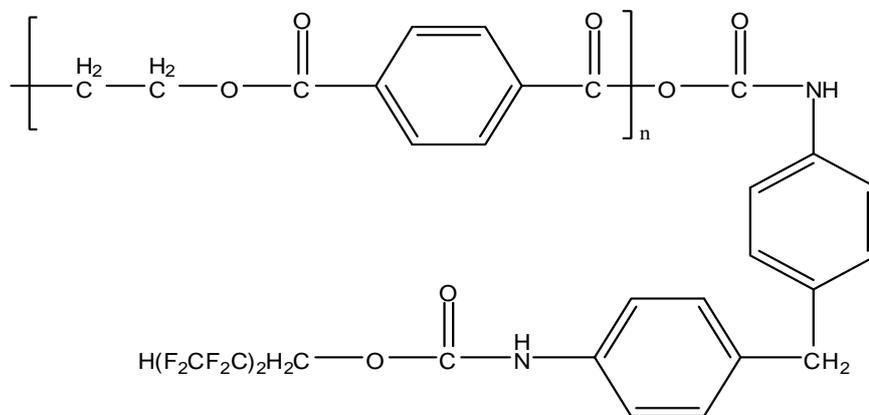


Рис. 5. ИК-Фурье спектры кристаллических ПЭТ-гранул: П – пропускание; ν – волновое число; а – исходный ПЭТ; б – ПЭТ + 2 % ФУ

Для поверхностно модифицированных образцов кристаллического и аморфного ПЭТ характерно наличие полос поглощения карбонильных групп, разность между значениями которых составляет $65,6 \text{ см}^{-1}$, что позволяет идентифицировать в структуре полученного полиэфира ангидридную группу (рис. 5). При этом интенсивная полоса поглощения, характерная для валентных колебаний гидроксила карбоксильной группы, заметно ослабевает и становится более широкой, что указывает на ассоциацию перфторуглеродных фрагментов с протоном карбоксила. На вид этой полосы поглощения могут влиять и колебания HN -групп, входящие в состав ФУ.

Присутствие в смеси ФУ 1,3,5-тризамещенного изоцианурата и 1,3-дизамещенного уретидиона может приводить к раскрытию дан-

ных циклов при температурах $300\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ с дополнительным генерированием изоцианатных групп, которые способны взаимодействовать с $\sim\text{C}(\text{O})\text{-NH}\sim$ фрагментами, приводя к получению сшитых структур, что обуславливает возрастание гидролитической устойчивости термостабильности полиэфира [8, 9].

Сопоставительный анализ показателей качества исходного и поверхностно модифицированного сложного полиэфира позволил установить, что введение 2 % ФУ приводит к стабильному уменьшению содержания ацетальдегида и влаги (табл. 5). Снижение доли воды в ПЭТ особенно важно, так как она способна вызывать деструкцию полиэфира [8–12]. Из сопоставления данных видно, что модифицированный ПЭТ можно рекомендовать для дальнейшего получения полимерных изделий.

Таблица 5

Показатели качества исходного и модифицированного кристаллического ПЭТ

Наименование показателя качества	Норма по ТУ 2226-008-39989731-2009	ПЭТ	ПЭТ + 2,0 % ФУ
1. Внешний вид	Гранулы белого цвета без посторонних включений		Гранулы желтоватого цвета без посторонних включений
2. Характеристическая вязкость, дл/г, в пределах включительно	0,78-0,82	0,79	0,80
3. Масса 100 гранул, г, не более	2,0	1,7	1,7
4. Температура плавления, $^\circ\text{C}$, в пределах включительно	243–249	246	247
5. Цвет: – величина L^* , не менее – величина b^* , не более	82 1	86 0	85 8,8
6. Массовая доля ацетальдегида, млн^{-1} , не более	1,0	0,7	0,3
7. Мольная доля карбоксильных групп, ммоль/кг, не более	40	30	27,6
8. Массовая доля влаги, %, не более	0,3	< 0,1	< 0,05
9. Гигиенические показатели: – запах водной вытяжки, балл, не более – привкус водной вытяжки – изменение цвета и прозрачности водной вытяжки	1 Не допускается Не допускается	< 1 Отсутствует Отсутствует	1 Отсутствует Отсутствует

Таким образом, исследовано влияние фторсодержащих уретанов на структурно-морфологические характеристики и свойства гранулята полиэтилентерефталата, что позволило повысить термоокислительную стабильность (преимущественно в интервале температур $365\text{--}425 \text{ }^\circ\text{C}$)

и гидролитическую устойчивость полиэфира (увеличивается в среднем в два раза) за счет их комплексного влияния на надмолекулярную структуру полимера, приводя к модификации поверхностного слоя размером $12\text{--}28 \text{ мкм}$ и возрастанию степени кристалличности полимера.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимова, Н. А. Гидрофобизация бентонита полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 49–53.
2. Новаков, И. А. Рентгеновское фотоэлектронное исследование графита, модифицированного 1,1,3-тригидроперфторпропанолом-1, и его влияние на трибологические характеристики поли-ε-капроамида / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, А. В. Наумкин, Я. В. Зубавичус, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 140–145.
3. Новаков, И. А. Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями. Сообщение 1. Влияние полифторированных добавок на процесс отверждения и структуру наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 114–121.
4. Новаков, И. А. Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями. Сообщение 2. Влияние полифторированных добавок на свойства наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 121–127.
5. Новаков, И. А. Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями. Сообщение 3. Модификация материалов на основе полисульфидных олигомеров полифтор- и медьсодержащим Na⁺-монтмориллонитом / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 127–133.
6. Новаков, И. А. Особенности использования нанокompозитов Na⁺-монтмориллонит – полифторированный спирт в качестве антифрикционного твердого смазочного материала / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, В. Ф. Желтобрюхов, Я. В. Зубавичус, С. В. Кудашев, О. А. Барковская // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 174–178.
7. Новаков, И. А. Трение и износ фторсодержащих нанокompозитов полидиенуретан – органоомтмориллонит / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, В. Ф. Желтобрюхов, С. В. Кудашев, О. А. Барковская // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 178–182.
8. Брукс, Д. Производство упаковки из ПЭТ: листы, пленки, выдувная тара / Д. Брукс, Дж. Джайлз. – СПб.: Профессия, 2006. – 368 с.
9. Петухов, Б. В. Полиэфирные волокна / Б. В. Петухов. – М.: Химия, 1976. – 272 с.
10. Пономаренко, В. А. Фторсодержащие гетероцепные полимеры / В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Алыбина. – М.: Наука, 1973. – 304 с.
11. Кудашев, С. В. Влияние полифторированных модификаторов на структуру и свойства гетероцепных полимеров: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Волгоград, 2011. – 24 с.
12. Кудашев, С. В. Поверхностная модификация гранул полиэтилентерефталата фторсодержащими уретанами / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Г. В. Селезнева, Н. А. Рахимова, В. Ф. Желтобрюхов // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, вып. 11. – С. 1860–1866.

S. V. Kudashev, U. R. Urmantsev**, B. V. Tabaev**, V. N. Arisova*, T. I. Danilenko*,
V. F. Zheltobryuhov*, K. R. Chevtshenko*, V. M. Dronova*, and O. A. Barkovskaya**

**MODIFICATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE
THE FLUORINE-CONTAINING URETHANE**

***Volgograd State Technical University**

**** JSC «POLYEF», Republic of Bashkortostan, Russia, Blagoveshchensk**

Abstract. Performed surface modification fluoride polyethylene terephthalate granulate prepolymers containing urethane groups. Found that modifying the surface layer is exposed mainly size 12–28 microns. Shows the stabilizing effect of the introduction of the character of fluorinated urethanes improve hydrolytic stability and thermal-oxidative stability of polyethylene terephthalate.

Keywords: polyethylene terephthalate, polyfluorinated compounds, urethanes, modification.

УДК 532.584.013.4:541.182.023

*Ж. Н. Малышева, Ю. С. Вершинина, А. Ю. Рыжова, И. А. Новаков***АГРЕГИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИХ СМЕСЕЙ
С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: Malysheva-vstu@rambler.ru

Исследована агрегирующая способность ионогенных полиэлектролитов (ПЭ) и комплексных реагентов полиэлектролит – поверхностно-активные вещества (ПАВ) на примере дестабилизации модельных систем – суспензий каолина, жировой эмульсии и их смесей. Показано, что комплексный реагент ПЭ+ПАВ является более эффективным для очистки смешанных дисперсных систем (суспензия + эмульсия). При использовании индивидуальных ПЭ определена их оптимальная концентрация, соответствующая наиболее эффективному процессу дестабилизации суспензии.

Ключевые слова: дестабилизация дисперсий, полиэлектролит, поверхностно-активные вещества.

В настоящее время активно идет поиск новых реагентов для флокуляции [1]. Основной целью их применения является возможность интенсифицировать процесс флокуляции или сделать его более селективным. В состав таких реагентов входят анионные или катионные полиэлектролиты (ПЭ) [2], мицеллообразующие поверхностно-активные вещества (ПАВ) [3]. Более широкие возможности регулирования устойчивости дисперсных систем (ДС) были обнаружены при переходе от индивидуальных полимеров к бинарным композициям: ПЭ₁ – ПЭ₂ [4–6], ПЭ-ПАВ [7, 8] и тройным композициям ПЭ [9, 10]. Настоящая работа посвящена разработке основ регулирования процесса флокуляции для очистки сточных вод с использованием комплексных реагентов, образующихся при взаимодействии ПЭ с противоположно заряженными ПАВ.

Целью настоящей работы является нахождение особенностей агрегирующей способности индивидуальных полиэлектролитов и комплексных реагентов (ПЭ-ПАВ), на основе анализа кинетической устойчивости модельных микрогетерогенных дисперсных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

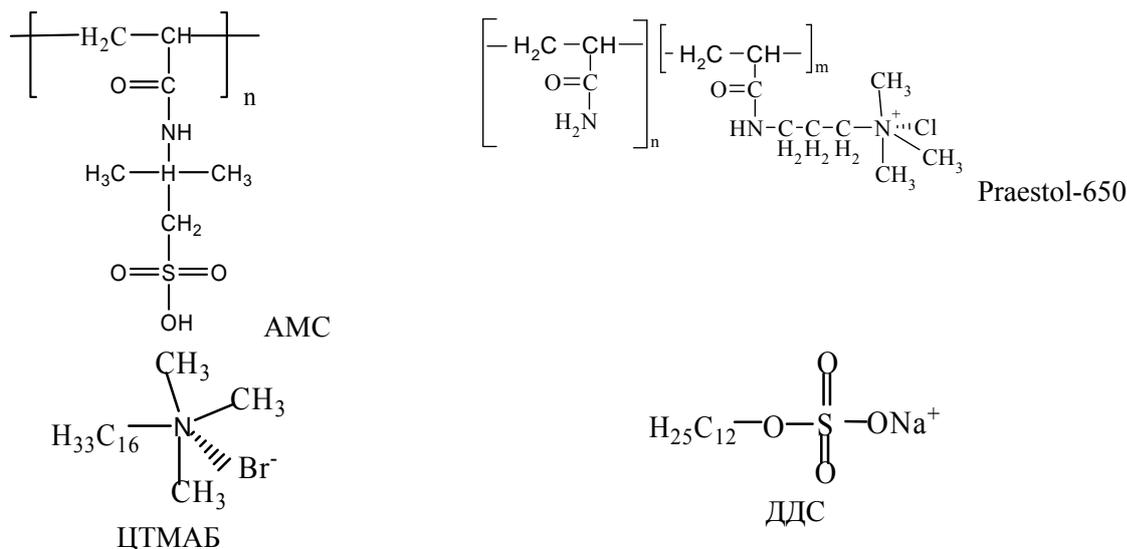
В качестве основного флокулянта в экспериментальной части настоящей работы исследовался синтезированный авторами анионный полиэлектролит поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислота (ПАМС) [11], который является перспективным средством очистки различных сточных вод [12]. Его использование обосновано следующими характеристиками: нетоксичностью, хорошей биоразлагаемостью и способностью к диссоциации в широком диапазоне рН среды. Полимер ПАМС получали

методом радикальной полимеризации соответствующего мономера в воде в присутствии инициатора *трет*-бутилперокси-2-пропанола ($C=10^{-3}$ моль·л⁻¹) при комнатной температуре в атмосфере аргона. Мономер 2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислоту («Aldrich») использовали без дополнительной очистки. Для удаления остаточного мономера и других примесей продукт полимеризации очищали методом диализа и подвергали лиофильной сушке.

Для сравнения с анионным ПЭ при изучении флокуляции использовали катионный промышленный флокулянт: сополимер акриламида с N,N,N-триметилпропилакриламидаммоний хлоридом (Praestol-650). Выбор последнего обусловлен его распространенностью и известными случаями применения [13].

Составление композиций ПЭ-ПАВ для анионного полиэлектролита ПАМС в работе проводили с катионным ПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТМАБ) брутто-формулой C₁₉H₄₂NBr. Это обусловлено его низкой стоимостью и широким применением в промышленности, а также оптимальной длиной углеводородного радикала. Для катионного сополимера Praestol-650 при составлении композиции использовали анионный ПАВ – додецилсульфат натрия (ДС) с брутто-формулой C₁₂H₂₅NaO₄S.

В данной работе использовались несколько модельных систем: водная 0,8 % суспензия каолина, содержащая отрицательно заряженные частицы со средним диаметром 18 мкм, жировая эмульсия, моделирующая загрязненные маслом (нефтью) и отходами пищевой (мясной, молочной) промышленности сточные или бытовые воды [14], а также смешанная модельная система на их основе.



Устойчивость дисперсных систем анализировали турбидиметрическим методом. Скорость осаждения определяли по кинетическим кривым изменения оптической плотности D во времени τ . Из наклона начального прямолинейного участка кривых рассчитывали начальные скорости осаждения дисперсии как $\left(-\frac{dD}{d\tau}\right)_{\tau \rightarrow 0}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [9, 15], дестабилизация дисперсий в сложной степени зависит от концентрации добавленного флокулянта и играет прямую роль в осаждении. Авторами были исследованы и построены зависимости скорости осаждения каолиновой дисперсии от концентрации добавляемого высокомолекулярного электролита, представленные на рис. 1.

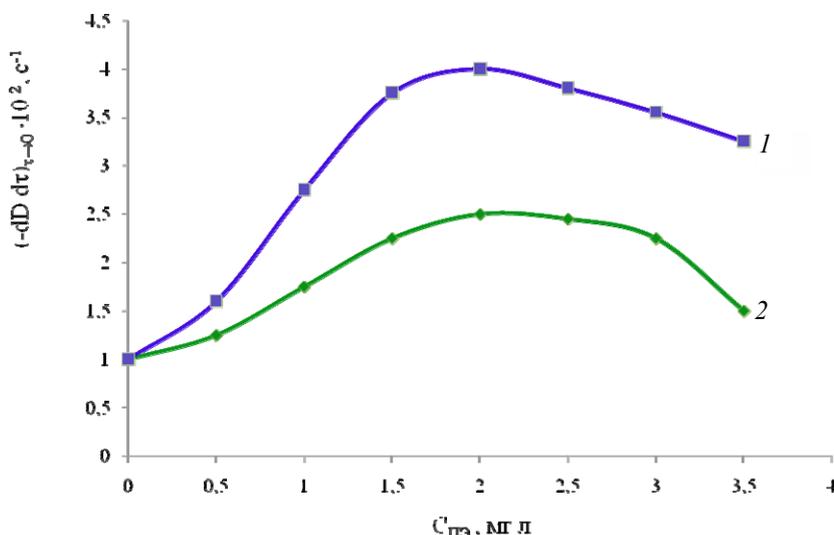


Рис. 1. Зависимость начальной скорости осаждения суспензии каолина $(-dD/d\tau)_{\tau \rightarrow 0}$ в воде от концентрации ПЭ: 1 – ПАМС, 2 – Praestol-650

Такого типа концентрационные зависимости характерны для большинства флокулянтов [10]. Они проходят через максимум, соответствующий оптимальной концентрации ПЭ. Из рисунка следует, что проведение флокуляции в присутствии 2 мг/л полиэлектролитов наиболее эффективно, так как при уменьшении дан-

ного значения не достигается необходимая скорость осаждения, а увеличение концентрации приводит к меньшим скоростям осаждения. В то же время величины скоростей осаждения суспензии в присутствии ПАМС примерно в 1,5 раза превышают данный показатель при введении Praestol-650 (кривые 1 и 2).

В большинстве случаев реальные сточные воды представляют собой сложные многокомпонентные дисперсные системы, содержащие одновременно жидкую и твердую дисперсные фазы, поэтому для их очистки является целесообразным использование комплексных реагентов, полученных из ПЭ и ПАВ, и их применение является новым перспективным направлением исследования в течение последних десятилетий [12, 15]. Реагенты подобного типа способствуют более быстрому и полному разделению дисперсий, содержащих помимо твердых взвесей, эмульгированные жиры. Они могут быть образованы общепринятым способом

получения: смешением готовых водных растворов ПЭ и ПАВ, и обладают одновременно солубилизирующей и флокулирующей способностью.

В настоящей работе использовался комплексный реагент, образованный анионным полиэлектролитом с катионным поверхностно активным веществом (ПАМС + ЦТМАБ), и для сравнения реагент, состоящий из катионного полимера с анионным ПАВ (Praestol-650 + ДДС). Зависимости изменения оптической плотности от времени для водной каолиновой дисперсии в присутствии комплексных реагентов представлены на рис. 2.

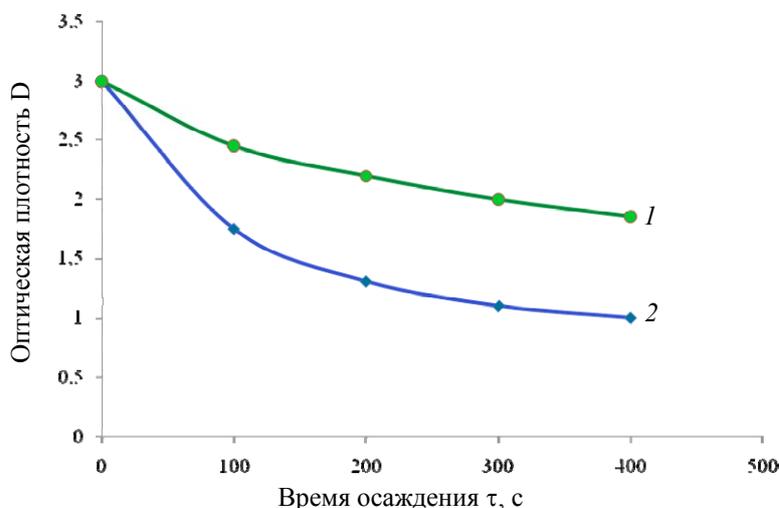


Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности D для каолиновой суспензии в присутствии комплексных реагентов: 1 – Praestol-650+ДДС, 2 – ПАМС+ЦТМАБ

Из рисунка видно, что большей скоростью осаждения обладает суспензия каолина в присутствии системы ПАМС + ЦТМАБ (кривая 2), снижающего оптическую плотность суспензии примерно в три раза. Также была изучена кинетика осаждения взвешенных частиц для смешанной модельной дисперсной системы: каолиновая водная суспензия + жировая эмульсия (С+Э) в присутствии изучаемого комплексного

реагента (ПАМС+ЦТМАБ) при двух весовых соотношениях компонентов (1:1) и (1:0,5). В табл. 1 приведено также влияние на устойчивость смешанной модельной дисперсной системы реагента, образованного из ДДС и Praestol-650. Из этих данных следует, что наиболее эффективным реагентом для очистки смешанной дисперсной системы является ПАМС+ЦТМАБ при весовом соотношении компонентов 1:1.

Таблица 1

Влияние различных флокулирующих реагентов на скорость осаждения модельных систем

Модельные системы	Начальная скорость осаждения, $(-dD/dt)_{t \rightarrow 0} \cdot 10^2, c^{-1}$				
	Флокулирующие реагенты				
	Нет	ПЭ ($C_{пэ}=2$ мг/л)		ПАВ ($C_{пав}=2$ мг/л)	
Pr-650		ПАМС	ЦТМАБ	ДДС	
Суспензия каолина (0,8 %)	1,02	2,47	4,05	1,02	1,05
Эмульсия жировая	0,41	1,22	1,56	1,80	2,10
Суспензия + эмульсия	0,28	Комплексные реагенты ПЭ+ПАВ			
		ПАМС + ЦТМАБ (1:1)	ПАМС + ЦТМАБ (1:0,5)	Pr-650+ДДС (1:1)	
		3,76	2,73	2,25	

Таблица 2

Гранулометрический состав суспензии каолина в присутствии ПАМС различной концентрации

$C_{\text{ПАМС}}$, мг/л	$R_n \cdot 10^5$, м	$R_s \cdot 10^5$, м	K_n	$S_{\text{уд}}$, м ² /кг	$N_{\text{уд}}$	α_n	α_s
0	1,66	2,40	0,61	56,8	53900	–	–
0,5	5,54	13,18	0,47	6,80	146	3,34	5,49
1,0	7,15	26,10	0,31	2,30	98	4,31	10,88
2,0	12,99	58,87	0,15	0,91	5	7,83	24,53

Потеря устойчивости дисперсной системы является результатом перераспределения частиц в объеме системы и изменения степени ее дисперсности. Для количественной оценки изменения дисперсности проводили дисперсионный анализ систем методом оптической микроскопии [9]. Полученные экспериментальные данные по гранулометрическому составу суспензии каолина при введении полиэлектролита ПАМС сведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, наибольшее укрупнение частиц наблюдается при концентрации ПАМС, равной 2 мг/л, степень агрегации при этом достигает примерно 25, а коэффициент полидисперсности снижается в среднем в четыре раза. Эти данные соответствуют максимальной скорости осаждения суспензии при концентрации, отвечающей максимуму на кривой 1 рис. 1. Для большинства дисперсных систем число частиц во флоккулах достигает 20–50 и более.

Результатом дисперсионного анализа является также построение интегральных и дифференциальных кривых распределения. По форме этих кривых можно судить о степени однородности системы и об изменениях размеров частиц в ней. На рис. 3 приводятся дифференциальные кривые распределения частиц каолина и при введении ПАМС (2 мг/л). Характер этих зависимостей подтверждает повышение неоднородности системы в присутствии ПЭ, так как снижается количество малых и появляются средние и крупные частицы в системе.

Обычно в качестве движущей силы процесса флокуляции рассматриваются два механизма – нейтрализационный и мостичный. Первый сопровождается компенсацией локальных зарядов на поверхности частиц за счет адсорбции на них противоположно заряженных повторяющихся звеньев макроиона ПЭ. Очевидно, что данный механизм [1] реализуется при условии наличия на поверхности частиц дисперсной фазы достаточного большого числа участков, заряженных противоположно по отношению

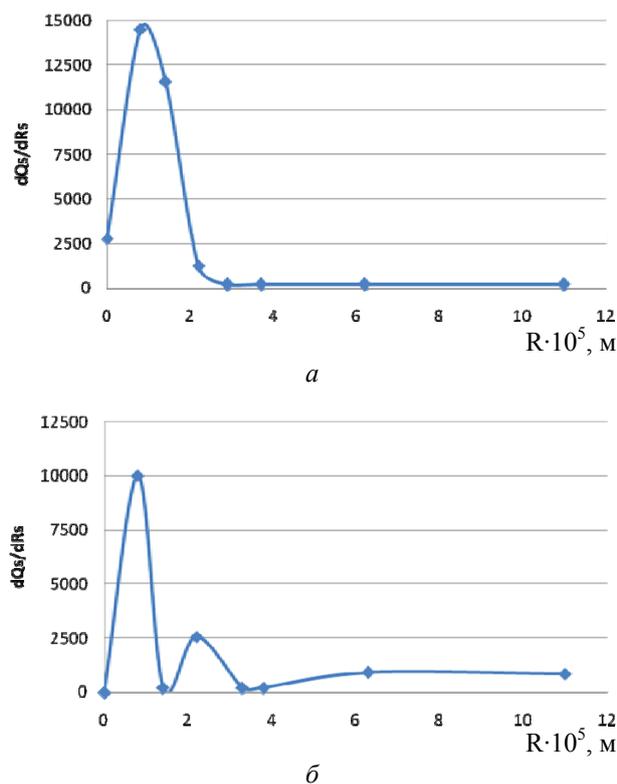


Рис. 3. Дифференциальные кривые поверхностного распределения частиц по размерам: а – исходная суспензия; б – суспензия с добавлением ПАМС ($C_{\text{ПЭ}} = 2$ мг/л)

к макроиону. При таком механизме на поверхности формируется мозаичная структура с большим числом контактов ПЭ с поверхностью частицы. Эта конфигурация является не очень эффективной при флокуляции одноименно заряженными полиэлектролитами.

Другой механизм, который принят большинством авторов [1], рассматривает образование полимерных мостиков между дисперсными частицами и адсорбированным ВМС. С помощью данного механизма удается объяснить образование объемных и рыхлых осадков, рост флокулирующих показателей по мере увеличения молекулярной массы ПЭ, а также закономерности флокуляции неионогенными и одноименно заряженными ПЭ по отношению к час-

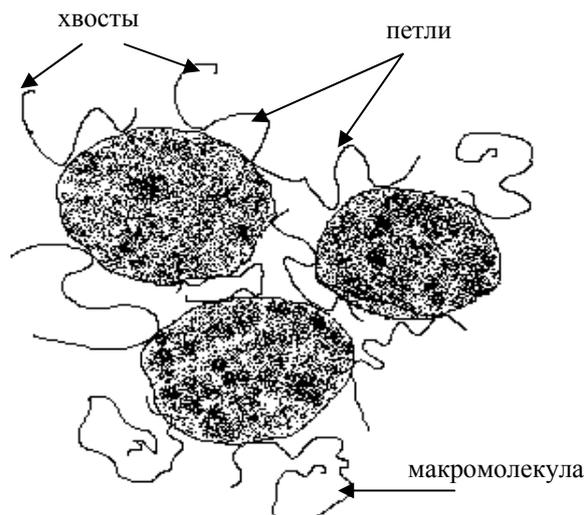


Рис. 4. Схематическое изображение фрагмента флоккулы

тицам дисперсной фазы. Например, в нашем случае эффективным является флокуляция модельной суспензии каолина, содержащая частицы с преимущественно «-» зарядами, анионным полиэлектролитом ПАМС. При флокуляции по механизму мостикообразования адсорбированные макромолекулы полимеров закрепляются на поверхности небольшим числом контактов, слабо деформируются и могут содержать достаточно длинные петли и хвосты, образуя флоккулы. На рис. 4 показана упрощенная схема образование фрагмента флоккулы из трех частиц дисперсной фазы [3]. По всей вероятности, что в нашем случае флокуляция протекает именно по механизму мостикообразования между частицами дисперсной фазы, учитывая отрицательный заряд и большую молекулярную массу полиэлектролита.

Выводы

1. Результаты исследования агрегирующей способности комплексных реагентов показали, что реагент ПАМС+ЦТМАБ является наиболее эффективным для очистки смешанных дисперсных систем (суспензия + эмульсия).

2. Изучение агрегирующей способности полиэлектролитов показало, что наиболее эффективным индивидуальным флокулянт для дестабилизации водной суспензии каолина является полиэлектролит ПАМС при оптимальной концентрации 2 мг/л.

3. Высказано предположение, что определяющим механизмом флокуляции модельной суспензии каолина анионным полиэлектролитом ПАМС является механизм мостикообразования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Запольский, А. Г. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение / А. Г. Запольский, А. А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
2. Гандурина, Л. В. Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов / Л. В. Гандурина. – М.: ДАР/ВОДГЕО, 2007. – 198 с.
3. Мягченков, В. А. Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина. – Казань: Казанский гос. технол. ун-т, 2011. – 294 с.
4. Малышева, Ж. Н. Кинетика флокуляции суспензии каолина катионными полиэлектролитами / Ж. Н. Малышева, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, Р. Мохарам // Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолГГТУ. – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 1). – С. 128–133.
5. Дрябина, С. С. Флокулирующие свойства бинарных смесей катионных полиэлектролитов / С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий, Р. Мохарам // Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолГГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 3). – С. 104–109.
6. Новаков, И. А. Закономерности флокуляции водных каолиновых дисперсий бинарными композициями катионных полиэлектролитов / И. А. Новаков, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71, № 1. – С. 94–100.
7. Шулевич, Ю. В. Свойства полимеров, полученных матричной полимеризацией N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата в мицеллярном растворе доцеллосульфата натрия / Ю. В. Шулевич, Тхуи Хью Нгуен, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 183–188.
8. Новаков, И. А. Комплексы полиэлектролитов с электростатически комплементарными поверхностно-активными веществами / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолГГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 5–16.
9. Малышева, Ж. Н. Композиции катионных полиэлектролитов для дестабилизации дисперсий / Ж. Н. Малышева, Ю. С. Зубрева, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 140–146.
10. 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.
11. Вершинина, Ю. С. Изучение молекулярно-массовых характеристик и гидродинамического поведения поли-2-акриламида-2-метил-1-пропан сульфокислоты в водно-солевых растворах различной природы / Ю. С. Вершинина, Ю. В. Шулевич, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолГГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 120–125.

12. *Проскурина, В. Е.* Кинетика флокуляции суспензии диоксида титана в водно-солевых средах в присутствии катионных ПАВ / В. Е. Проскурина, С. В. Чичканов, В. А. Мягченков // Химическая технология воды. – 2008 – Т. 29, № 1. – С. 205–219.

13. *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 моно-

меров и полимерных материалов» ; вып. 4). – С. 116–119.

14. *Шулевич, Ю. В.* Применение комплексов полиэлектролит – ПАВ для очистки жиродержащих сточных вод / Ю. В. Шулевич, Тхуй Хью Нгуен, М. Е. Червятина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 177–182.

15. *Неппер, Д.* Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Д. Неппер. – М.: Мир, 1986. – 487 с.

Zh. N. Malysheva, Yu. S. Vershinina, A. Yu. Ryzhova, I. A. Novakov
**AGGREGATION ABILITY OF SINGLE POLYELECTROLITES
 AND COMPLEX POLYELECTROLITE WITH SURFACTANT**

Volgograd State Technical University

Abstract. Has been investigated aggregation ability of ionic polyelectrolyte (PE) and complex polyelectrolyte with surfactants on the example of the destabilization of model systems - suspensions of kaolin, fat emulsions and this mixture. This shown that complex reagent PE + surfactant is more effective for the treatment of mixture disperse systems (suspension + emulsion). Using individual PE determined the optimal concentration of respective the most effective process of destabilization of the suspension.

Keywords: destabilization of dispersions, polyelectrolyte, surfactant.

УДК 620.22

И. А. Новаков^{}, В. Ф. Каблов^{**}, И. П. Петрюк^{***}, А. Е. Михайлюк^{***}, Н. А. Сахарова^{*}*

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ И НИКЕЛЯ
 НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТРИЦ***

^{*}Волгоградский государственный технический университет

^{**}Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

^{***}Южный научный центр Российской академии наук

E-mail: lppm@vstu.ru

В работе показана возможность модификации карбоцепных каучуков частицами металлов переменной валентности. Рассмотрено влияние высокодисперсных частиц никеля и меди на термическую стойкость модифицированных карбоцепных каучуков.

Ключевые слова: эластомеры, резины, нанокompозиты, металлические частицы, модификация, модифицирующие добавки.

В настоящее время модификация полимеров является основным путем регулирования свойств различных термопластичных и эластомерных материалов. Одним из наиболее перспективных методов модифицирования эластомеров является введение высокодисперсных частиц, и в частности, металлических. Использование ультрадисперсных частиц металлов в эластомерных композитах позволяет получать принципиально новые материалы со спектром необычных механических и физических свойств. При этом удается объединить уникальные свойства металлосодержащих наночас-

тиц и органической полимерной матрицы. Металлические дисперсные наполнители позволяют регулировать теплофизические, магнитные, адгезионные и другие свойства полимерных композиций [1–7].

Повышение термостойкости полимеров – одна из наиболее актуальных проблем химии полимеров. Стойкость полимерных материалов к тем или иным видам старения, протекающим как в условиях переработки, так и при эксплуатации изделий из них, в конечном итоге определяет возможные пределы их практического применения.

В работе рассматривается влияние высокодисперсных частиц меди и никеля на термическую стойкость ряда эластомеров.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0798).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения высокодисперсных частиц в эластомерной матрице использовался метод высокоскоростного термического разложения металлсодержащих соединений [8]. В качестве прекурсоров были использованы формиаты $Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ и $Cu(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, при термодеструкции которых образуется свободный металл [5].

В качестве эластомерных матриц использовали следующие полимеры: этиленпропиленовый каучук СКЭПТ-40, изопреновый каучук СКИ-3, бутадиеновый каучук СКД-II, бутадиен-нитрильный каучук СКН-18СМ, бутадиенстирольный каучук СКМС-30АРК, бутилкаучук БК-1675Н.

Получение модифицированных образцов осуществляли следующим образом: сначала на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 готовили бинарную смесь карбоцепного каучука с прекурсором, а затем полученная смесь помещалась в микросмеситель «Брабендер 0.1», где проводилось разложение металлорганического соеди-

нения при соответствующей температуре и непрерывном перемешивании реакционной среды.

Исследование фазового состава модифицированных образцов осуществлялось с помощью рентгеноструктурного анализа. Съемка дифрактограмм проводилась на аппарате «ДРОН-3,0» в излучении $Cu_{K\alpha}$ (Ni-фильтр). Идентификация фаз проводилась по данным о межплоскостных расстояниях, вычисленных по уравнению Вульфа – Брэгга с использованием картотеки ASTM.

Термический анализ проводился на дериватографе типа «Паулик–Паулик–Эрдей» фирмы «МОМ» (Венгрия) в атмосфере воздуха в интервале температур $20 \div 500$ °С. Запись термогравиметрических кривых осуществляли при скорости нагрева 10 °/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгеноструктурный анализ показал, что в исследуемых образцах наблюдаются отражения от плоскостей кристаллической решетки металлов соответствующие по картотеке ASTM рядам d_{hkl} меди и никеля (рис. 1, 2).

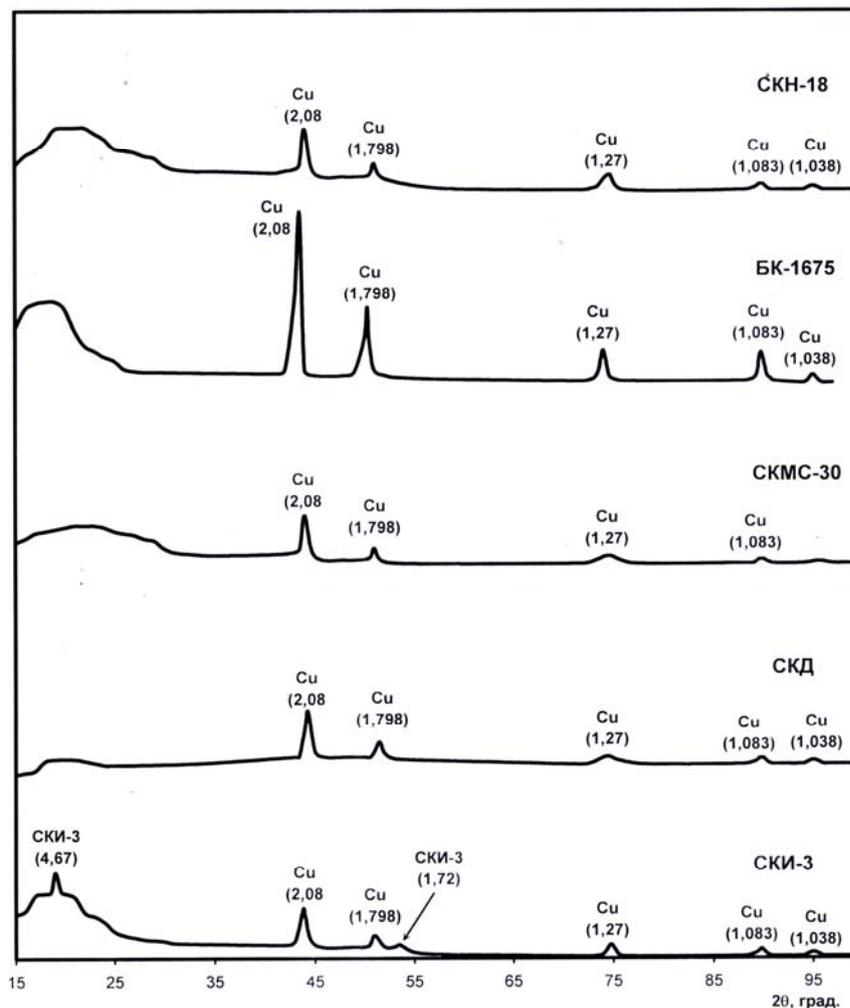


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ эластомеров, модифицированных частицами меди

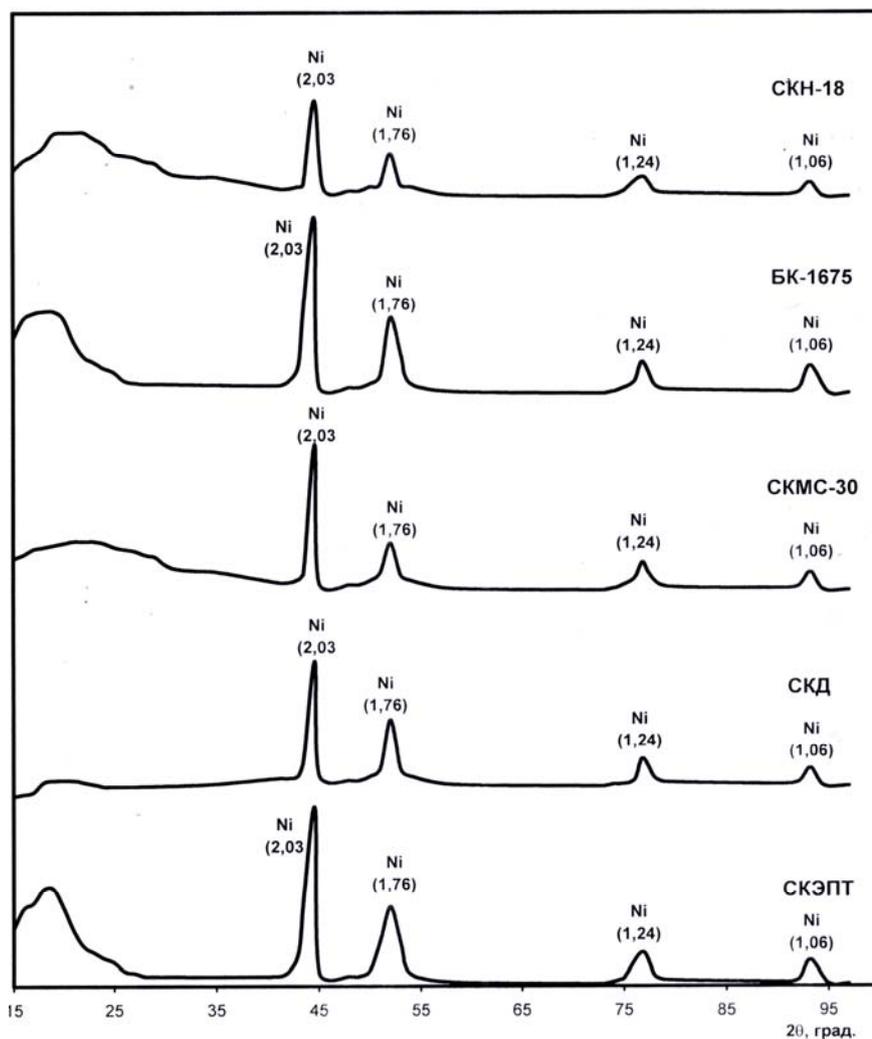


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ эластомеров, модифицированных частицами никеля

Термостойкость полученных эластомерных металлосодержащих композиционных материалов приведена в таблице. Анализ данных таблицы показывает, что у карбоцепных каучуков, модифицированных металлами переменной валентности, возрастает температура 5 %-й потери массы на $10 \div 35^\circ$ и температура 10 %-й потери массы на $5 \div 20^\circ$, что позволяет говорить об увеличении термостойкости полученных эластомерных композитов.

Стабилизирующий эффект объясняется возникновением в системе тонкодисперсных химически активных частиц свободного металла, образующихся в эластомерной матрице в результате термического разложения прекурсора. В то же время из [3] известно, что в тех случаях, когда в полимер вводили грубодисперсные частицы металла (5–20 мкм), термостойкость полимера понижалась и тем в большей степени, чем выше был процент введенного металла.

Высокотемпературная термоокислительная деструкция полиолефинов обусловлена, с одной стороны, разрывом химических связей и образованием макрорадикалов $R\cdot$, а с другой – образованием радикалов $RO_2\cdot$, как продуктов распада гидропероксидов, образующихся в результате окисления макромолекул полимера [9].

Высокая активность металлов по отношению к кислороду позволяет ингибировать процессы образования гидропероксидов и продуктов их распада. Фактически коллоидные частицы металлов переменной валентности выступают в качестве акцептора кислорода.

Кроме того, высокодисперсные частицы металлов могут быть активными акцепторами радикалов, инициирующих термическую деструкцию. Хорошо известны реакции Pb , Zn , Vi и других металлов переменной валентности с алкильными радикалами, приводящими к об-

разованию металлоорганических соединений, например [9]:



Аналогичный стабилизирующий эффект наблюдается и в композитах, модифицированных частицами меди и никеля [10].

Температура 5 %-й (t_5) и 10 %-й (t_{10}) потери массы исследуемых композитов

Тип эластомерного материала	t_5 , °C	t_{10} , °C
СКЭПТ-40	340	360
СКЭПТ-40 + Cu (10 %)	370	385
СКЭПТ-40 + Ni (10 %)	365	380
СКИ-3	360	375
СКИ-3 + Cu (10 %)	375	385
СКД	360	380
СКД + Cu (10 %)	370	390
СКД + Ni (10 %)	370	385
СКН-18	400	425
СКН-18 + Cu (10 %)	420	435
СКН-18 + Ni (10 %)	415	430
СКМС-30	375	400
СКМС-30 + Cu (10 %)	390	415
СКМС-30 + Ni (10 %)	385	410
БК-1675	375	420
БК-1675 + Cu (10 %)	410	445
БК-1675 + Ni (10 %)	395	435

Таким образом, в ходе проведенных исследований показан стабилизирующий эффект высокодисперсных частиц меди и никеля при термической деструкции эластомерных материалов на основе карбоцепных каучуков. Повышение термоустойчивости полимерной матрицы, модифицированной высокодисперсными частицами металлов переменной валентности, обусловлено тем, что частицы металла выступают в качестве акцептора кислорода, присут-

ствующего в полимерной системе, и вступают в химическое взаимодействие с алкильными радикалами, ингибируя процессы термодеструкции и образуя сетчатые структуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Помогайло, А. Д.* Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М: Химия, 2000. – 672 с.
2. *Губин, С. П.* Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 6. – С. 539–574.
3. *Кособудский, И. Д.* Наноразмерные металлические частицы в полимерных матрицах: II. Синтез, физико-химические свойства. Применение / И. Д. Кособудский, Г. Ю. Юрков // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43, № 5. – С. 3–19.
4. *Новаков, И. А.* Использование металлических частиц различной дисперсности в эластомерных композитах / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Михайлюк // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 90–96.
5. *Новаков, И. А.* Влияние ультрадисперсных частиц металлов переменной валентности на термоустойчивость этиленпропиленового сополимера / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Сомова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 5). – С. 154–157.
6. *Новаков, И. А.* Модификация эластомерной матрицы частицами металлов переменной валентности для резин, подвергающихся высокотемпературному воздействию / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Сомова // Каучук и резина. – 2009. – № 1. – С. 5–8.
7. *Petryuk, I. P.* Use of highly-disperse metal particles in elastomer composites / I. P. Petryuk, I. A. Novakov, V. F. Kablov, A. E. Mikhailyuk // International Polymer Science and Technology. – 2011. – Vol. 38, № 4. – P. 29–34.
8. Пат. 2470958 РФ, МПК С 08 К 5/098, С 08 L 9/00. Способ получения эластомерных металлсодержащих композиционных материалов / Новаков И. А., Петрюк И. П., Каблов В. Ф. [и др.]. – Заявл. 29.07.2011; опублик. 27.12.2012, Бюл. № 36.
9. *Гладышев, Г. П.* Стабилизация термостойких полимеров / Г. П. Гладышев, Ю. А. Ершов, О. А. Шустова. – М.: Химия, 1979. – 272 с.
10. *Новаков, И. А.* Высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука, модифицированного частицами металлов переменной валентности / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Михайлюк // Каучук и резина. – 2010. – № 5. – С. 27–32.

I. A. Novakov^{}, V. F. Kablov^{**}, I. P. Petryuk^{***}, A. E. Mikhailyuk^{***}, N. A. Sakharova^{*}*

INFLUENCE OF HIGHLYDISPERSE OF NICKEL AND COPPER PARTICLES ON THERMAL RESISTANCE OF ELASTOMERIC MATRIX

^{*} Volgograd State Technical University

^{**} Volzhsky Politechnical Institute Department of VSTU

^{***} Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences

Abstract. Opportunity of updating carbon-chain rubbers by particles of metals of variable valency is shown in the paper. Influence highlydisperse of nickel and copper particles on thermal resistance of rubber-modified carbon-chain.

Keywords: elastomers, rubbers, nanocomposites, metal particles, modification, modifying agents.

УДК 66.081.6-278

А. Н. Суркова, В. М. Седелкин, Л. Н. Потехина, О. А. Чиркова

**КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ
ДИАЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПАРАМИ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ**

Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

E-mail: chir-olga@yandex.ru

Исследованы процессы модифицирования диацетатов целлюлозы парами водно-органических смесей. Для приготовления смесей использованы дистиллированная вода и растворители: диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилацетамид (ДМАА). Получены экспериментальные данные о скоростях и константах набухания ДАЦ в парах модифицирующих смесей и дан анализ кинетики на всех стадиях протекающих процессов.

Ключевые слова: пары водно-органических смесей, модифицирование диацетатов целлюлозы, скорость и константа набухания полимера.

Для регулирования структуры и свойств полимерных фильтрационных мембран используют, в основном, изменение рецептур формовочных растворов и технологических приемов изготовления мембран [1, 2]. Практически не изучено влияние модифицирования самого полимерного сырья на структуру и свойства получаемых мембран.

В работе рассматриваются результаты исследования кинетики физико-химического мо-

дифицирования диацетата целлюлозы (ДАЦ) парами водно-органических смесей.

По данным [3], влияние паров жидких смесей на структуру ацетатов целлюлозы по сравнению с эквидобавками этих же жидкостей в раствор полимера значительно эффективнее.

Основные характеристики диацетатного порошкообразного сырья, использованного в опытах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики исходного полимерного сырья

Происхождение сырья	Физико-химические характеристики						
	Степень ацетилирования, %	Средневязкостная молекулярная масса, г/моль	Предельное число вязкости $[\eta]^{25}$, см ³ /г	Насыпная плотность, г×см ⁻³	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, нм
Хлопковое	55,4	$7,8 \times 10^4$	1,65	1,32	11,5	0,05	1,65

В качестве водно-органических смесей были использованы бинарные смеси: дистиллированная вода-диметилсульфоксид (ДМСО) дистиллированная вода-диметилацетамид (ДМАА). ДМСО и ДМАА выбраны для проведения опытов потому, что они относятся к классу апротонных дипольных растворителей, сольватирующих преимущественно ацетильные группы, которые являются основными функциональными группами в ацетатах целлюлозы. Они способны не только хорошо сорбириваться в порах и на поверхности, но и легко проникать в пространство между мак-

ромолекулами, приводя к набуханию полимера, оказывая влияние на морфологическое строение ДАЦ и меняя его последующее поведение в золях и гелях. Тем самым открываются широкие возможности для получения из полимеров, модифицированных таким способом, мембранных материалов различного функционального назначения. Кроме того, ДМСО и ДМАА безопасны для человека и даже используются в медицинских лечебных препаратах [4].

Характеристика использованных в опытах ДМСО и ДМАА дана в табл. 2.

Таблица 2

Параметры ДМСО и ДМАА

Растворитель	Плотность ρ , г/см ³	Молекулярная масса, М, г/моль	Температура кипения, $T_{кип}$, °С	Температура плавления, $T_{пл}$, °С	Дипольный момент, μ , Д	Электрическая постоянная, ϵ , Ф/м
ДМСО	1,1	78,13	189,0	18,5	3,96	48,9
ДМАА	0,937	87,12	165,5	- 20,0	3,8	37,8

Предварительными исследованиями было установлено, что наиболее эффективным соотношением для модифицирующих смесей является пропорция 90 % об. воды и 10 % об. растворителя.

Модифицирование ДАЦ осуществляли при температуре 25 ± 2 °С в герметически закрытом сосуде, частично заполненном смесью воды и растворителя. На расстоянии 50 мм от поверхности жидкости помещали в ситах с диаметром отверстий 0,5 мм порошкообразный ДАЦ и проводили обработку полимера парами смеси. Количество поглощенных паров определяли весовым методом по разности масс навески до и после паровой обработки. Взвешивание проводили на электронных весах четвертого класса точности. В процессе модифицирования определяли степень набухания порошкообразного ДАЦ в парах сорбата по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} * 100\%, \quad (1)$$

где m_0 и m – масса исходного и набухшего образца, г.

При этом различали текущую (α_τ) и предельную (α_{\max}) степень набухания. Для анализа кинетики набухания определяли также текущие значения скорости набухания ω_τ и константы набухания K_τ , которые вычисляли по формулам:

$$\omega_\tau = \frac{d\alpha_\tau}{d\tau} \quad (2)$$

и

$$K_\tau = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_\tau}, \quad (3)$$

где α_τ – степень набухания за время τ , %; α_{\max} – предельная степень набухания, %; K_τ – константа набухания для расчетного промежутка времени.

О скорости набухания полимера судили также по величине угла наклона кинетических кривых набухания к оси абсцисс.

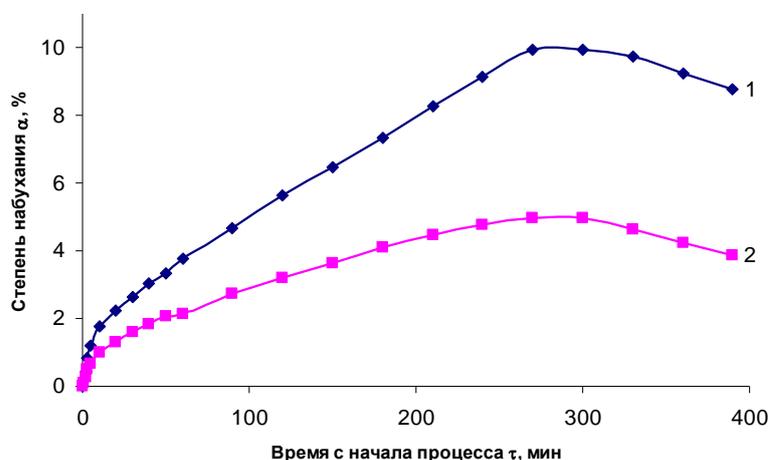
Для определения среднего значения константы набухания $\overline{K_{\Delta\tau}}$ на выделенном временном участке строили графические зависимости $\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_\tau} = f(\tau)$, из которых определяли

$$\overline{K_{\Delta\tau}} = 2,3 \operatorname{tg} \beta, \quad (4)$$

где β – угол наклона спрямленного участка кривой к оси τ .

По значениям константы набухания оценивали потенциальную способность полимера к дальнейшему набуханию.

Отбор проб модифицированного ДАЦ для приготовления формовочных растворов осуществляли по мере поглощения полимером определенного количества сорбата (0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 % масс.)



Кинетические кривые набухания порошка ДАЦ в парах смесей воды с ДМСО (1) и ДМАА (2)

На рисунке приведены кинетические кривые набухания порошка ДАЦ в парах водно-органических смесей. Анализ кинетики процесса набухания ДАЦ в парах исследованных бинарных смесей показал, что наиболее интенсивно поглощение паров смеси полимером идет в начальный момент времени. При этом процесс набухания ДАЦ включает несколько ста-

дий и происходит, по мнению авторов, по следующему механизму.

На первой стадии происходит адсорбция молекул паров модифицирующей смеси (H_2O +органический растворитель) в открытых порах полимерного порошка. Адсорбция осуществляется за счет сил адгезии между паровой и твердой фазами. Как показали исследования,

набухание порошкообразных диацетатов целлюлозы – это не просто проникновение малых молекул воды и растворителей и заполнение ими открытых пор в частичках порошка, как, например, в процессах поглощения паров или жидкостей твердыми пористыми минеральными сорбентами. Набухание полимера сопровождается увеличением его массы и объема, а также изменением его внутренней структуры. После размещения молекул адсорбата на поверхности открытых пор начинается их диффузия вглубь полимерного каркаса и проникновение этих молекул в закрытые поры и надмолекулярные структуры (неплотности упаковки макро- и микрофибрил). По мере увеличения количества продиффундировавшего адсорбата расстояние между макромолекулами постепенно возрастает, что приводит к пропорциональному увеличению объема набухающего образца. Таким образом, набухание ДАЦ сопровождается проникновением адсорбата (H₂O+органический растворитель) между макромолекулами полимера, вследствие чего увеличиваются расстояния между сегментами, а затем и цепями полимера.

Скорость диффузии молекул адсорбата в полимерный каркас будет зависеть (при прочих неизменных условиях) от свойств адсорбата и структуры полимера. При заданных свойствах адсорбата (пары смеси H₂O с ДМСО или с ДМАА в условиях опытов) количество поглощенных паров будет однозначно зависеть от природы полимера, химического состава его макромолекулы, строения и степени гибкости полимерной цепи, кристаллической структуры полимера.

Природа полимера зависит от его полярности. Поэтому если полярности полимера и водно-органической смеси будут близки, то близ-

кими окажутся и энергии их взаимодействия, что должно привести к более легкому процессу набухания и наоборот.

Гибкость цепи должна сильно влиять на скорость и интенсивность диффузии молекул адсорбата в макромолекулярные структуры. Если цепь гибкая, то она способна перемещаться по частям в виде отдельных своих звеньев, что облегчает диффузию молекул смеси. Если цепь жесткая, то ее подвижность ограничена, и диффузия адсорбата затруднена.

Ацетаты целлюлозы состоят из линейных, стержнеподобных, относительно жестких, негибких макромолекул и отличаются высокой регулярностью построения полимерных цепей. Кроме того, содержащиеся в ацетатах целлюлозы гидроксильные группы способствуют образованию интенсивных водородных связей между макромолекулами. Все это приводит к высокой плотности когезионных сил как воды, так и ацетатов целлюлозы и снижает их набухаемость. Поэтому следует ожидать весьма ограниченную набухаемость порошкообразного ДАЦ в парах смесей органических растворителей с водой.

Анализ кинетики набухания ДАЦ в парах исследованных бинарных смесей показал (см. рисунок), что кривые набухания 1 и 2 можно разбить на несколько временных участков, отличающихся скоростью и константой набухания. Авторами выделено пять таких участков, отличающихся временем процесса, средними на участке значениями скорости $\bar{\omega}_{\Delta\tau}$ и константы набухания $\bar{K}_{\Delta\tau}$.

В табл. 3 и 4 приведены средние значения скорости ($\bar{\omega}$) и константы набухания (\bar{K}) на различных участках кинетических кривых 1 и 2.

Таблица 3

Средние значения скорости и константы набухания на различных участках кинетической кривой 1 ($\Delta\tau$ – в минутах)

Параметры	Номера участков				
	1 ($\Delta\tau = 0-3$)	2 ($\Delta\tau = 3-10$)	3 ($\Delta\tau = 10-60$)	4 ($\Delta\tau = 60-300$)	5 ($\Delta\tau = 300-390$)
Скорость набухания $\bar{\omega}$, г/мин	0,17	0,16	0,06	0,03	0,005
Константа набухания \bar{K}	0,336	0,221	0,046	0,008	0,007

Таблица 4

Средние значения скорости и константы набухания на различных участках кинетической кривой 2 ($\Delta\tau$ – в минутах)

Параметры	Номера участков				
	1 ($\Delta\tau = 0-3$)	2 ($\Delta\tau = 3-10$)	3 ($\Delta\tau = 10-60$)	4 ($\Delta\tau = 60-300$)	5 ($\Delta\tau = 300-390$)
Скорость набухания $\bar{\omega}$, г/мин	0,084	0,07	0,03	0,01	0,003
Константа набухания \bar{K}	0,291	0,220	0,054	0,009	0,005

Полученные результаты показывают, что пары смеси воды с ДМСО поглощаются ацетатами целлюлозы значительно быстрее и в большем объеме, чем с ДМАА. Максимальное поглощение паров сорбата в обоих случаях достигается по истечении примерно 270 минут, однако абсолютные величины предельной (равновесной) степени набухания ДАЦ существенно отличаются. Для смеси с ДМСО эта величина составляет 9,5–10,0 масс. %, а для смеси с ДМАА – 4,5–5,0 масс. %.

Очевидно, что молекулы воды будут взаимодействовать преимущественно с гидроксильными группами, а молекулы ДМСО и ДМАА – как с гидроксильными, так и с ацетильными группами полярного полимера, каковым являются ДАЦ. Поэтому разницу в кинетике набухания для этих двух случаев нельзя объяснить природой модифицируемого полимера и химическим строением его макромолекул.

Более высокое значение степени набухания ДАЦ в парах воды с ДМСО можно объяснить более сильным влиянием ДМСО как растворителя на конформационную перестройку макромолекул полимера за счет более высоких значений его дипольного момента D и электрической постоянной проницаемости ϵ .

Приведенные на рисунке результаты свидетельствуют о том, что наиболее интенсивно сольватация полимером паров смеси воды и органических растворителей идет на первых двух участках ($\Delta t = 0–10$ мин).

Сорбция и диффузия первых, небольших порций паров воды и растворителя вызывает, вероятно, разрушение надмолекулярных связей в ацетатах целлюлозы и перестройку структуры полимерной матрицы за счет взаимодействия функциональных групп воды и органических растворителей с функциональными группами полимера.

По мере завершения этой перестройки, после поглощения определенного количества сорбата, наступает стадия релаксации новой структурной организации матрицы полимера, что подтверждается последующими участками кинетических кривых 1 и 2 на рисунке. Наблюдаемое в опытах достаточно продолжительное время релаксации позволяет стабилизироваться вновь сформировавшимся конформационным изменениям в матрице в виде иной, отличной от исходной, структуры.

Зафиксированный спад на пятом участке кривых 1 и 2 объясняется выжиманием излиш-

не поглощенного сорбата из полимерной матрицы в процессе самоорганизации и перестройки макромолекул.

Дипольный момент, который характеризует асимметрию распределения положительных и отрицательных зарядов в электрически нейтральных молекулах и определяет степень полярности вещества, составляет (в дебаях) 3,96 для ДМСО и 3,8 для ДМАА. Еще больше разнятся для этих двух растворителей значения электрической постоянной, характеризующей электрическую проницаемость и способность к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей. Для ДМСО и ДМАА значения ϵ [Ф/м] равны соответственно 48,9 и 37,8. Литературные данные также подтверждают исключительно легкую проницаемость ДМСО через биологические мембраны, кожу животных и человека, клеточные стенки коры деревьев [5].

Поэтому следует ожидать, что сырье из ДАЦ, обработанное парами воды с ДМСО, претерпит большие изменения своей структуры, чем обработанное парами воды с ДМАА. Такое избирательное модифицирующее взаимодействие специфических растворителей с функциональными группами в ацетатах целлюлозы открывает большие возможности для конформационных изменений макромолекул ДАЦ.

Таким образом, проведенное исследование показало, что для регулирования структуры (пористости и распределения пор по размерам), а также эксплуатационных свойств (проницаемости и селективности) полимерных фильтрационных мембран целесообразно использовать не только различные рецептуры формовочных растворов и технологические приемы изготовления, но и физико-химическое модифицирование самого полимерного сырья.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дубяга, В. П. Полимерные мембраны / В. П. Дубяга, Л. П. Перепечкин, Е. Е. Каталевский. – М.: Химия, 1981. – 232 с.
2. Потехина, Л. Н. Реологические, оптические и структурные свойства растворов диацетатов целлюлозы для формирования полупроницаемых мембран / Л. Н. Потехина, В. М. Седелкин, А. Н. Суркова, О. В. Пачина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 170–173.
3. Шиповская, А. Б. Реологические свойства и оптическая активность модифицированного ацетата целлюлозы / А. Б. Шиповская, Г. Н. Тимофеева // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. 45Б, № 1. – С. 101–105.

4. Большая медицинская энциклопедия / А. Глобус [и др.]. – М.: АСТ, 2006. – С. 127.

5. Reichardt, Ch. Solvents and solvent effects in organic chemistry / Ch. Reichardt. – Weinheim: VCH, 1988. – 764 p.

Antonina Surkova, Valentine Sedelkin, Larisa Potekhina, Olga Chirkova

KINETICS OF PHYSICAL-CHEMICAL MODIFICATION CELLULOSE DIACETATE VAPOR OF WATER-ORGANIC MIXTURES

Engels Technological Institute (Branch), Saratov State Technical University of Gagarin YA

Abstract. We have studied the processes of modification of the cellulose diacetate vapor of water-organic mixtures. To prepare the mixes were used distilled water and solvents: dimethyl sulfoxide (DMSO) and dimethylacetamide (DMAA). We have got experimental data about rates and constants of swelling CDA in the vapor of modifying mixture and analysis of the kinetics at all stages of processes.

Keywords: a vapor of water-organic mixtures, the modification of cellulose diacetate, speed and constant swelling of the polymer.

УДК 678.763.2:678.762.2:678.742.2:546.268.2

Т. В. Хохлова, Ю. Д. Цветаева, О. О. Тужиков, О. И. Тужиков, В. Ф. Желтобрюхов

МОДИФИКАЦИЯ РЕЗИН ПЕРОКСИФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: cand@vstu.ru

Проведены исследования поверхностной модификации образцов матриц измельченных вулканизатов вторичных резин пероксифосфорной кислотой, полученной взаимодействием пероксида водорода с полифосфорной кислотой. Показана возможность получения функциональных фосфорсодержащих материалов путем взаимодействия матриц полимера с оксидом фосфора (P_2O_5) и с полифосфорной кислотой в присутствии параформа. Определена сорбционная эффективность полученных продуктов к анилину из его водных растворов.

Ключевые слова: модификация полимеров, пероксифосфорная кислота, реакция Принса, сорбция, анилин.

Одним из эффективных способов фосфорирования непредельных соединений является их взаимодействие с пероксифосфорной кислотой [1]. Эта реакция была использована для модификации резиновой крошки (РК) с целью придания ей катионообменных свойств. Возможность придания ионообменных свойств измельченным вулканизатам описана ранее [2, 3, 4].

Пероксифосфорную кислоту получали из фосфорного ангидрида и пероксида водорода [5]. Использование фосфорного ангидрида связано с определенными трудностями вследствие его высокой гигроскопичности и склонности к слипанию, комкованию. Исследованием предусматривалось изучение возможности замены фосфорного ангидрида на полифосфорные кислоты при получении пероксифосфорной кислоты.

Полифосфорные кислоты в зависимости от содержания в них P_4O_{10} имеют различный состав (рис. 1) и представляют собой жидкости различной вязкости или кристаллические вещества. Для синтеза пероксифосфорной кислоты использовались полифосфорные кислоты с концентрацией P_4O_{10} в них от 80 до 93 %.

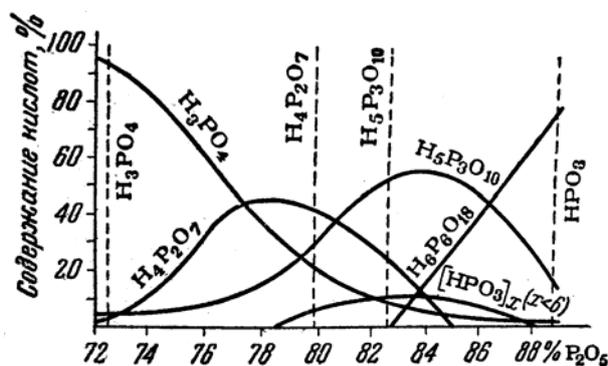


Рис. 1. Состав крепких фосфорных кислот [6]

Пероксифосфорные кислоты с различным содержанием P_4O_{10} получали концентрированием ортофосфорной кислоты в микроволновой печи и дальнейшей реакцией с пероксидом водорода. Как и в случае с оксидом фосфора, реакция полифосфорных кислот с пероксидом водорода экзотермическая, поэтому 30 %-ный пероксид водорода медленно добавляли к полифосфорной кислоте, поддерживая температуру в диапазоне 5–10 °С при различных соотношениях полифосфорной кислоты и пероксида водорода.

Таблица 1

Условия фосфорилирования резиновой крошки полифосфорной кислотой и свойства продукта

№ п/п	Количество реагентов			Содержание оксида фосфора в полифосфорной кислоте, %	Время реакции, час	Содержание фосфора, %	Кислотное число РК, мгNaOH/г
	Полифосфорная кислота, г	Пероксид водорода					
		г	моль				
1	4,0	1,78	0,0523	93,0	5	3,20	82,6
2	4,0	1,66	0,0490	87,4	5	2,82	72,8
3	4,0	1,63	0,0480	84,0	4,5	2,71	69,9
4	4,0	1,59	0,0469	82,6	4,5	2,18	56,3
5	4,0	1,53	0,0450	80,0	4,5	1,41	36,4
6	8,0	3,40	0,1	88,9	4,5	3,30	85,1
7	8,0	1,70	0,050	88,9	5,0	3,8	98,0
8	4,0	1,70	0,050	88,9	3,5	3,14	81,0
9	8,0*	3,4	0,100	100	2,5	3,72	96

Примечания: масса резиновой крошки в опытах – 2,5 г; температура – 25 °С;

* – в опыте использовался P₄O₁₀

Таблица 2

Фосфорилирование резиновой крошки фосфорным ангидридом и полифосфорными кислотами в присутствии параформа

№ пп	Количество реагентов						Температура, °С	Время реакции, час	Содержание фосфора, %	Кислотное число продукта, мгNaOH/г
	Резиновая крошка, г	Параформ		Фосфорный ангидрид		Полифосфорная кислота, г				
		г	моль	г	моль					
1	5,0	0,28	0,0093	1,32	0,0093	–	62	5	1,8	46
2	10,0	0,14	0,0047	0,66	0,0047	–	62	5	0,58	15
3	10,0	0,14	0,0047	0,66	0,0047	–	40	2	0,73	19
							62	2		
							80	1,5		
4	10,0	0,56	0,0186	2,64	0,0186	–	40	2	2,72	70
							62	2		
							80	1,5		
5	10,0	0,14	0,0047	–	–	0,827 (80% P ₄ O ₁₀)	40	2	0,81	21
							62	2		
							80	1,5		
6	10,0	0,56	0,0186	–	–	3,14 (84% P ₄ O ₁₀)	40	2	3,1	80
							62	2		
							80	1,5		

По литературным данным [1, 5], для получения пероксифосфорной кислоты берется двухкратный избыток оксида фосфора относительно теоретически необходимого для реакции с пероксидом водорода. Проводилось взаимодействие с дозировкой как расчетного эквивалентного соотношения реагентов, так и с двухкратным избытком полифосфорной кислоты.

Резиновая крошка, полученная дроблением амортизованных покрышек, изготовленная на

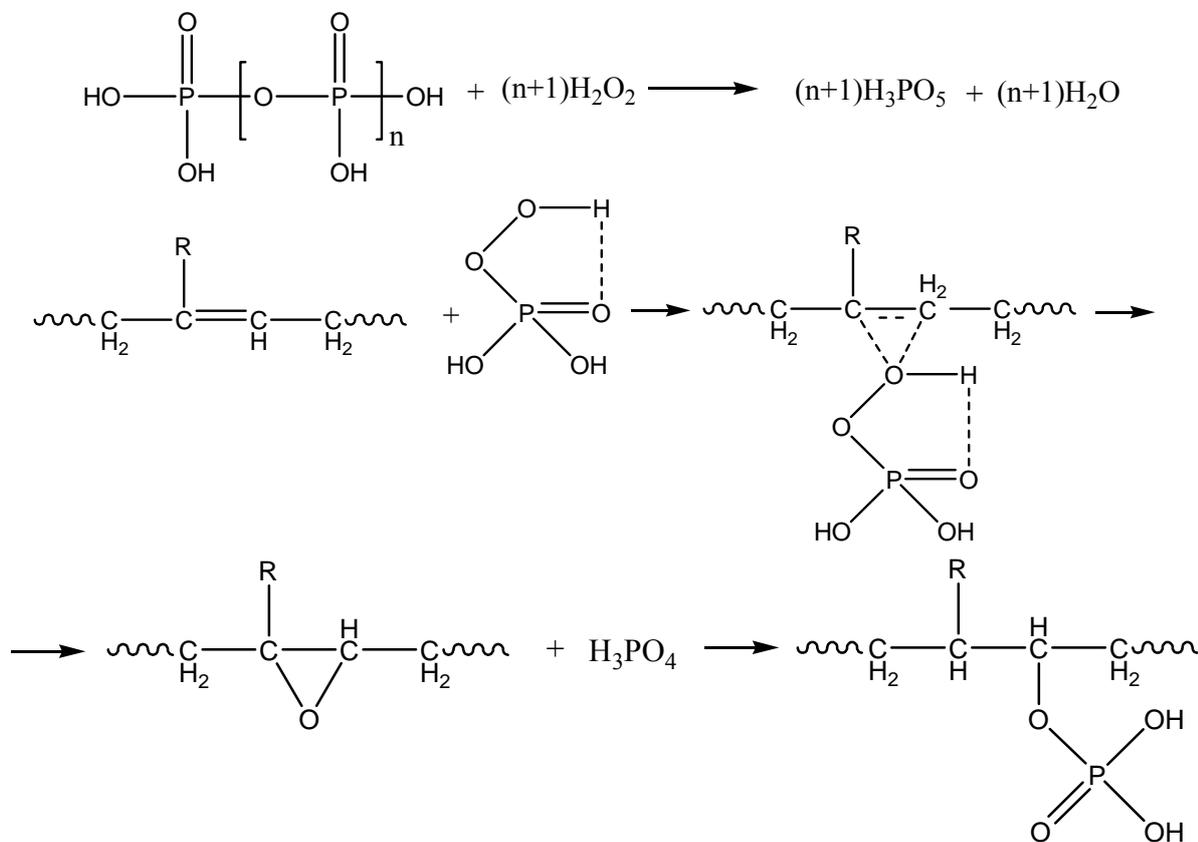
ОАО «ВШРЗ», подвергалась фракционированию. Выделены фракции с размером частиц >1,6; 1,0–1,6; 0,63–1,0; 0,2–0,63; 0,125–0,2; < 0,125 мм. В исследованиях использовалась фракция с размером частиц 0,63–1,0 мм как наиболее представительная.

Крошку медленно добавляли к пероксифосфорной кислоте со скоростью, при которой температура реакционной массы не превышала 30 °С. Общее время реакции при температуре

20–25 °С составляло 4,5–5 часов. Модифицированную крошку отделяли фильтрацией, промывали водой и сушили в вакууме. Протекание фосфорилирования контролировали по изменению количества активного кислорода в модифицирующем растворе и содержанию в крошке фосфора. Как видно из табл. 1, содержание фосфора в резиновой крошке составляло 1,4–3,8 %, что указывает на возможность замены твердого оксида фосфора (V) при получении пероксифосфорной кислоты на полифосфорные кислоты. Необходимо отметить, что использование избытка полифосфорной кислоты относительно расчетного в реакции с пероксидом водорода не требуется, так как содержание фосфора при этом возрастает только на 0,5 %.

Снижение концентрации ангидрида P₄O₁₀ в приготовленной полифосфорной кислоте приводит к уменьшению содержания фосфатных групп на поверхности модифицированной крошки с 11,9 до 4,4 %. Оптимальным вариантом является использования полифосфорной кислоты с концентрацией P₂O₅ в ней 88–89 %, так как при этом достигается достаточно высокая конверсия двойных связей, а сравнительно низкая вязкость используемых полифосфорных кислот удобна для дозирования.

В соответствии с литературными данными [1], сущность взаимодействия диеновых фрагментов каучуков, входящих в полимерную матрицу резины, с пероксифосфорной кислотой можно представить схемой:



где R= H, - CH₃.

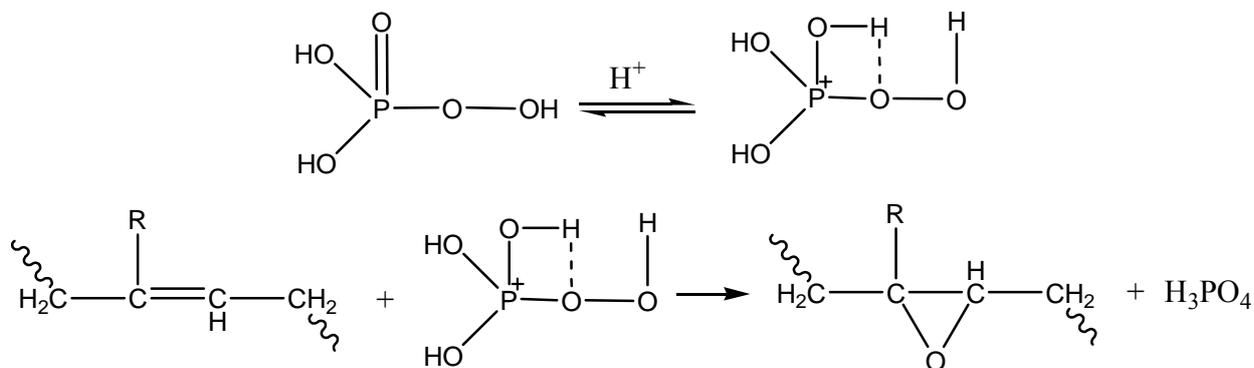
Реакция протекает в две стадии: на первой стадии происходит эпексидирование олефина, а затем – раскрытие окисного кольца фосфорной кислотой с образованием замещенного эфира фосфорной кислоты.

Эпексидирование протекает по уравнению реакции второго порядка: первому по олефину и надкислоте. Важное значение имеет внутримолекулярная водородная связь в надкислоте, обеспечивающая ее активацию.

Степень активации в результате образования внутримолекулярной водородной связи имеет близкое значение для пероксифосфорной и надкусусной кислот [1], что определяет близкие по величине значения констант скоростей эпексидирования этими реагентами. Проведение реакции в среде растворителей, отличающихся полярностью, показало значительное влияние этого параметра на скорость эпексидирования. Чем выше полярность растворителя,

тем больше он склонен к образованию межмолекулярной водородной связи, тем скорость эпексидирования и выход продукта окисления ниже. Этот факт показывает, что при использовании полярного растворителя за счет образования межмолекулярной водородной связи между H_3PO_5 и растворителем снижается элек-

трофильность кислоты и, как следствие, скорость электрофильного взаимодействия пероксида и олефина. На скорость реакции оказывает каталитическое влияние сильной кислоты, например, серной. Сущность катализа сильными кислотами может быть представлена схемой:



Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что полифосфорные кислоты могут быть использованы для получения пероксифосфорной кислоты с целью фосфорилирования резиновой крошки. Предпочтительное содержание P_4O_{10} в них 88–89 %.

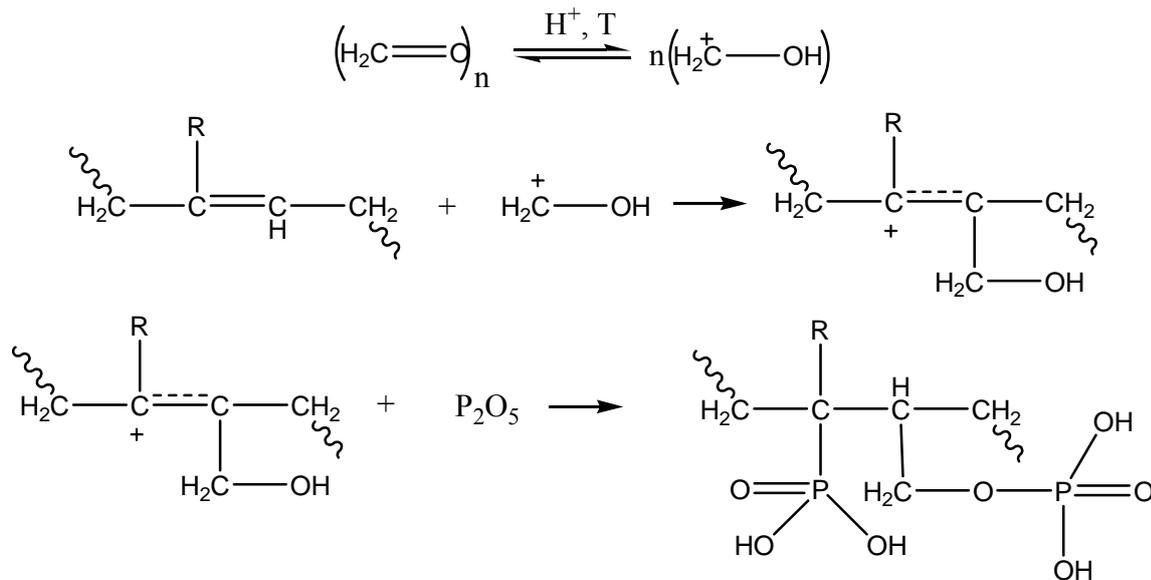
С учетом высоких скоростей фосфорилирования резиновой крошки пероксифосфорной кислотой применение пероксидных соединений требует соблюдения специальных мер безопасности обращения с пероксидами. В связи с этим был рассмотрен альтернативный вариант фосфорилирования резиновой крошки, исключая использование пероксидов, основанный на реакции Принса [7, 8] и заключающийся в обработке резиновой крошки ангидридом фосфорной кислоты или полифосфорными кислотами с участием в реакции параформа. Реакцию проводили в среде хлороформа при эквимольных соотношениях параформа и фосфорсодержащего соединения. Бромное число используемой крошки составляло 30 г Br_2 на 100 г резиновой крошки.

Теоретически, с учетом этого значения бромного числа, к 10 г резиновой крошки максимально может присоединиться по двойным связям 0,0186 моль параформа и 0,0186 моль фосфорного ангидрида. В первом опыте (табл. 2) реакцию проводили при температуре 62 °С, од-

нако при этом наблюдалась частичная возгонка параформа, а степень конверсии двойных связей составила 25 %. Уменьшение дозировки модифицирующих агентов в четыре раза и проведение процесса при кипении хлороформа привело к снижению количества введенного фосфора до 0,58 %, и по-прежнему наблюдалась возгонка параформа.

Для предотвращения возгонки параформа были поставлены опыты, в которых температуру реакции модификации повышали постепенно: 2 часа при 40 °С, 2 часа при 62 °С, и 1,5 часа при 80 °С. После прогрева реакционной массы при температуре 62 °С хлороформ из реакционной массы удаляли в вакууме, а затем выдерживали заданное время при температуре 80 °С. По окончании выдержки крошку промывали водой и сушили в вакууме при температуре 40 °С. Максимальное количество фосфора, которое удалось ввести на поверхность резиновой крошки, составило 3,1 %. При этих условиях не было возгонки параформа, конверсия двойных связей достигала 43 % от теоретически возможной. Кислотное число образцов, полученных в различных условиях, изменялось с 15 до 70 мгNaOH/г.

В соответствии с механизмом реакции Принса [8] можно полагать, что реакция протекает по схеме:



Образцы фосфорилированной крошки с различным содержанием фосфора были использованы для извлечения анилина из сточных вод. Значение полной статистической обменной

емкости (ПСОЕ) модифицированной крошки и сорбционной емкости по анилину приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сопоставление сорбционных свойств фосфорилированной резиновой крошки и промышленного катионита КБ-4

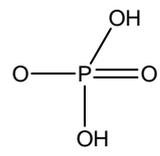
Наименование сорбента	Функц. группы	Содержание фосфора	ПСОЕ по 0,1 NaOH,	Сорбционная емкость по анилину	
			мг-экв/г	Мг-экв/г	%
1. Фосфорилированная резиновая крошка		0,8	0,52	0,55	5,1
		1,8	1,18	1,14	10,6
		2,7	1,77	1,71	15,9
		3,2	2,1	2,08	18,9
		3,8	2,49	2,49	22,4
2. Катионит КБ-4	-COOH	—	6,8	2,4	22,3

Таблица 4

Зависимость количества анилина, сорбированного модифицированной резиновой крошкой массой 1 г (содержание фосфора 3,8 %) от его равновесной концентрации в растворе

№ опыта	Количество анилина в 50 мл исходного раствора, ммоль	Количество анилина в фильтрате после сорбции		Количество сорбированного анилина 1 г резиновой крошки $\frac{a-F}{m}$
		Равновесная концентрация m, ммоль/л	В 50 мл фильтрата, ммоль (F)	
1	0,50	0,98	0,049	0,431
2	0,98	1,15	0,058	0,923
3	1,92	1,23	0,062	1,859
4	2,57	5,6	0,280	2,290
5	3,4	19,96	0,0998	2,4
6	3,9	30,0	1,50	2,4

В табл. 4 показана сорбционная активность модифицированной крошки от концентрации анилина в растворе.

На основании полученных данных построена изотерма сорбции анилина крошкой, содержащей 3,8 % фосфора (рис. 2).

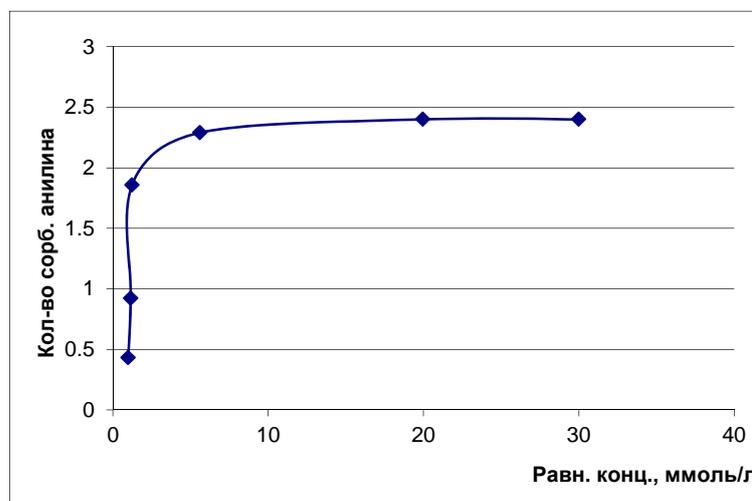


Рис. 2. Изотерма сорбции анилина резиновой крошкой, модифицированной по реакции Принса

Характер полученной зависимости свидетельствует о преимущественном протекании хемосорбции, а не сорбции.

Таким образом, показана возможность использования полифосфорной кислоты взамен ангидрида фосфорной кислоты для модификации РК с целью получения функциональных групп на поверхности и придания повышенных сорбционных свойств полученным продуктам.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ogata, Y. Oxidation of trans-stilbene with Peroxymonophosphoric Acid / Y. Ogata, K. Tomirava, T. Jkeda // J. Org.Chem. – 1979. – Vol. 44, № 14. – P. 2362–2364.
2. Тужиков, О. О. Модификация измельченных вулканизатов фосфорсодержащими соединениями / О. О. Тужиков, С. С. Аль Диабатт, Т. В. Хохлова, О. И. Тужиков, В. Ф. Желтобрюхов // Каучук и резина. – 2005. – № 5. – С. 42.
3. Пат.2220107 РФ, МПК 7 С 02 F 1/42, 1/28 Способ извлечения ионов металлов из растворов / А. Ю. Самой-

ленко, О. И. Тужиков, О. О. Тужиков, Т. В. Хохлова; ВолгГТУ. – 2003.

4. Тужиков, О. И. Химическая модификация измельченной резины с целью расширения направлений использования / О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова, О. О. Тужиков, С. Аль Диабатт, Г. Р. Гаджиев, А. Ю. Самойленко // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция В. Материалы и нанотехнологии: тез. докл., г. Казань, 21–26 сентября 2003 г. / Академия наук Республики Татарстан и др. – Казань, 2003. – С. 419.

5. Хохлова, Т. В. Фосфорилирование вулканизатов непредельных каучуков пероксифосфорной кислотой / Т. В. Хохлова, О. И. Тужиков, Г. Р. Гаджиев, О. О. Тужиков, Л. Г. Лазебная // Полимерные материалы пониженной горючести: тез. докл. V Междунар. конф., г. Волгоград, 1–2 октября 2003 г. / ВолгГТУ и др. – Волгоград, 2003. – С. 61–62.

6. Некрасов, Б. В. Основы общей химии / Б. В. Некрасов. – М.: Химия, 1973. – Т. 1. – 600 с.

7. Волынский, Н. П. Циклоолефины в реакции Принса / Н. П. Волынский. – М.: Химия, 1975. – 122 с.

8. Исагуляни, В. И. Конденсация ненасыщенных соединений с формальдегидом / В. И. Исагуляни // Успехи химии. – 1967. – Т. 97. – № 1. – С. 35–58.

T. V. Khokhlova, Yu. D. Tsvetayeva, O. O. Tuzhikov, O. I. Tuzhikov, V. F. Zheltobryukhov
MODIFICATION OF CRUMB RUBBER BY INTERACTION PEROXYPHOSPHORIC ACID AND PRINS REACTION

Volgograd State Technical University

Abstract. Investigations of the surface modification of samples of crushed matrixes of secondary vulcanized rubber by reaction of peroxyphosphoric acid was carried out. The possibility of producing functional materials by the reactions of matrix polymer with phosphorus oxide (P_2O_5) or with polyphosphoric acid in the presence of paraform was shown.

Sorption activity by obtained products to aniline from its aqueous solutions was determined.

Keywords: modification of polymers, peroxyphosphoric acid, polyphosphoric acid, Prins reaction, sorption, aniline.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аввакумов В. Е. 53
 Авилова В. С. 97
 Азаров Д. В. 99, 102
 Алейникова Т. П. 106
 Арисова В. Н. 130
 Бакшаева А. А. 47
 Барковская О. А. 130
 Бахтина Г. Д. 109
 Бессей Иту Бессей 91
 Брунилин Р. В. 47
 Брюзгин Е. В. 112
 Буравов Б. А. 63
 Бутковская Л. А. 50
 Бутов Г. М. 21
 Вершинина Ю. С. 112, 140
 Во Тхи Нгок Куен 57
 Гаджиев Р. Б. 63
 Ганицев М. П. 102
 Гермашев И. В. 59
 Гоник И. Л. 63
 Даниленко Т. И. 130
 Дербишер В. Е. 59
 Дербишер Е. В. 59
 Дронова В. М. 130
 Дрябина С. С. 124
 Желтобрюхов В. Ф. 63, 130, 153
 Зауэр Е. А. 66
 Заярный В. П. 53
 Зотов Ю. Л. 95
 Ионова М. А. 119
 Каблов В. Ф. 145
 Кочнов А. Б. 109
 Красильникова К. Ф. 95
 Кудашев С. В. 130
 Лысых Б. А. 21
 Малышева Ж. Н. 140
 Мамутова Н. Н. 42
 Марышев А. Ю. 99
 Марышева М. А. 99
 Махаева Т. А. 47
 Медведев В. П. 102
 Мирошниченко А. В. 53, 57
 Михайлюк А. Е. 145
 Молдавская Е. Д. 97
 Молдавский Д. Д. 53
 Москвичев С. М. 63
 Мохов В. М. 21, 71, 74, 76, 79, 84, 91
 Небыков Д. Н. 84
 Навроцкий А. В. 112, 124
 Нгуен Т. Т. 76
 Новаков И. А. 5, 42, 47, 109, 112, 124, 140, 145
 Орлинсон Б. С. 42, 47
 Патракеев Д. С. 59
 Перов И. Д. 95
 Петросян Э. В. 57
 Петрюк И. П. 145
 Попов Ю. В. 71, 74, 76, 79, 84, 91, 95
 Потаёнка Е. А. 42
 Потехина Л. Н. 149
 Радченко Ф. С. 5
 Рахимов А. И. 50, 53, 57, 97, 99, 102
 Рахимова Н.А. 97, 99
 Рыжова А. Ю. 140
 Савельев Е. Н. 42
 Сафронова О. Ю. 79
 Сахарова Н. А. 145
 Седелкин В. М. 149
 Сорокина Е. В. 47
 Суркова А. Н. 149
 Табаев Б. В. 130
 Танкабекян Н. А. 71, 74, 79
 Тужиков О. И. 153
 Тужиков О. О. 63, 153
 Урманцев У. Р. 130
 Устинова К. С. 109
 Фотина К. М. 124
 Хардина И. А. 106
 Хо Нгуен Хиеу Там 112
 Хоперскова Л. В. 53
 Хохлова Т. В. 153
 Цветаева Ю. Д. 153
 Чан Буй Фук 84
 Чиркова О. А. 149
 Чухланов В. Ю. 119
 Шевченко К. Р. 130
 Шулевич Ю. В. 112
 Юрин В. П. 95

Научное издание

ИЗВЕСТИЯ
Волгоградского государственного технического университета
№ 4 (107), 2013 г.

С е р и я «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ»
(Выпуск 10)

Межвузовский сборник научных статей

Редактор *Е. В. Кравцова*
Компьютерная верстка *Е. В. Макаровой*

Темплан 2013 г. (научные издания). Поз. № 56н.
Подписано в печать 14.05.2013. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 18,60. Уч.-изд. л. 19,71.
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.

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

УДК 541, 546.623, 521.3

*И. А. Новаков, Ф. С. Радченко***НАНОРАЗМЕРНЫЕ АЛЮМОКСАНОВЫЕ ЧАСТИЦЫ – ПРЕКУРСОРЫ
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: radchenko@vstu.ru

Рассмотрены механизмы гидролиза солей алюминия с образованием полиядерных комплексов. Проанализирована структура возникающих кластеров и образующихся из них наноразмерных алюмоксановых частиц, которые используют в качестве исходных веществ для получения органо-неорганических композиций с водорастворимыми полимерами.

Ключевые слова: полигидрохлорид алюминия, алюмоксановые частицы, органо-неорганические полимерные комплексы.

Введение

Создание нанокомпозитных материалов является одним из главных направлений развития современных технологий. Сюда относятся как чисто неорганические продукты, так и гибридные материалы, проявляющие специфические оптические, физико-механические, электрические и другие свойства [1–14]. В данном случае под гибридными материалами понимаются композиции, в которых непрерывной фазой является полимер или его раствор, а дискретной фазой – неорганические частицы, причем взаимодействие между ними происходит часто за счет нековалентных связей [15–18]. Известно достаточно большое число неорганических наночастиц, удовлетворяющих этому условию – нульвалентные металлы, сульфиды металлов, коллоидный кремнезем, оксиды и гидроксокомплексы металлов или полупроводников.

Существуют различные методы получения наночастиц, среди которых перспективным является золь-гель метод синтеза [4, 10, 17–19], используемый, в частности, для получения наночастиц оксида алюминия [20–21] и алюмоксановых частиц [22–25].

Термин «алюмоксаны» обязан своим происхождением изучению процессов гидролиза алюминийорганических соединений [26–28] и обозначает структуры, содержащие оксо-группу, связанную с двумя атомами алюминия – $[>Al-O-Al<]_n$. В современной литературе к алю-

моксанам относят супрамолекулярные трехмерные кластеры с указанным структурным элементом [29–32]. В качестве алюмоксановых частиц выступают возникающие в процессе гидролиза неорганических солей алюминия аквагидрохсокомплексы алюминия, образующие в результате поликонденсации в водной среде, так называемые первичные частицы неустановленного состава. Дальнейшая поликонденсация этих кластеров может неограниченно проходить в определенных условиях с образованием одномерных, плоскостных и объемных форм [33–37]. Очевидно, что точное знание процессов образования таких прекурсоров, их структуры и закономерностей превращения их в наночастицы имеет важнейшее значение для конкретных практических применений в области нанотехнологий.

Следует отметить, что в связи со сложностью поведения солей алюминия в водных растворах, связанной с амфотерной природой иона алюминия, а также противоречивостью многочисленных экспериментальных данных, несмотря на длительную предысторию этих исследований, долгое время не было общего взгляда на природу и строение продуктов гидролиза иона алюминия и дискутировался вопрос о том, являются ли эти растворы коллоидными [38–42] или истинными [43–45]. Эта проблема связана с самой системой (ион алюминия – вода), осложненной кислотно-основным равновесием, поло-

жение которого зависит от многих факторов: величины pH и температуры раствора, концентрации и исходной формы алюминия, активности присутствующих анионов и прочего. Проблема усугубляется тем, что в условиях равновесных процессов при удалении из системы одного из продуктов гидролиза гидролитическое равновесие смещается в сторону его образования.

Положительным моментом такого отсутствия единого взгляда на гидролитические процессы, протекающие в водных растворах солей алюминия, является продолжающиеся интенсивные исследования строения продуктов гидролиза и их физико-химических свойств [46–54]. При этом используются все более совершенные методы исследований: электронная микроскопия высокого разрешения [53], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [55–56], синхротронное малоугловое рентгеновское рассеяние [36], методы резисторной томографии и следовой эмиссии позитронных частиц [57] и др. Несмотря на актуальность проблемы, работ, обобщающих экспериментальный материал в этой области, практически нет. Существующий наиболее подробный обзор [58] охватывает раннюю литературу до 1982 г. и связан в основном с проблемами очистки воды.

В связи с этим целью данного обзора является анализ опубликованных работ, посвященных изучению структуры кластерных форм солей алюминия, и определение общих принципов получения неорганических частиц алюмоксановой структуры, которые могут быть использованы для создания органо-неорганических гибридных полимерных материалов.

Кластерные формы гидроксоалюминия и алюмоксановые частицы

Вопрос о формах полигидроксокатионов алюминия в водных растворах и структуре коллоидных частиц, возникающих на их основе в золях, является далеко не академическим. Не говоря уже о большом влиянии форм и зарядов продуктов гидролиза основных солей алюминия на процессы коагуляции и флокуляции при очистке воды, природа этих частиц влияет на характер и прочность связей в золь-гель системах, используемых в качестве прекурсоров в производстве керамических мембран [19, 21], алюмооксидных катализаторов [35, 59, 60], огнеупорных волокон, покрытий, абразивных материалов и пр. [17, 61–64]. Такие золь-гель системы получают обычно при самопроизвольной полимеризации гидратирован-

ных катионов Al^{3+} в водном растворе при определенных условиях [34, 65] либо при гидролизе алкоксидов алюминия [31, 32, 66]. Точное знание природы и форм ПКК позволяет контролировать химический состав и микроструктуру золь и материалов на их основе. Значение этих исследований возрастает в современный период в связи с созданием новых гибридных материалов с использованием монодисперсных неорганических коллоидных систем [17, 67–71].

Анализ литературных источников показывает, что в большинстве работ подчеркивается образование различных гидратированных полимерных форм алюминия в ходе гидролиза солей алюминия. Еще в начале 1950-х годов было постулировано [72], что главными продуктами гидролиза иона алюминия является бесконечная серия полиядерных комплексов общей формулы $Al[(OH)_3Al]_n^{3+}$. Однако последующий перерасчет тех же данных привел к выводу, что основным продуктом гидролиза мог являться единственный комплекс $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ или бесконечная серия комплексов с формулой $Al[(OH)_5Al_2]_n^{3+}$ [73]. В более поздней обзорной работе [74] авторы, принимая во внимание предыдущие исследования, предложили другие формулы продуктов гидролиза: $Al_{13}(OH)_3^{7+}$; $Al(OH)_2^{4+}$, $Al_{2+n}(OH)_{3n}Cl_6$. В работе [75] впервые был использован метод светорассеяния для определения числа атомов алюминия в агрегатах, присутствующих в золях. При этом было установлено, что с ростом основности соли Al^{3+} возрастает размер агрегатов. Метод динамического рассеяния света вообще оказался весьма информативным и доказательным для обнаружения кластерных форм Al^{3+} в растворах. Так, в работе [76] авторы, признавая, что размер частиц в рассеивающей системе меньше длины волны света и классическая теория Релея-Ганса-Дебая в данном случае неприменима, впервые, по крайней мере, для данной дисперсной системы, использовали инкремент показателя преломления растворителя и дисперсии для построения автокорреляционных кривых и исследовали влияние различных параметров (концентрации Al^{3+} , NaOH, их соотношения) на интенсивность рассеяния света при щелочном гидролизе алюминия. Автокорреляционные функции флуктуации интенсивности рассеянного света (рис. 1) фиксировались через определенный индукционный период после смешения реагентов. Исследования показали, что основным параметром, контролирующим приро-

ду и поведение форм Al^{3+} в растворе, является концентрация NaOH.

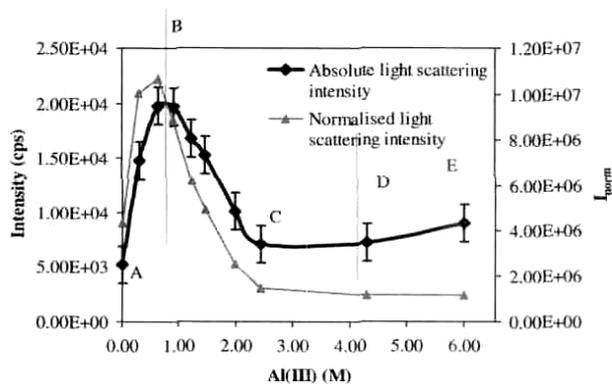


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеянного света дисперсной системы от соотношения $Al^{3+}/NaOH$ (моль) [76]

При этом существует три области: А–В, в которой наблюдается рост концентрации больших частиц – продуктов поликонденсации комплексных ионов алюминия, аналогичных иону Кеггина. Далее же при повышении концентрации (2,5–7,0 М) NaOH происходит переход от больших и плотных структурных агрегатов к димерным и мономерным формам $[Al(OH)_4]^-$ (область В–С и С–Д) в соответствии со схемой представленной на рис. 2.

В этот временной период (1950–60-е годы) существовала несколько иная точка зрения на продукты гидролиза солей алюминия [77–79].

Методом разделения продуктов гидролиза в водно-спиртовой среде были получены отдельные фракции основных хлоридов алюминия раз-

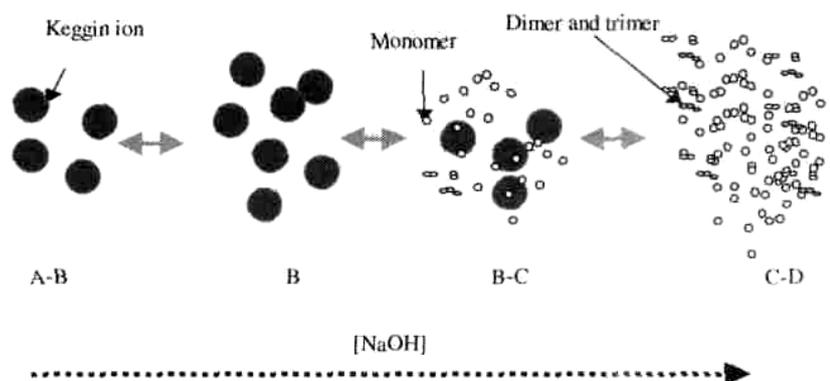


Рис. 2. Схема трансформации структур комплексных ионов алюминия в процессе гидролиза Al^{3+} [76]

личного состава и показано, что низкоосновные соли являются только промежуточными продуктами гидролиза хлорида алюминия, конечным же продуктом является растворимая соль состава $Al_2(OH)_5Cl$ в полимерной форме. Причем, с увеличением степени полимеризации, то есть по мере замены в поликомплексах аквагрупп на гидроксигруппы, происходит снижение растворимости полимера и переход раствора в коллоидное состояние. В качестве доказательства полимерного строения продукта гидролиза авторы предложили повышенное значение характеристической вязкости растворов (вязкость при бесконечном разбавлении), свойственное для растворов полимеров, и наличие трех физических состояний при повышении температуры, присущих некоторым высокомолекулярным соединениям. Любопытно определенное совпадение этих представлений с более ранними данными работы других авторов [80], которые при титровании пентагидроксохлорида алюминия сульфат-ионом обнаружили сильное замедление этой типично ионной реакции

и связали его с полимерным состоянием соли. Кроме того, при растворении избытка металлического алюминия в хлороводородной кислоте, раствор стремится к составу 5/6 основного хлорида, а при превышении этого соотношения раствор из истинного переходит в коллоидный.

При всем большом количестве работ в этот период, посвященных изучению структур ПГК в золях, только для Al_{13} был надежно установлен состав – $[Al_{13}O_4(OH)_{24+x}(H_2O)_{12-x}]^{(7-x)+}$ [65, 76, 81–85]. Для других же форм было доказано только их существование.

Детальное исследование процесса гидролиза хлорида алюминия в присутствии NaOH было проведено методом ^{27}Al ЯМР «in situ» [33]. Проведя подробный сравнительный анализ полученных экспериментальных данных ЯМР, экспериментальных и расчетных данных (коэффициентов активностей) потенциометрического титрования всех возможных форм Al^{3+} , описанных в предыдущих исследованиях [75, 86–88 и др.], авторы пришли к заключению, что представления о двухмерном росте поликатио-

нов за счет присоединения ионов Al^{3+} в октаэдральной координации не согласовываются с полученными собственными результатами и предложили трехмерную структуру растущего кластера, в котором октаэдральные атомы алюминия симметрично окружают тетраэдральный центральный атом алюминия. Была предложена также формула элементарного звена полимера – $Al^{IV}O_4Al^{VI}_{12}(OH)_{28}^{3+}$. Структура такого типа всегда вызывала особый интерес, была предложена еще в 1962 году для кристаллической формы Al_{13} [81] и изображалась в виде изомера «кластера Кеггина» [86, 89, 90] (рис. 3).

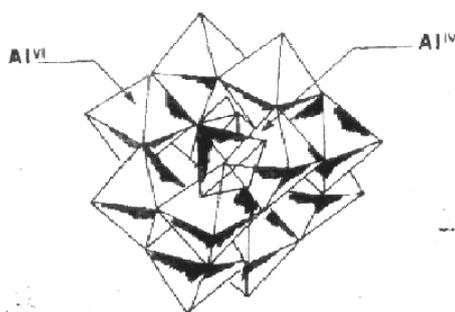


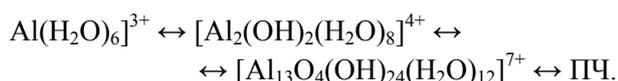
Рис. 3. Структура «кластера Кеггина»

Входящие в ее состав октамер $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ был описан также на основании коагуляционных данных [91, 92], однако прямых доказательств его существования не было получено. Этой задаче была посвящена работа [34], в которой механизм превращения Al_{13} в гидроксид алюминия исследовали одновременно тремя методами: ИК-спектроскопией, малоугловым рентгеновским рассеянием и твердофазным ЯМР высокого разрешения. Было установлено, что только два параметра гидролиза играют основную роль в процессе образования твердой фазы – время старения и отношение OH/Al^{3+} . На основе анализа кривых рассеяния в различных условиях эксперимента оценивались четыре параметра: радиус инерции частиц R_g , объем частиц V , удельная поверхность σ , и длина хорды l , характеризующая поперечный размер частиц. Основной вывод из экспериментальных данных состоит в том, что не существует единственного решения данной системы. При $r = 2$ и малом времени старения раствора система содержит до 90 % алюминия в виде Al_{13} – полимера, который представлен в виде гомогенных икосаэдрических структур с радиусом инерции 12,6 Å и удельной поверхностью 2380 м²/см³. Сольватные слои имеют существенную толщину и обеспечивают независимое состояние час-

тиц. При $r = 2,5$ возникающая мутность раствора указывает на присутствие больших рассеивающих частиц, в то же время малая мощность рассеяния свидетельствует о небольшой разнице в электронной плотности рассеивающих частиц и молекул растворителя. Частицы в этом состоянии гетерогенны из-за набухания в растворителе, сильно различаются по размерам и представляют собой агломераты цилиндрической формы с диаметром 30 Å, протяженностью 310 Å и удельной поверхностью 2000 м²/см³. Механизм агрегации частиц резко изменяется на границе отношений 2,5 к 3. В этом интервале усиливается обмен между ионами Si и OH . При переходе OH/Al^{3+} от 2,5 к 2,6 агрегаты сближаются и образуют более плотные структуры с фрактальностью 1,85. Однако процесс протекает очень медленно (~ 240 час), при этом масса частиц не увеличивается, но уменьшается диаметр частиц, что свидетельствует об их уплотнении. Положительный заряд частиц уменьшается вследствие замещения координированных молекул воды на OH -группы. Октаэдральные OH -группы соседних частиц конденсируются в оксо-группы. При $OH/Al^{3+}=2,8$ происходит перегруппировка в общую октаэдрическую симметрию и при $OH/Al^{3+}=3$ образуется дальнедействующий порядок кристаллического байерита. Авторы делают заключение: данный механизм реализуется в твердофазном состоянии, поэтому он не согласуется с ранее предложенным, основанном на идее сборки в растворе плоских гексамеров в октаэдральные слои [84, 86].

Сходные результаты были получены другой группой исследователей в близких по содержанию и методам исследованиях [35, 94–98]. Принимались во внимание факторы, которые могут оказывать значительное влияние на состав: концентрация акваионов металла в исходном растворе и соотношение OH/Al^{3+} в нем; способ добавления гидролизующего агента к растворам Al^{3+} ; возможность комплексообразования металла с донором OH -групп или анионами исходной соли. Было установлено, что при полимеризации акваионов Al^{3+} нитрат- и хлорид-ионы участвуют в формировании частиц золя и образуют два типа связей – прочную и слабую. Слабоудерживаемые анионы находятся в состоянии быстрого обмена со свободными анионами раствора, при этом анион ClO_4^- не взаимодействует с продуктами полимеризации акваионов алюминия, а ионы SO_4^{2-} препят-

ствуют образованию гидрокомплекса Al_{13} и способствуют формированию частиц золя. В растворе присутствует ряд промежуточных полиядерных гидрокомплексов: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ и $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (соответственно Al_1 , Al_2 и Al_{13}). При концентрациях Al^{3+} 0,1–0,4 моль/л в системе находится в основном комплекс Al_{13} , содержащий не более 14–15 атомов алюминия. При большем же содержании Al^{3+} (>0,3 моль/л) в продуктах полимеризации растет доля частиц с большей степенью полимеризации (Al_q), не наблюдаемых в спектре ЯМР. Этот процесс усиливается также при увеличении отношения OH/Al^{3+} . В итоге дальнейший процесс полимеризации приводит к возникновению трехмерной сетки и застудневанию раствора. По мнению авторов, сетка образуется в основном из полимеров Al_q , а Al_1 , Al_2 и Al_{13} находятся в ячейках сетки и практически не взаимодействуют с ней [94, 96]. Причем в таком состоянии они могут существовать длительное время. Позднее данные были подтверждены методом малоуглового рентгеновского рассеивания [97]. Этот метод позволяет провести оценку формы и размеров частиц в растворе, чем исключается искажение результатов измерений, если бы они находились в сухом состоянии. Основные выводы этой работы состоят в том, что строительным элементом для полимерных частиц являются полиядерные комплексы состава Al_{13} и полимеризация протекает по схеме:



Авторы справедливо замечают, что в условиях получения гидроксидов Al^{3+} при взаимодействии соли алюминия с основанием система проходит через ряд состояний с различным значением $[OH^-]/[Al^{3+}]$ и, соответственно, своим распределением комплексов. Тупиковой формой в этом ряду является форма Al_{13} , структура которой в этих условиях не меняется [98]. Следовательно, процесс продолжается в направлении агрегации комплексов Al_{13} . Анализ экспериментальных кривых рассеяния и сопоставление их с теоретическими, рассчитанными для частиц с различной формой, показал, что наилучшее согласие наблюдается для частиц в форме вытянутых эллипсоидов вращения с эксцентриситетом около 2.

Кривые распределения $D_n(R)$ (число частиц – радиус частиц) (рис. 4) сходны для системы

в трех состояниях: раствор – свежий осадок – осадок при старении и имеют одинаковое положение максимума. Положение максимумов на кривых распределения соответствуют размерам Al_{13} . Комплексы Al_{13} имеют сферическую форму и размер 18–20 Å. По мере увеличения отношения OH/Al^{3+} происходит их попарное взаимодействие с образованием удлиненных эллипсоидных частиц. Дальнейшее взаимодействие происходит уже между ними с образованием в растворе коллоидной системы.

Интересно изучение гидролиза не солей, а алкоксидов Al при высоком отношении H_2O/Al и повышенной температуре [99], в ходе которого в продуктах гидролиза наблюдались частицы гидроксида алюминия в форме открытых разряженных фрактальных структур. Методом малоуглового нейтронного рассеяния был установлен размер таких субстанций с диаметром 10–25 Å.

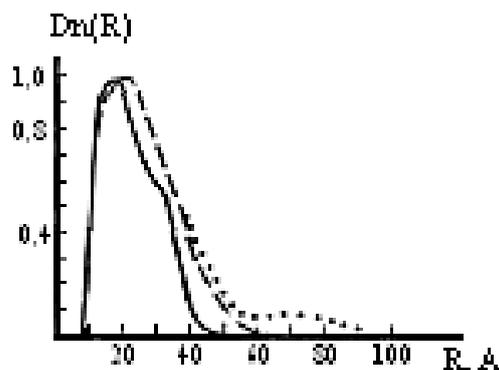


Рис. 4. Кривые распределения $D_n(R)$ частиц в разных состояниях:
1 – раствор; 2 – свежий осадок; 3 – осадок [98]

Содержание кластеров Al_{13} в этих растворах не превышало 70 % от общего содержания Al^{3+} в растворе. Было установлено также, что старение гидролизованного раствора при 90 °C сопровождается образованием неидентифицируемых методом ЯМР кластерных форм перед тем, как золь превращается в гель. Образование неидентифицируемых продуктов на поздних стадиях гидролиза неоднократно отмечалось и другими исследователями. В работе [100] была предпринята попытка выяснения структуры этих форм, для чего авторы вернулись к гидролизу неорганических солей алюминия, позволяющему получать более определенные золи. Для выяснения происходящих процессов были поставлены специальные эксперименты, в ходе которых первоначальные продукты быстрого гидролиза хлорида алюминия при 90 °C обра-

батывались раствором BaCl_2 и осажденные продукты разделялись гель-проникающей хроматографией. Методом ^{27}Al ЯМР фиксировались резонансные полосы 64,5; 70,2 и 75,6 м.д. (ppm), характерные для тетраэдральных и октаэдральных структур алюминия. Резонансная полоса 64,5 м.д. относится к форме Al_{13} , полосы 70,2 м.д. и 75,6 м.д. были отнесены к новым продуктам полимерного строения AlP_1 и AlP_2 , возникающим на поздних стадиях старения раствора. В табл. 1 представлены результаты обсчета резонансных спектров во времени. Сравнение химических сдвигов и интенсивностей в спектрах дают основание авторам сделать общие выводы: две новые полимерные формы AlP_1 и AlP_2 возникают в результате трансформаций Al_{13} , сущность которой состоит в искажении тетраэдральной конфигурации поликатионов Al^{3+} , при этом форма AlP_1 является промежуточной, так что схема этих превращений:

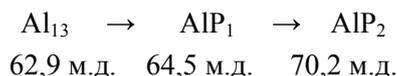
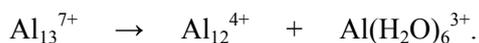


Таблица 1

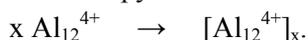
Интенсивности резонансных полос в ЯМР-спектрах разных форм Al^{3+} [100]

Время старения, час	Интенсивность спектров для разных форм Al^{3+} в условных единицах		
	0 м.д. (Al^{3+})	62,9 м.д. (Al_{13})	70,2±64,5 м.д. ($\text{AlP}_1+\text{AlP}_2$)
2	0,8	24	6
6	2,1	26	10
12	3,0	21	15
18	3,7	17	20
24	4,6	13	2
30	4,8	11	26
38	5,2	8	28

Наблюдаемое возникновение и рост интенсивности резонансной полосы для мономерного Al^{3+} (0 м.д.) авторы объясняют распадом Al_{13}^{7+} с образованием ненасыщенного кластера Al_{12}^{4+} по схеме:



Al_{12}^{4+} , идентифицируемая как AlP_1 , который превращается в результате полимеризации в более стабильный и более крупный поликатион AlP_2 :



В итоге на основе анализа спектров выделенных продуктов предложены структурные модели и трансформации форм, исходя из кластера Al_{13} и модели «иона Кеггина», представленные на рис. 5, где изображены формы катионов.

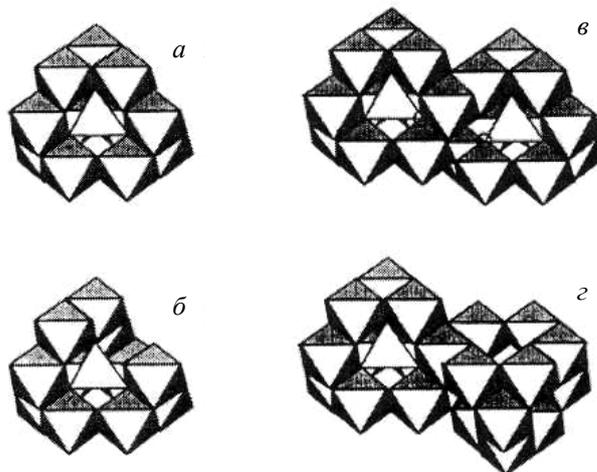
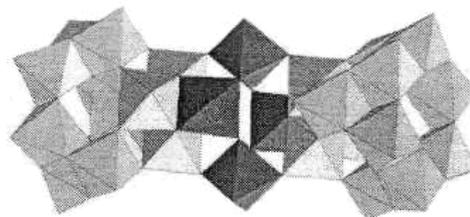


Рис. 5. Структурные модели кластеров: а – Al_{13} ; б – AlP_1 – дефектная структура после потери одного Al – октаэдра; в – AlP_2 – ненасыщенная структура, в которой тетраэдральный Al скоординирован только с 11 октаэдральными Al ; г – AlP_3 – насыщенная структура, в которой тетраэдральный центральный атом Al скоординирован с 12 октаэдральными атомами Al [100]

Схема, поясняющая механизм олигомеризации, предполагает, что на первой стадии при рекомбинации двух дефектных кластеров Al_{13} (рис. 5, б) происходит их димеризация с образованием Al_{24} кластера AlP_2 . Дальнейшая олигомеризация приводит к образованию более высокомолекулярных полиоксисилиминий-катионов, не идентифицируемых в данных условиях и авторы считают, что наблюдаемые превращения золь связаны скорее с их термической обработкой, чем с увеличением отношения OH/Al^{3+} . В более поздней работе этих же авторов [101, 102] на основе известных представлений о каркасных неорганических комплексах и данных рентгеновского дифракционного анализа исходного Al_{13} и его димера AlP_2 подробно анализируется структура кластеров и предлагается новая форма Al_{13} δ -изомера «кластера Кеггина», которая приводит в результате димеризации к каркасной структуре $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}][\text{SO}_4]_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, изображенной на рис. 6.

Рис. 6. Димер δ -изомера «кластера Кеггина»

Что касается полимерного продукта AlP_3 , представленного в этих работах, его состав не

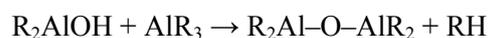
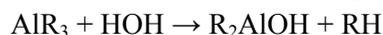
установлен. Однако используя эти схемы превращения и обширные справочные данные [103], в работе [104] предпринята попытка установить взаимозависимость состава и заряда поликатионов (оксогидроксокомплексов) между собой, исходя из предположения, что частицы AlP_3 могут выступать в качестве строительных блоков при образовании кристаллических гидроксидов. В результате анализа данных было установлено, что по мере увеличения числа атомов металла (N) в поликомплексе его заряд (Z) изменяется таким образом, что величина Z/N уменьшается. Такая тенденция взаимосвязи N и Z/N наблюдается и для продуктов гидролиза Al_{13} , причем для Al_{13} обнаружены комплексы с различными зарядами +3, +6 и +7. Авторы пришли к заключению, что, рассматривая взаимосвязь N и Z_{max}/N , можно определить состав поликомплекса, не имеющего заряда. С помощью графической обработки справочных данных и приняв ряд допущений, авторы показали вероятность существования оксогидроксокластера с $N = 24$ и $Z = 0$. Кластер состоит из блоков M_3 , типичных для Al_{13} ; имеет ось симметрии четвертого порядка и размер его должен превышать 1 нм. Поликонденсация подобного кластера может проходить с образованием трехмерных форм. Предложенная идея незаряженного кластера, по мнению авторов, вполне согласуется с представлениями о прекурсорах в известных процессах золь-гель синтеза.

Вышеуказанные исследования проводились на разбавленных системах, в которых основной формой был Кеггин-кластер Al_{13} . В работе [36] было сделано предположение, что в концентрированных алюминатных растворах механизм агрегации может быть другим. Действительно, по данным динамического рассеяния света, интенсивность рассеяния сначала резко возрастала из-за нарастания концентрации образующегося Кеггин-кластера, однако при увеличении концентрации $NaOH$ интенсивность падала до определенного предела и далее оставалась постоянной. По мнению авторов, это связано с распадом Al_{13} и переходом его в форму $Al(OH)_4^-$. Для выяснения этого процесса авторы применили метод синхротронного малоуглового рентгеновского рассеяния с использованием более совершенной модели спектрометра, которая позволяла получать большую интенсивность рассеяния в случае полидисперсных систем, дающих низкую мощность рассеяния. Было установлено, что интенсив-

ность рассеяния при старении растворов с малым отношением $NaOH/Al=1,22$ растет монотонно. Подробно изучив процесс в условиях нарастания концентрации $NaOH$ и времени старения растворов, авторы предложили механизм эволюционного изменения поверхностной структуры частиц гидроксида алюминия. Основным смыслом его состоит в том, что в разбавленных растворах происходит наложение тонких слоев малой плотности из вновь возникающих форм на межфазную поверхность больших плотных частиц. В концентрированных же растворах происходит наращивание больших разреженных частиц с массовой фрактальностью $\sim 2,5$, которые уплотняются в ходе старения раствора. Различие в поведении растворов разной концентрации объясняется, по предположениям авторов, различным вкладом энтропийного и энтальпийного факторов в работу по нуклеации частиц в разбавленном и концентрированном растворе.

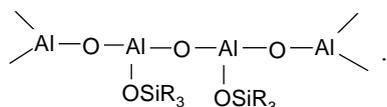
Алюмоксановые частицы, образующиеся при гидролизе алюминийорганических соединений

Как уже отмечалось [66], альтернативным путем к созданию дисперсных систем (золей) – продуктов гидролиза неорганических соединений алюминия является гидролиз алюминийорганических соединений. Интерес к алюминийорганическим соединениям вырос после открытия высокой каталитической активности смесей алкил-производных алюминия (органоланов) с водой [105, 106]. Реакция в такой системе протекала бурно с образованием промежуточных соединений – органоалоксанов, однако выделить и охарактеризовать их не удалось. Предполагалось, что эти промежуточные соединения содержат в своем составе мостики $O-Al-O$ [107, 108], а образование их при гидролизе триалкилалюминия протекает по схеме [109]:



Впервые идея о полимерном строении продуктов гидролиза металлорганических соединений была сформулирована в работе [110] при изучении реакции присоединения органических групп к неорганическим кремний-кислородным полимерным цепям. Гидролиз исходных металлосилоксанов с последующей поликонденсацией гидрокси-производных приводил к образованию макромолекул с чередующимися атомами металла и кислорода в главной цепи. В частности, были получены структуры, ко-

торые по аналогии с силоксанами получили название *алюмоксанов* [111]:



Позднее была открыта их важная роль в повышении активности металлоценовых катализаторов полимеризации технически важных этилена, пропилена и диеновых углеводородов [107, 112, 113]. Оказалось, что простейший их представитель – метилалюмоксан является активным сокатализатором, выполняет роль кислоты Льюиса и служит катионо-подобным центром в металлическом комплексе [66]. Однако вопреки важности этого соединения и мно-гочисленности исследований его роли в каталитических системах, структура его оставалась неясной, а действие его относилось к действию «черного ящика» [114]. Предполагалось, что структуру его представляют олигомерные линейные или циклические цепи из звеньев $[-\text{Al}(\text{Me})\text{O}]_n$. Позднее, ис-

пользуя мягкие условия гидролиза и применяя в качестве источника воды кристаллогидрат сульфата меди, удалось выделить и охарактеризовать индивидуальные алюмоксаны, которые отнесли к полимерным соединениям [115–117]. Более определенная структура алюмоксанов была предложена на основе тщательного изучения гидролиза триэтилалюминия в бензольном растворе в виде циклического тримера, имеющего равное число трех- и четырех координированных атомов алюминия [118]:

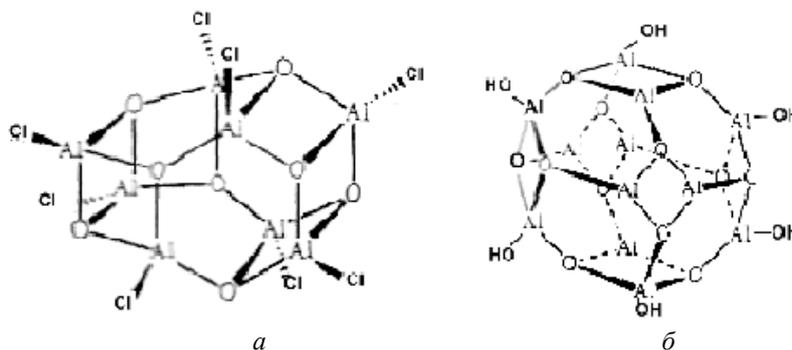
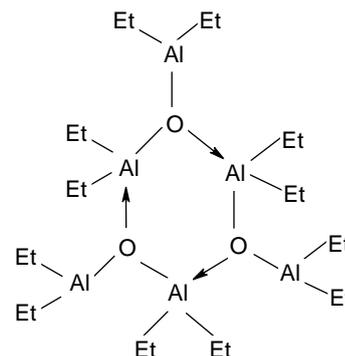


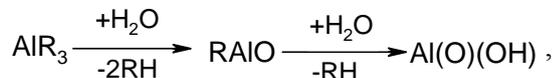
Рис. 7. Структура додекамера в виде трехмерного кластера сферической (а) и эллипсоидной (б) формы

В работах, посвященных изучению алюмоксановых циклов, отмечалась склонность атома алюминия максимизировать свой координационный номер через мостиковые связи с различными лигандами [29–31, 119], в связи с чем были предложены модели сконденсированных четырехчленных и шестичленных алюмоксановых колец. Подробный анализ трансформации этих представлений дан в работе [66], в которой обобщены результаты собственных комплексных исследований структуры алюмоксанов методами ЯМР на ядрах ^1H , ^{17}O , ^{27}Al , спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеновской кристаллографии и различными химическими превращениями соединений. Исходя из предпосылки, что алюмоксаны представляют собой трехмерные кластеры, и базируясь на экспериментальных фактах, авторы рассмотрели ряд

молекулярных структур и пришли к выводу, что *трет*-бутил алюмоксан представляет собой высокосимметричную каркасную структуру, в которой объединены 12 равноценных атомов алюминия через кислородные мостики. Структура такого додекамера может быть представлена в виде трехмерного кластера сферической или эллипсоидной формы (рис. 7), в котором заместителями могут служить не только *трет*-бутильные радикалы, но и другие группы (Cl , OH , RCOO , RO) [30, 32]. Тетракоординированные атомы Al находятся в окружении кислородных атомов, соединенных через координационные мостики с тремя атомами алюминия. В более поздней работе [31] приведены дополнительные доказательства каркасной структуры *трет*-бутил алюмоксана и установлена его природная химическая связь с алюмо-

гелем и бемитом – аморфной модификацией гидроксида алюминия, структурная характеристика которого хорошо известна.

В ходе эксперимента в результате гидролиза триалкилалюминия при различных условиях, протекающего по схеме:



были выделены и охарактеризованы полупродукты – алюмоксаны и конечный продукт бемит. Основной вывод из эксперимента состоял в том, что структура продуктов в данном случае определяется главным образом температурой гидролиза и стехиометрией $\text{AlR}_3:\text{H}_2\text{O}$. Наблюдаемое образование гелеобразных продуктов объясняется накоплением алюмоксанов со структурой бемита. Аналогичные результаты были получены при изучении смешанных кремнийтриэтилзамещенных алюмоксанов [29]. Условия гидролиза практически совпадали с предыдущим случаем с чистыми алюмоксанами. Анализ продуктов реакции методами ЯМР, ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показал, что структура ядра гибридного алюмоксана совпадает со структурой природных бемита и диаспора – модификаций гидроксида алюминия, в которых алюмоксановые центры также находятся в шестикоординатном окружении.

Результаты многолетних исследований многих исследовательских групп указывают на то, что процессы гидролиза как неорганических солей алюминия, так и его органических производных имеют много общих черт в механизме элементарных химических актов и протекают в виде нарастающего процесса сборки мономерных единиц во все более объемные супрамолекулярные структуры, в пределе превращающиеся в стабильные кристаллические или аморфные гидроксиды алюминия.

Можно предположить, и история развития представлений о кластерных формах оксо- и оксогидроксипроизводных алюминия подтверждает это, что механизм образования супрамолекулярных (нано-) частиц не исчерпывается широко распространенными классическими постулатами о гидролизе металлов, которые основаны на интеграции атома/молекулы на энергетически выгодных центрах поверхности растущего кристалла. В последние годы все большее внимание исследователей привлекает альтернативный механизм – ориентированное присоединение с образованием мезофазы, в ко-

тором наночастицы выступают в качестве строительных блоков при образовании супрамолекулярных ансамблей. Как отмечается в обзоре [120], данный механизм включает в себя не только образование мезоструктур из однородных наночастиц и монокристаллов, но и допускает интегрирование в их состав соединений иной природы, например, полиэлектролитов.

Алюмоксановые частицы – прекурсоры гибридных нанокомпозитов с водорастворимыми полимерами

Перспектива образования анизотропных структур открывает широкие возможности создания новых материалов с контролируемыми свойствами. Условно к таким структурам можно отнести дисперсные системы, состоящие из неорганических частиц и макромолекул органических полимеров, связанных на молекулярном уровне силами нековалентных взаимодействий, полимер-коллоидные комплексы [121–132]. К ним относятся и поликомплексы на основе рассматриваемых алюмоксановых наночастиц и водорастворимых полимеров [23–25, 133–138]. Первые представители их были получены в начале 2000-х годов, и уже появились перспективы их практического применения в качестве регуляторов устойчивости дисперсных систем [139–148], гелеобразующих компонентов в составе для увеличения нефтеотдачи пластов [149–152] и связующих для отверждаемых форм из концентрированных суспензий кремнезема [153–154]. Важно отметить, что поликомплексы образуются не с любыми основными солями алюминия, а только с зольями высокоосновного пентагидроксохлорида алюминия, то есть с коллоидными алюмоксановыми частицами. Основные хлориды алюминия, часто выступающие под названием пента- или полигидроксохлорида алюминия, фактически являются смесью основных хлоридов алюминия различной основности. Очевидно, что для получения полимер-коллоидных комплексов предпочтительна коллоидная система, приближающаяся к монодисперсной. В связи с этим был предложен способ получения зольей алюмоксановых частиц [155], базирующийся на ранее разработанном методе получения пентагидроксохлорида алюминия путем обработки алюминиевого сплава хлороводородной кислотой [156]. В отличие от последнего в качестве исходных веществ использовались низкоосновные оксохлориды алюминия, полученные любыми другими способами, и гранулы алюминиевого

сплава, содержащего небольшое количество железа. Гидрокомплексы алюминия, уже присутствующие в исходном растворе, играют роль зародышеобразователей новой фазы, рост которой происходит за счет реакции гидролитической поликонденсации. Источником ионов алюминия для роста частиц служат гранулы алюминиевого сплава, растворяющиеся в кислой реакционной среде. Практически процесс протекает по механизму псевдоматричной поликонденсации, в которой роль матрицы играют частицы аквагидрокомплексов алюминия. Процесс роста возникающих кластеров алюмоксановой структуры продолжается спон-

танно до некоторого характеристического размера, определяемого величиной поверхностной энергии частиц. Присутствие в реакционной среде противоионов Cl^- обеспечивает агрегативную устойчивость дисперсии. В результате этого конечный продукт представляет собой высококонцентрированный золь. В отличие от исходного раствора оксихлорида алюминия с широким распределением частиц по размерам (радиус гидродинамических сфер) от 0,24 до 3000 нм, золь представляет собой практически монодисперсную систему алюмоксановых частиц в воде с размерами 63–76 нм и содержанием данной фракции $> 97,0$ масс. (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики растворов низкоосновных оксихлоридов алюминия (исходных) и полученных из них золь АЧ

Производитель	Исходный ОХА					Золь АЧ				
	Al^{3+} , % масс.	$\text{Cl}^-/\text{Al}^{3+}$, атомн.	pH	Rh частиц, нм	Содержание частиц, % *	Al^{3+} , % масс.	$\text{Cl}^-/\text{Al}^{3+}$, атомн.	pH	Rh частиц, нм	Содержание частиц, % *
ОАО «Химпром», Волгоград	9,0	0,96	2,5	1,8	90,4	13,5	0,48	4,1	73,4	97,2
ОАО «Аурат», Москва	8,9	1,8	1,5	1,3	91,2	11,5	0,52	4,1	76,6	88,5
Импорт, Китай	7,0	1,6	1,1	1,1	86,5	12,1	0,65	4,0	63,3	82,8

Примечание. * – по данным светорассеяния

Размер алюмоксановых частиц, по данным фотонной корреляционной спектроскопии, изменяется от 77 до 84 нм при увеличении концентрации золя от 0,4 до 5,0 масс. % и практически остается постоянным при длительном стоянии золя и повышении температуры до 60 °C [157]. Введение низкомолекулярного электролита (NaCl) приводит к уменьшению гидродинамического радиуса частиц за счет сжатия ДЭС, при этом размер самих частиц не изменяется. Добавление HCl к золю до эквивольного отношения не изменяет унимодальный характер кривых светорассеивания, однако выше этого значения распределение частиц становится бимодальным, что говорит о присутствии в растворе маленьких и больших частиц. Распределение по размерам маленьких частиц оказывается более узким, чем распределение исходных частиц, кроме того, максимум его смещается в сторону больших размеров. На этом основании делается предположение, что в агрегации в первую очередь участвуют более мелкие алюмоксановые частицы.

Существование больших и маленьких частиц в золях полигидрохлорида алюминия было подтверждено также методом седимента-

ционного равновесия [37]. Исследовались водные растворы солей различной основности с атомными отношениями $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$, равными 2,5; 1,0 и 0,5. В качестве исходного образца использовали переосажденный из водного раствора в ацетон ПГХА, соответствующий формуле $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Водные растворы с основностью 1,5 и 1,0 готовили путем добавления соответствующего количества HCl к раствору ПГХА и выдерживания их в течение месяца до наступления равновесия. Значения pH для них составили 4,9; 3,5 и 2,8 для растворов с основностью 2,5; 1,0 и 0,5. Седиментационный анализ, проведенный для исходного ПГХА центрифугированием в диапазоне 50000–200000 g, выявил присутствие в растворе двух типов частиц, существенно отличающихся по молекулярной массе (~ 680 и ~ 9400). Рассчитанный условный радиус частиц лежал в диапазоне 0,44–0,56 нм. Следует отметить, что из-за полидисперсности системы данные результаты оказываются сильно заниженными. Более достоверные результаты для данной системы были получены методом малоуглового рентгеновского рассеяния [37]. В качестве координаты рассеяния использовали величину модуля вектора

рассеяния $S = 4\pi \sin(\Theta)/\lambda$ в диапазоне $0,07-4,26 \text{ нм}^{-1}$. Кривые рассеяния для образцов различной основности (рис. 8) имеют широкий динамический диапазон интенсивности рассеяния, что свидетельствует о гетерогенном строении исследуемых объектов.

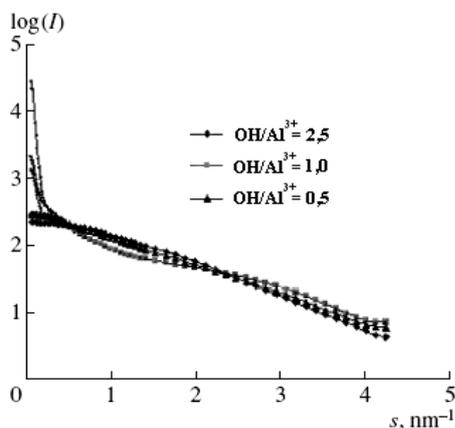


Рис. 8. Кривые рентгеновского рассеяния для основных хлоридов алюминия различной основности [37]

Наличие двух участков указывает на существование двух разбавленных систем частиц с сильно различающимися характерными размерами, причем система с малыми размерами составляет основную часть, объемное содержание которой близко к 100 %. Кривые рассеяния в координатах S - I_s^2 указывают на неоднородное внутреннее строение малых частиц и на компактную структуру больших частиц. Для определения формы рассеивающей частицы применяли подход с использованием метода Монте-Карло с наложением процедуры отжига в рамках модели виртуальных атомов. На рис. 9 представлены восстановленные формы маленьких частиц при различном соотношении OH/Al^{3+} . Любопытно совпадение данных форм со структурными моделями полимерных форм AlP_2 в более ранней работе [100].

Важной характеристикой в этих построениях является функция радиального распределения плотности в частице $P(r)$. Оказалось, что результаты определения функции $P(r)$, полученные из Фурье-преобразований кривых рассеяния и непосредственно из пространственных координат виртуальных атомов в восстановленных формах, хорошо согласуются между собой, что является свидетельством физической обоснованности структур восстановленных частиц. Найденные функции $P(r)$ позволили оценить фрактальные размерности частиц из соотношения скейлинга $M = F(r) = r^\alpha$.

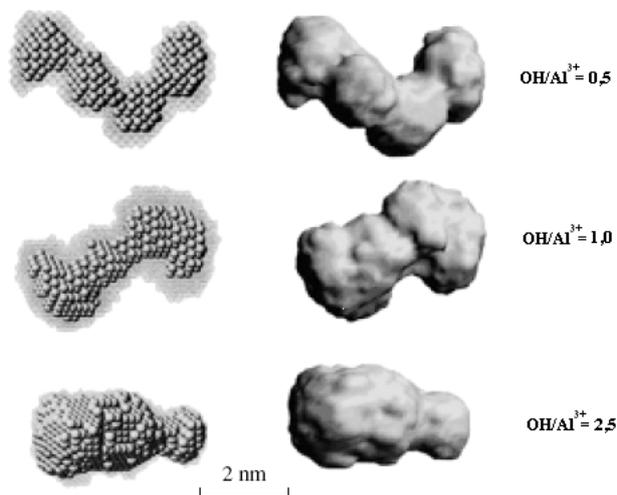


Рис. 9. Форма рассеивающих частиц золь АЧ. Левая колонка – представление структур в модели виртуальных атомов, правая колонка – поверхность частиц, доступная молекуле растворителя (пробы) с радиусом 0,3 нм

На основании проведенного исследования делаются следующие выводы:

- водная дисперсия ПГХА представляет собой двухуровневую систему из больших ($r_{\text{ин.}} = 22 \text{ нм}$) и малых ($r_{\text{ин.}} = 1,6 \text{ нм}$) частиц, при этом содержание больших частиц не превышает 5 % от объема всех рассеивающих частиц;
- величина удельной поверхности малых частиц составляет $1,7 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{г}$ золя, а характерный размер имеет значение $0,5-0,6 \text{ нм}$, причем он практически совпадает для найденного из удельной поверхности (данные X-гау рассеяния) и из данных размывания границы растворитель – раствор во времени (метод седиментационного равновесия);
- малые частицы в растворах ПГХА имеют фрактальную размерность, равную 1, и представляют собой удлиненные пространственные структуры, составленные из плотных субъединиц.

Заключение

Создание гибридных нанокomпозиционных материалов имеет огромное практическое значение вследствие сочетания в них уникальных магнитных, каталитических, нелинейных оптических, сенсорных и других свойств неорганических наночастиц с комплексом свойств самой полимерной матрицы и ее способностью стабилизировать диспергированные в ней неорганические частицы. На возможность образования и свойства таких композиций оказывают влияние как природа макромолекул полимерной матрицы, так и природа и размерные характеристики неорганических частиц. Поэтому знание количественных и размерных характеристик алю-

моксановых частиц, а также приемов, позволяющих регулировать эти параметры, является необходимым условием для создания новых нанокompозитных материалов на основе алюмоксановых частиц.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Laine, R. M. Organic Inorganic Hybrid Materials / R. M. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker, eds. // Materials Research Soc. – Warrendale, PA. – 2000. – V. 628. – P. 137–141.
2. Huo, Z. Organized Ultrathin oxide nanocrystals / Z. Huo [etc.] // Nano Letters. – 2009. – V. 9. – P. 1260–1264.
3. Суздаев, И. П. Магнитные наноструктуры на основе нанокластеров оксидов железа / И. П. Суздаев [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5, № 11–12. – С. 104–110.
4. Wu, L. Photo responsive Behavior and Self-assembly of Poly (acrylic acid)-Based Azo Polyelectrolytes / L. Wu [etc.] // Macromolecules. – 2001. – V. 4. – P. 8005–8013.
5. Ерошенко, Л. В. Самосборка ансамблей полистирольных субмикрочастиц, модифицированных стироловым красителем в испаряющейся микрокапле раствора / Л. В. Ерошенко [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5, № 11–12. – С. 114–118.
6. Озерин, С. А. Синтез, структура и свойства металлополимерных нанокompозитов на основе серебра и полип-ксилилена / С. А. Озерин, С. А. Завьялов, С. Н. Чвалун // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. А43, № 11. – С. 1993–2000.
7. Помогайло, А. Д. Синтез и интеркаляционная химия гибридных органо-неорганических композитов / А. Д. Помогайло // Высокомолекулярные соединения. – 2006. – Т. 48, № 7. – С. 1318–1381.
8. Захаров, О. Г. Синтез и структурно-конформационные свойства гибридных полимеров стирола с перфторированными соединениями германия / О. Г. Захаров [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2009. – Т. 51, № 11. – С. 768–774.
9. Карпушкин, Е. А. Интергелевая полиэлектролитная реакция и получение гибридных композитов на основе заряженных микрогелей и неорганических нанокристаллов / Е. А. Карпушкин, С. Б. Зезин, А. Б. Зезин // Высокомолекулярные соединения. – 2009. – Т. Б51, № 2. – С. 322–327.
10. Виноградов, В. В. Золь-гель синтез наноструктурированных материалов на основе оксида алюминия с заданными текстурными свойствами / В. В. Виноградов, А. В. Агафонов, А. В. Виноградов // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 510–514.
11. Alonso, B. Hybrid Organic-Inorganic Mesostuctured Membranes / B. Alonso [etc.] // J. Phys. Chem. – 2010. – V. 114. – P. 11730–11740.
12. Суздаев, И. П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2005. – 353 с.
13. Шабанова, Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Р. Саркисов. – М.: МКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
14. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин. – М.: Физматлит, 2010. – 452 с.
15. Caruso, F. Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating / F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald // Science. – 1998. – V. 282. – P. 1111–1114.
16. Лен, Ж. М. Супрамолекулярная химия. Концепция и перспективы / Ж. М. Лен. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.
17. Oren, R. Organization of nanoparticles in Polymer Brushes / R. Oren [etc.] // J. American Chemical Society. – 2009. – V. 131, № 5. – P. 1670–1671.
18. Шилов, О. А. Нанокompозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом / О. А. Шилов, В. В. Шилов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 9–83.
19. Brinker, J. J. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / J. J. Brinker, G. W. Scherer. – New York: Academic Press, 1990. – 252 p.
20. Шкрабина, Р. А. Полиморфные превращения оксидов и гидрооксидов алюминия / Р. А. Шкрабина, Э. М. Мороз, Э. А. Левицкий // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. 22, № 5. – С. 1293–1299.
21. Каграманов, Г. Г. Моделирование золь-гель процесса получения селективных слоев керамических мембран / Г. Г. Каграманов, П. В. Холкин, Е. А. Лукашев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 5. – С. 3–13.
22. Novakov, I. A. Study of gels formation on basis of macromolecules of acrylamide with ethylene carboxylic acid linear Water-base copolymers, crosslinked with nano-sized aluminosilicate particles / I. A. Novakov [etc.] // The 1st Annual World Congress of Nanomedicine, 23–25 Oct. – Beijing China., 2010. – P. 57.
23. Novakov, I. A. Formation of Polymer Colloid Complexes of Aluminosilicate Particles with Poly(acrylic acid) and its Copolymers with Acrylamide / I. A. Novakov [etc.] // Colloid and Polymer Science. – 2011. – V. 289. – P. 1197–1203.
24. Radchenko, S. S. Interaction of Aluminosilicate Particles with weakly charged Cationic Polyelectrolytes / S. S. Radchenko [etc.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – V. 121. – P. 475–482.
25. Novakov, I. A. Flocculating Properties of Water-Soluble Polymer-Colloid Complexes of Aluminosilicate Particles with Weakly Charged Cationic Polyelectrolytes / I. A. Novakov [etc.] // Journal of Water Recourse and Protection. – 2011. – V. 3. – P. 213–221.
26. Сахаровская, Г. Б. Синтез и свойства алкилалюмоксанов / Г. Б. Сахаровская [и др.] // Журнал общей химии. – 1969. – Т. 39, № 4. – С. 788–795.
27. Волков, Л. А. Исследование активирующей способности алюмоксана в процессе полимеризации бутадиена-1,3 / Л. А. Волков [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – Т. Б15, № 6. – С. 455–457.
28. Разуваев, Г. А. Синтез алюмоксанов реакцией взаимодействия алюминийорганических соединений с кристаллогидратом сернокислой меди / Г. А. Разуваев [и др.] // Известия АН СССР, серия химическая. – 1975. – № 11. – С. 2547–2553.
29. Arblett, A. W. Characterization of Triethylsiloxy-Substituted Alumoxanes / A. W. Arblett, A. S. Warren, A. R. Barron // Chemical Materials. – 1992. – V. 4. – P. 167–173.
30. Landry, C. C. Siloxy substituted Alumoxanes: Synthesis from Polydialkylsiloxanes and Application as Aluminosilicate Precursors / C. C. Landry [etc.] // Journal of Materials Chemistry. – 1993. – V. 3. – P. 597–601.
31. Harlan, C. I. Tert-Butylaluminum Hydroxides and Oxides: Structural Relations between Alkylaluminum Hydroxides and Alumina Gels // C. I. Harlan, M. R. Mason, A. Barron // Organometallics. – 1994. – V. 13. – P. 2957–2969.

32. Pat. 6322890 US IPS B 32 B 5/66. Supra-Molecular alkylaluminumoxanes / S. J. Obrey, A. R. Barron. – Publ. 2001. – P. 11–27.
33. *Bottero, J. J.* Studies of Hydrolyzed Aluminum Chloride Solution 1 Nature of Aluminum Species and Composition of Aqueous Solutions / J. J. Bottero [etc.] // J. Phys. Chem. – 1980. – V. 84. – P. 2933–2939.
34. *Bottero, J. J.* Mechanism of Formation of Aluminum Trihydroxide from Keggin Al_{13} Polymers / J. J. Bottero [etc.] // Journal of Colloid Interface Science. – 1987. – V. 117. – P. 47–54.
35. *Криворучко, О. П.* Теоретические основы приготвления носителей и катализаторов из малорастворимых гидроксидов : дис. ... д-ра хим. наук / О. П. Криворучко. – Новосибирск, 1990. – 461 с.
36. *Cristal, Li J.* Growth through Progressive Densification Identified by Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering / J. Li Cristal, D. J. Cookson, A. R. Gerson // Crystal Growth and Design. – 2008. – V. 8, № 5. – P. 1730–1733.
37. *Ozerin, A. S.* Study of Structural and Molecular Weight Characteristics of Poly(Aluminum Hydroxychloride)-Nanoparticles by Small-angle X-ray Scattering and Sedimentation Analyses / A. S. Ozerin [etc.] // Nanotechnology in Russia. – 2009. – № 1–2. – P. 93–101.
38. *Mahin, E. G.* The constitution of aluminates / E. G. Mahin, B. C. Ingraham, O. J. Stewart // Journal of American Chemical Society. – 1913. – V. 35. – P. 30–31.
39. *Dhar, N.* Studies in adsorption. IV Charge reversal of some colloids / N. Dhar, K. Sen // Journal of Physical Chemistry. – 1923. – V. 27. – P. 377.
40. *Marian, S. P.* Effect of diverse ions on the pH maximum precipitation of aluminum hydroxide / S. P. Marian, A. W. Thomas // Journal of Colloid Chemistry. – 1946. – V. 1. – P. 221–226.
41. *Искольдский, И. И.* Химия растворов алюминиевой промышленности / И. И. Искольдский. – М.: ОНТИ-НКТИ, 1938. – 241 с.
42. *Берестнева, З. Я.* О механизме образования коллоидных частиц гидроокиси алюминия / З. Я. Берестнева, Т. А. Корецкая, В. А. Каргин // Коллоидный журнал. – 1951. – Т. 13. – С. 323–325.
43. *Blum, W.* The constitution of Aluminates / W. Blum // Journal of American Chemical Society. – 1913. – V. 35. – P. 1499–1505.
44. *Britton, D.* Hydrogen Ions / D. Britton. – London, 1920. – V. 2. – P. 32–33.
45. *Pearson, T. G.* The Chemical Background in the Aluminum Industry / T. G. Pearson. – Monografia № 3. – 1995. – 380 p.
46. *Trawczynski, J. T.* Effect of Aluminum Hydroxide precipitation Conditions on the Alumina Surface Acidity / J. T. Trawczynski // Industrial Engineering Chemical Reports. – 1996. – V. 38. – P. 241–244.
47. *Muhr, H.* A rapid Method for the Determination of Growth Rate Kinetic Constants: Application to the Precipitation of Aluminum Trihydroxide / H. Muhr, J. Leclers, E. Plazari // Industrial Engineering Chemical Reports. – 1997. – V. 36. – P. 675–681.
48. *Hellgardt, K.* Effect of pH Precipitation on the Preparation of High Surface Area Aluminas from Nitrate Solutions / K. Hellgardt, D. Chadwick // Industrial Engineering Chemical Reports. – 1998. – V. 37. – P. 405–415.
49. *Hiemstra, T.* Interfacial Charging Phenomena of Aluminum Hydroxides / T. Hiemstra, H. Yong, W.H. Van Riemsdijk // Langmuir. – 1999. – V. 15. – P. 5242–5255.
50. *Li, T.S.* Influence of the Estimation Procedure on the Accuracy and Precision of Aluminum Trihydroxide Crystallization Kinetics from Dynamic Data / T. S. Li, J. Livk, D. Ilievski // Industrial Engineering Chemical Reports. – 2001. – V. 40. – P. 5005–5013.
51. *Rousseaux, J. M.* Aging of Precipitated Amorphous Alumina Gel / J.M. Rousseaux [etc.] // Industrial Engineering Chemical Reports. – 2002. – V. 41. – P. 2584–2592.
52. *Lefevre, G.* Controlling Particle Morphology during Growth of Bayerite in Aluminates Solutions / G. Lefevre, V. Pichot, M. Fedoroff // Chemical Materials. – 2003. – V. 15. – P. 280–288.
53. *Sweegers, G.* Growth Rate Analysis of Gibbsite Single Crystals Growing from Aqueous Sodium Aluminate Solutions / C. Sweegers, H. Meekes, W. J. Van Enkevort // Crystal Growth and Design. – 2004. – V. 4. – P. 185–198.
54. *Кузнецова, Т. Ф.* Кинетика формирования микроstructures байерита / Т. Ф. Кузнецова, В. Е. Романенков, Д. И. Клевченя // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70. – С. 235–239.
55. Acid-Base Characterization of Aluminum Oxide With XPS / J. Vanden Brand J. [etc.] // Journal Physical Chemistry. – 2004. – V. 108. – P. 6017–6024.
56. *Soar, T. J.* Static Light and X-ray Scattering Study of Supersaturated Caustic Aluminate Liquors / T. J. Soar, J. A. Coenter, A. R. Gerson // Langmuir. – 2000. – V. 16. – P. 4784–4791.
57. *Edwards, J.* Combined use of PEPT and ERT in the Study of Aluminum Hydroxide Precipitation / J. Edwards [etc.] // Industrial Engineering Chemical Reports. – 2009. – V. 48. – P. 1019–1028.
58. *Пилипенко, А. Т.* Состояние алюминия (III) в водных растворах / А. Т. Пилипенко, Н. Ф. Фалендыш // Химия и технология воды. – 1982. – Т. 4. – С. 136–150.
59. *Шкрабина, Р. А.* Полиморфные превращения окисей и гидроокисей алюминия / Р. А. Шкрабина, Э. М. Мороз, Э. А. Левицкий // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. 22. – С. 1293–1299.
60. *Исмаилов, З. Р.* Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение / З. Р. Исмаилов [и др.]. – Новосибирск : Институт катализа им. Г. К. Берескова, 1994. – 356 с.
61. *Сычев, М. М.* Неорганические клеи / М. М. Сычев. – М.: Химия, 1974. – 160 с.
62. *Лукин, Е. С.* Новые керамические материалы на основе оксида алюминия / Е. С. Лукин, Н. В. Макаров, Н. В. Додонова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – №7. – С. 2–11.
63. *Бердоносков, С. С.* Новая изящно структурированная форма аморфного оксида алюминия в виде полых микротрубок / С. С. Бердоносков [и др.] // Вестник Московского университета / МГУ. – 2002. – Т. 43. – С. 64–68. (Сер. 2. «Химия»).
64. *Park, J. H.* Control of hydrolytic reaction of aluminum particles for Aluminum Oxide Nanofibres / J. H. Park [etc.] // Material Science Engineering. – 2004. – V. 375. – P. 1263–1268.
65. *Bottero, J. Y.* Investigation of the Hydrolysis of Aqueous Solution of Aluminum chloride. 2. Nature and Structure by Small-Angle X-ray Scattering / J. Y. Bottero [etc.] // Journal of Physical Chemistry. – 1982. – V. 86. – P. 3667–3671.
66. *Mason, M. R.* Hydrolysis of Tri-tret-butylaluminum: The First Structural characterization of Alkylaluminumoxanes $[(R_2Al)_2O]_4$ and $(RAlO)_4$ / M. R. Mason [etc.] // Journal of American Chemical Society. – 1993. – V. 115. – P. 4971–4984.
67. *Ozen, R.* Organization of Nanoparticles in Polymer Brushes / R. Ozen [etc.] // Journal of American Chemical Society. – 2009. – V. 131. – P. 1670–1671.

68. *Alonso, B.* Hybrid Organic-Inorganic Mesostuctured Membranes: Interfaces and Organization at Different Length Scales / B. Alonso [etc.] // Journal of Physical Chemistry. – 2010. – V. 114. – P. 1730–1740.
69. *Matijevic, E.* Uniform Inorganic Colloid Dispersions. Achievements and Challenges / E. Matijevic // Langmuir. – 1994. – V. 10 – P. 8–16.
70. *Pilani, M. P.* Nanozed Particles Made in Colloidal Assembles / M. P. Pilani // Langmuir. – 1997. – V. 13. – P. 3266–3270.
71. *Talapin, D. V.* Evolution of an Assemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study / D. V. Talapin [etc.] // Journal of Physical Chemistry. – 2001. – V. 105. – P. 12278–12285.
72. *Brosset, G.* On the reactions of the Aluminum ion with water / G. Brosset // Acta Chemica Scandinavica. – 1952. – V. 6. – P. 910–940.
73. *Brosset, G.* Studies on the hydrolysis of metal ions. XI. The aluminum ion. Al^{3+} // G. Brosset [etc.] // Acta Chemica Scandinavica. – 1954. – V. 8. – P. 1917–1926.
74. *Frink, C. B.* Hydrolysis of aluminium ion in dilute aqueous solutions / C. B. Frink, M. Peech // Journal of Inorganic Chemistry. – 1963. – V. 2. – P. 473–478.
75. *Ruff, J. K.* Light scattering studies on Aqueous Aluminum Nitrate Solutions / J. K. Ruff, S. Y. Tyree // Journal of American Chemical Society. – 1958. – V. 80. – P. 1523–1526.
76. *Grunwald, E.* Acidity and association of aluminum ion in dilute aqueous acid / E. Grunwald, D. W. Fong // Journal of Physical Chemistry. – 1969. – V. 73. – P. 650–653.
77. *Левицкий, Э. А.* О составе продуктов гидролиза в растворах хлористого алюминия / Э. А. Левицкий, В. Н. Максимов // Доклады Академии Наук СССР. – 1961. – Т. 141. – С. 865–868.
78. *Левицкий, Э. А.* О полимерной природе 5/6 основного хлорида алюминия и возможности существования оксихлоридов алюминия более высокой основности / Э. Т. Левицкий, В. Н. Максимов, Ч. Ю. Марченко // Доклады Академии Наук СССР. – 1961. – Т. 139. – С. 884–887.
79. *Левицкий, Э. А.* Получение 5/6 ОХА и перспективы его промышленного использования / Э. А. Левицкий // Химическая промышленность. – 1960. – №7. – С. 557–556.
80. *Denk, G.* Uber die Bildung basischer Salze beim Auflösen von Aliminium in salzsaure / G. Denk, L. Bauer // Zeitschrift für und allgemeinen Chemische. – 1951. – B. 267. – P. 89–96.
81. *Johansson, G.* The crystal structures of $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]$ / G. Johansson // Acta Chemica Scandinavica. – 1962. – V. 16. – P. 403–420.
82. *Wallace, R. M.* Determination of charges on Solutions by Donnan membrane equilibrium / R. M. Wallace // Journal of Physical Chemistry. – 1964. – V. 68. – P. 2418–2423.
83. *Leonard, A. J.* Structure and Properties Amorphous Silicoaluminas III. Hydrated Aluminas and Transition Aluminas / A. J. Leonard, F. Van Cauvelaert // Journal of Physical Chemistry. – 1967. – V. 71. – P. 695–701.
84. *Hem, J. D.* Form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution / J. D. Hem. G. F. Roberson // Geological Survives Water-Supply Paper A. – 1967. – № 1827. – P. 3–55.
85. *Patterson, J. H.* A light scattering study of the hydrolytic polymerization of aluminum / J. H. Patterson, S. G. Tyree // Journal of Colloid and Interface Science. – 1973. – V. 43. – P. 389–398.
86. *Akitt, J. W.* Aluminium – 27 nuclear magnetic resonance studies of sulphatocomplexes of the hexaquoaluminum ion / J. W. Akitt [etc.] // Journal Chemical Society Dalton Transaction. – 1972. – № 12. – P. 1226–1229.
87. *Raush, W. V.* Small – angle X – ray scattering from hydrolyzed aluminum nitrate solutions / W. V. Raush, H. D. Balle // Journal of Physical Chemistry. – 1964. – V. 40. – P. 3391–3394.
88. *Akitt, J. W.* Hydration number of aluminum (III) in dilute aqueous solution / J. W. Akitt // Journal Chemical Society. – 1971. – A. 18. – P. 2865–2867.
89. *Popc, M. T.* Heteropoly and Isopolyoxometalates / M. T. Popc. – New York: Springer, 1983. – 181 p.
90. *Johanssen, K. H.* Beitrag zum Einfluss von Komplexbildnern auf die Flo kung von Medelltuben / K. H. Johanssen // Acta hydrochim et hydrobid. – 1974. – V. 2. – P. 65–78.
91. *Matijevic, E.* Coagulation effects of aluminum nitrate and aluminum sulfate on aqueous sols of silver halides in situ nascendi. Detection of polinuclear complex aluminum ions by means of coagulation measurements / E. Matijevic, B. Tezak // Journal of Physical Chemistry. – 1953. – V. 57. – P. 951–954.
92. *Matijevic, E.* Detection of metal ion hydrolysis by coagulation III Aluminum / E. Matijevic [etc.] // Journal of Physical Chemistry. – 1961. – V. 65. – P. 826–829.
93. *Sillen, L.G.* Stability constants of metal-ion complexes / L. G. Sillen // London. The Chemical Society. – 1964. – P. 240.
94. *Криворучко, О. П.* Зависимость состава продуктов полимеризации акваионов Al (III) от концентрации исходных растворов / О. П. Криворучко, М. А. Федотов, Р. А. Буянов // Известия АН СССР, сер. химическая. – 1977. – № 10. – С. 2183–2186.
95. *Федотов, М. А.* Взаимодействие анионов исходных солей с продуктами гидролитической полимеризации акваионов Al(III) / М. А. Федотов, О. П. Криворучко, Р. А. Буянов // Известия АН СССР, сер. химическая. – 1977. – № 12. – С. 2647–2650.
96. *Криворучко, О. П.* О влиянии способа добавления к растворам основания на состав продуктов поликонденсации акваионов Al(III) / О. П. Криворучко, М. А. Федотов, Р. А. Буянов // Журнал неорганической химии. – 1978. – Т. 23. – С. 2242–2246.
97. *Федотов, М. А.* Исследование гидролитической поликонденсации акваионов алюминия (III) как промежуточного этапа формирования гидрогелей алюминия методом ЯМР на различных ядрах / М. А. Федотов, О. П. Криворучко, Р. А. Буянов // Журнал неорганической химии. – 1978. – Т. 23. – С. 2326–2331.
98. *Криворучко, О. П.* Исследование формирования гидроксидов алюминия (III) методом малоуглового рентгеновского рассеяния / О. П. Криворучко, В. Н. Коломийчук, Р. А. Буянов // Журнал неорганической химии. – 1985. – Т. 23. – С. 306–310.
99. *Plee, D.* High Resolution Solid – State ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance study of Pillared Clays / D. Plee [etc.] // Journal of American Chemical Society. – 1985. – V. 107. – P. 2362–2369.
100. *Fu, G.* Aging Processes of Alumina Sol – Gels: Characterization of new Aluminum Polyoxycations by ^{27}Al NMR Spectroscopy / G. Fu, L. F. Nazar // Chemical Materials. – 1991. – V. 3. – P. 602–610.
101. *Rowell, J.* Speciation and Thermal Transformation in Alumina Sols; Structures of the Polyhydroxyoxoaluminum Cluster $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$ and its δ -Keggin Moiete / J. Rowell, L. F. Nazar // Journal of American Chemical Society. – 2000. – V. 12. – P. 3777–3778.

102. Veith, M. Cage Compounds with main - Group Metals / M. Veith // Chemical Reviews. – 1990. – V. 90. – P. 3–16.
103. Stability constants of metal – ion complexes. Part A. Inorganic Ligand. Comp. By E. Hogfeldt IUPAC Chem. Data Ser. № 21. Pergamon. Press. Oxford – Frankfurt, 1982.
104. Осмоловский, М. Г. Незаряженный кластер – основной структурный элемент амфотерных гидроксидов / М. Г. Осмоловский, И. А. Зверев, Л. И. Тарасенко // Физико-химия наносистем : сб. научных трудов VI Междунар. конф. / МИФИ. – М., 2003. – С. 592–594.
105. Coates, G. E. Organo-Metallic Compounds. – 2-nd ed. – New York: Wiley Inc, 1960. – 140 p.
106. Pasynkiewicz, S. Alumoxanes: Synthesis, Structures, Complexes and Reactions / S. Pasynkiewicz // Polyhedron. – 1990. – V. 9. – P. 429–453.
107. Kimura, J. Coordination structure of the aluminum atom of poly(methylaloxane), poly(isopropoxyaloxane) and poly(acyloxy)aloxane / J. Kimura [etc.] // Polyhedron. – 1990. – V. 9. – P. 371–376.
108. Kimura, J. Synthesis of Poly[(acyloxy)aloxane] with Carboxyl Ligand and its utilization for the Processing of Alumina Fiber / J. Kimura [etc.] // Macromolecules. – 1989. – V. 22. – P. 371–376.
109. Сахаровская, Г. Б. Реакция алюминийтриалкилов с водой / Г. Б. Сахаровская [и др.] // Журнал общей химии. – 1964. – Т. 34. – С. 3435–3438.
110. Andrianov, K. A. Synthesis of new polymer with inorganic chains of molecule // K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov // Journal of Polymer Science. – 1958. – V. 30. – P. 513–524.
111. Андрианов, К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями макромолекул / К. А. Андрианов. – М.: Издание АН СССР, 1962. – 340 с.
112. Resconi, L. Study on the Role of Methylalumoxane in Homogeneous Olefin Polymerization / L. Resconi, S. Bossi, L. Abis // Macromolecules. – 1990. – V. 23. – P. 4489–4491.
113. Dahmen, K. H. Organometallic Molecule – Support Interactions / K. H. Dahmen [etc.] // Langmuir. – 1988. – V. 4. – P. 1212–1214.
114. Sinn, H. Transition Metals and Organometallics as Catalyst for Olefin Polymerization / H. Sinn [etc.]. – New York: Springer, 1988. – P. 257.
115. Сахаровская, Г. Б. Синтез и свойства алкилалюмоксанов / Г. Б. Сахаровская [и др.] // Журнал общей химии. – 1969. – Т. 39. – С. 788–795.
116. Волков, Л. А. Исследование активирующей способности алюмоксана в процессе полимеризации бутадиена-1,3 / Л. А. Волков [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – Т. Б15. – С. 455–457.
117. Разуваев, Г. А. Синтез алюмоксанов реакцией взаимодействия алюминийорганических соединений с кристаллогидратом сернистой меди // Г. А. Разуваев [и др.] // Известия АН СССР, сер. химическая. – 1975. – № 11. – С. 2547–2553.
118. Storr, A. The Partial Hydrolysis of Ethylalane Compounds / A. Storr, K. Jones, A. W. Lambengauer // Journal of American Chemical Society. – 1965. – V. 99. – P. 3173–3177.
119. Chane-Ching, Y. Y. Hydrolysis in the Aluminum-sec-Butoxide-Water-Isopropyl Alcohol System II. Aging and Microstructure / Y. Y. Chane-Ching, L. C. Klein // Journal of American Chemical Society. – 1988. – V. 71. – P. 86–90.
120. Niederberger, M. Oriented attachment and mesocrystals: Non classical crystallization mechanism based on nanoparticle assembly / M. Niederberger, H. Goffen // Physical Chemistry and Chemical Physics. – 2006. – V. 8. – P. 3271–3287.
121. Papisov, I. M. Structural effect in matrix polycondensation of silicic acid / I. M. Papisov [etc.] // European Polymeric Journal. – 1999. – V. 35. – P. 2087–2094.
122. Papisov, I. M. On recognition phenomena in polymerminute particle interactions and pseudo-matrix processes / I. M. Papisov, A. A. Litmanovich // Colloids and Surfaces. – 1999. – V. 151. – P. 399–408.
123. Buchhammer, H. M. Salt Effect on Formation and Properties of Interpolyelectrolytes Complexes and Their Interactions with Silica Particles / H. M. Buchhammer [etc.] // Langmuir. – 1999. – V. 15. – P. 4306–4310.
124. Mori, H. Intelligent Colloidal Hybrids via Reversible pH-Induced Complexation of Polyelectrolyte and Silica Nanoparticles / H. Mori, A. H. Müller, J. Klee // Journal of American Chemical Society. – 2003. – V. 125. – P. 3712–3713.
125. Yu, Y. Y. Transparent organic-inorganic hybrid thin films prepared from acrylic polymer and aqueous monodispersed colloidal silica / Y. Y. Yu, W. C. Chen // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – V. 82. – P. 388–395.
126. Gann, J. P. A Versatile Method for Grafting Polymers on Nanoparticles / J. P. Gann, M. Yan // Langmuir. – 2008. – V. 24. – P. 5319–5323.
127. Colver, P. J. Multilayered Nanocomposite Polymer Colloids Using Emulsion Polymerization Stabilized by Solid Particles / P. J. Colver [etc.] // Journal of American Chemical Society. – 2008. – V. 130. – P. 16850–16851.
128. de Resende, C. A. Silica Nanoparticles at Interfaces Modulated by Amphiphilic Polymer and Surfactant // C. A. de Resende, L. T. Lee, F. Galembeck // Langmuir. – 2008. – V. 24. – P. 7346–7353.
129. Heckel, J. C. Synthesis and Self-assembly of Polymer and Polymer-Coated Ag Nanoparticles by the Reprecipitation of Binary Mixtures of Polymers / J. C. Heckel [etc.] // Langmuir. – 2009. – V. 25. – P. 9671–9676.
130. Pösel, E. Highly Stable Biocompatible Inorganic Nanoparticles by Self-assembly of Triblock-Copolymer Ligands / E. Pösel [etc.] // Langmuir. – 2009. – V. 25. – P. 13906–13913.
131. Smith, G. D. Dispersing nanoparticles in a Polymer Matrix: Are Long, Dense Polymer Tethers Really Necessary / G. D. Smith, D. Bedrov // Langmuir. – 2009. – V. 25. – P. 11239–11243.
132. Sedláčik, M. Electrorheological properties of hollow globular titanium oxide / polypyrrole particles / M. Sedláčik [etc.] // Colloid Polymer Science. – 2012. – V. 290. – P. 41–48.
133. Новаков, И. А. Об образовании поликомплексов на основе полиакриламида и солей алюминия / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. А45. – С. 1340–1344.
134. Новаков, И. А. Исследование свойств водных растворов полимер-коллоидных комплексов полиакриламида и полигидроксохлорида алюминия / И. А. Новаков [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т. А47. – С. 73–77.
135. Новаков, И. А. Исследование свойств полимер-коллоидных комплексов полиакриламида и полигидроксохлорида алюминия / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. – 2007. – Т. Б49. – С. 912–915.
136. Новаков, И. А. Исследование свойств водных растворов полимер-коллоидных комплексов полиэтиленimina и полигидроксохлорида алюминия / И. А. Новаков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – С. 1389–1393.
137. Новаков, И. А. Взаимодействия золя полигидроксохлорида алюминия с натриевой солью поли-4-винил-

- бензолсульфокислоты / И. А. Новаков [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2011. – Т. А53. – С. 680–673.
138. *Novakov, I. A. Rheological Study of Polymer-Colloid Complexes of Aluminoxane Particles with Weakly Charged Polyelectrolytes in Semi diluted Aqueous Solutions / I. A. Novakov [etc.] // Journal of Materials Science Research. – 2012. – V. 1. – P. 119–125.*
139. *Новаков, И. А. Водорастворимые полимер-коллоидные комплексы полигидрохлорида алюминия и полиакриламида в процессах разделения модельных и реальных дисперсий / И. А. Новаков, С. С. Радченко, Ф. С. Радченко // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – С. 1666–1706.*
140. *Новаков, И. А. Водорастворимые полимер-коллоидные комплексы полигидрохлорида алюминия и полиэтиленimina – реагенты для разделения дисперсий с пониженным значением pH / И. А. Новаков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – С. 472–477.*
141. *Новаков, И. А. Синтез полиэлектролитов и полимерных комплексов пентагидроксохлорида алюминия, исследование их флокулирующих свойств / И. А. Новаков [и др.] // Записки горного института «Экология и рационального природопользования». – СПб., 2006. – Т. 154. – С. 472–477.*
142. *Новаков, И. А. Исследование кинетики полимеризации акриламида в водных растворах гидроксохлорида алюминия, изучение флокулирующей способности полученных продуктов / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 124–131.*
143. *Пастухов, А. С. О возможности образования поликомплексов полиэтиленамина и полигидроксохлорида алюминия и изучение их флокулирующей способности / А. С. Пастухов, С. С. Радченко, Ф. С. Радченко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 46–49.*
144. Пат. 2174104 РФ, МПК С 02 F 1/52. Способ очистки природных и сточных вод от взвешенных частиц / И. А. Новаков [и др.]. – Оpubл. 27.09.2001, Бюл. № 27.
145. Пат. 2288181 РФ, МПК С 02 F 1/58. Способ получения водорастворимого реагента для очистки природных и сточных вод и разделения фаз / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 27.11.2006, Бюл. № 33.
146. Пат. 2288182 РФ, МПК С 02 F 1/58. Способ очистки нефтесодержащих сточных вод / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 27.11.2006, Бюл. № 33.
147. Пат. 2292309 РФ, МПК С 02 F 1/58. Способ получения водорастворимого реагента для очистки сточных вод и разделения фаз / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 27.01.2007, Бюл. № 3.
148. Пат. 2292308 РФ, МПК С 02 F 1/58. Способ очистки нефтесодержащих сточных вод и разделения фаз / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 27.01.2007, Бюл. № 3.
149. *Новаков, И. А. Композиции на основе полиакриламида, пентагидроксохлорида алюминия и карбамида в качестве реагентов для водоизоляции в нефтяном пласте / И. А. Новаков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – С. 1389–1393.*
150. *Радченко, С. С. Золь-гель метод с использованием полигидроксохлорида алюминия как основа технологии ограничения водопритока в нефтяные скважины / С. С. Радченко, А. С. Озерин, П. С. Зельцер // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 2(50) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 72–75.*
151. Пат. 2348792 РФ, МПК Е 21 В 33/138. Способ селективной изоляции водопритока к добывающим нефтяным скважинам / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 10.09.2009, Бюл. № 7.
152. Пат. 2396419 РФ, МПК Е 21 В 33/138. Способ изоляции водопритока к добывающим нефтяным скважинам / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 15.11.2010, Бюл. № 14.
153. *Шамрей, И. А. Полимер-коллоидный комплекс как новый связующий материал для изготовления литейных форм и стержней / И. А. Шамрей [и др.] // Техника машиностроения. – 2011. – Вып. 2. – С. 31–34.*
154. Пат. 2449854 РФ, МПК В 22 С 1/18. Способ получения связующего материала для изготовления литейных форм и стержней / Н. А. Кидалов [и др.]. – Оpubл. 11.01.2011, Бюл. № 13.
155. Пат. 2362738 РФ, МПК С 01 F 7/56. Способ получения высокоосновного полигидроксохлорида алюминия / С. С. Радченко [и др.]. – Оpubл. 27.07.2009, Бюл. № 21.
156. Пат. 2083495 РФ, МПК С 01 F 7/56. Способ получения основных хлоридов алюминия (варианты) / И. А. Новаков [и др.] – Оpubл. 10.07.1997, Бюл. № 19.
157. *Захарченко, С. О. Исследование агрегативной устойчивости коллоидных частиц пентагидроксохлорида алюминия методом фотонной корреляционной спектроскопии / С. О. Захарченко [и др.] // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. 68. – С. 467–471.*

I. A. Novakov, Ph. S. Radchenko

ALUMOXANE NANOPARTICLES AS THE PRECURSORS FOR THE NOVEL ORGANIC-INORGANIC HYBRID POLYMER COMPOSITIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. The mechanisms of hydrolysis salts of aluminum and formation of polynuclear complexes were considered. The formation of cluster structures and their leading into nanosize alumoxane particles were analyzed.

Keywords: polyhydroxochlorid aluminum, alumoxane particles, organo-inorganic polymer complex.

УДК 547.518

В. М. Мохов*, Г. М. Бутов**, Б. А. Лысых**

1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАН КАК СИНТОН ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ СВЯЗЕЙ УГЛЕРОД – ГЕТЕРОАТОМ

*Волгоградский государственный технический университет

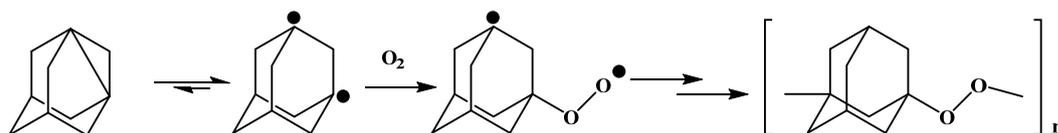
**Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

E-mail: butov@volpi.ru, tons@vstu.ru

Настоящая обзорная статья посвящена реакциям 1,3-дегидроадамантиана с соединениями, приводящими к образованию замещенных адамантанов со связью углерод-элемент. Рассмотренные реакции могут быть использованы для получения ряда кислород-, серо-, азот-, кремний- и фосфорсодержащих производных адамантана, в которых гетероатом связан с узловым углеродным атомом адамантана. Полученные производные представляют интерес для медицинской, полимерной и супрамолекулярной химии.

Ключевые слова: пропелланы, 1,3-дегидроадамантиан, адамантан, амины, эфиры, тиоэфиры, пероксиды, селениды.

Данная обзорная статья является продолжением предыдущих обзоров, в которых рассмотрены реакции 1,3-дегидроадамантиана (1,3-ДГА) и его гомологов с различными С-Н кислотами, ароматическими соединениями [1], а также рядом галогенсодержащих соединений с образованием новых связей С-С и С-Нal [2]. Однако данными реакциями далеко не исчерпываются уникальные химические свойства пропелланоуглеводородов. Вследствие высокого сродства 1,3-ДГА к протону, он может вступать во взаимодействие с различными протоноподвижными соединениями (NH-, OH-, SH-кислотами и другими) с образованием химических связей углерод-гетероатом. Аналогичные химические связи могут получаться и при внедрении полициклического фрагмента в молекулу термически неустойчивых соединений: пероксидов, дисульфидов и диселенидов.



Полученный продукт представлял собой белое кристаллическое вещество с пределом взрываемости 145–180 °С [4].

Поражает необычность и легкость протекания данной реакции, которая в свою очередь приводит к созданию определенных трудностей при исследовании химических реакций с участием 1,3-ДГА.

Реакции с водой, спиртами и фенолами

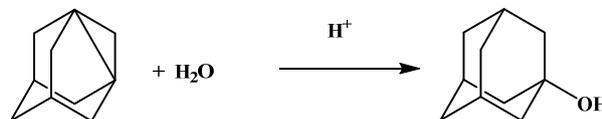
1,3-ДГА легко вступает в реакцию с водой даже в отсутствие кислотного катализатора. Это приводит к повышению требований к содержанию воды в органических растворителях

Данные реакции могут быть положены в основу новых методов получения многих 1-моно- и 1,3-дизамещенных производных адамантана, получение которых традиционными способами затруднительно или многостадийно.

1. Реакции, протекающие с образованием новой связи углерод – кислород

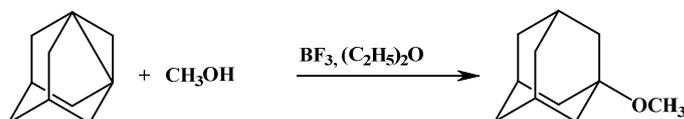
Одной из первых реакций, обнаруженной авторами [3, 4] уже при синтезе 1,3-ДГА была его реакция с кислородом воздуха. Так, за несколько часов при комнатной температуре образуется 1,3-полипероксиадамантиан – нерастворимый сополимер 1,3-ДГА с кислородом с соотношением звеньев 1:1. Для объяснения этой реакции был предположен свободнорадикальный механизм образования полипероксиадамантиана, причем источником свободных радикалов выступает 1,3-ДГА [4]:

при проведении реакций 1,3-ДГА. В присутствии серной кислоты 1,3-ДГА быстро гидратируется с образованием 1-гидроксиадамантиана:



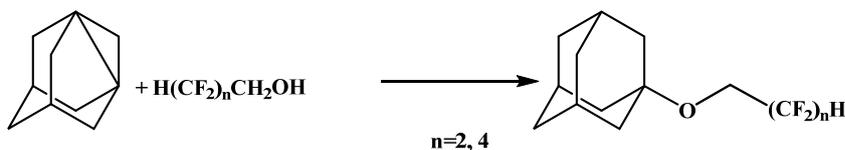
По-видимому, реакция идет через стадию образования адамантил-катиона.

В работе [3] указывается, что 1,3-ДГА при взаимодействии с метанолом в присутствии BF_3 в диэтиловом эфире быстро и легко с выходом 90 % образует 1-метоксиадамантиан:



Скорость реакции возрастает с увеличением кислотности исходного спирта. Так, некаталитическая реакция 1,3-ДГА с фторированными

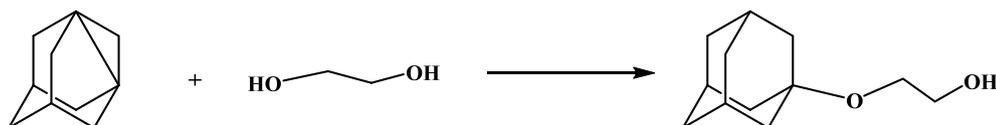
спиртами приводит к образованию простых адамантиловых эфиров за 30 минут с выходом 68–77 % [5]:



Следует отметить, что в молекулах полифторированных спиртов $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ присутствуют несколько реакционных центров, по которым может протекать реакция 1,3-ДГА. Это гидроксильная группа, метиленовая группа CH_2 (СН-кислотный центр), а также связи С-Ф. Однако, методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что реакция 1,3-ДГА с полифторированными спиртами протекает преимущественно по гидроксильной группе исходного спирта. По-видимому, это объясняется высокой кислотностью полифторированных спиртов ($\text{pK}_a=12,7$ [6]),

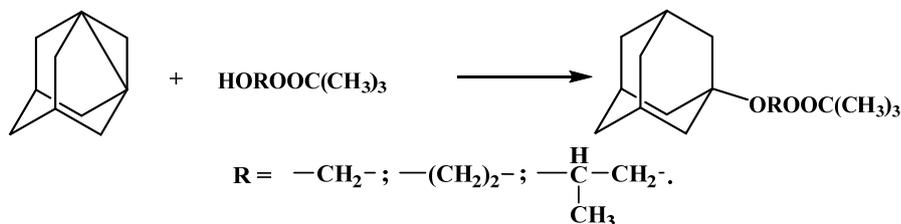
а также легкой протонируемостью молекулы ДГА [7]. Таким образом, реакция 1,3-ДГА с полифторированными спиртами является удобным препаративным методом получения полифторсодержащих эфиров адамантана по узловому положению, позволяющим получать подобные соединения в одну стадию без образования побочных и сопутствующих веществ.

Реакция 1,3-ДГА с избытком этиленгликоля при длительном нагревании приводит к получению 1-адамантилцеллозольва с высоким выходом [8]:



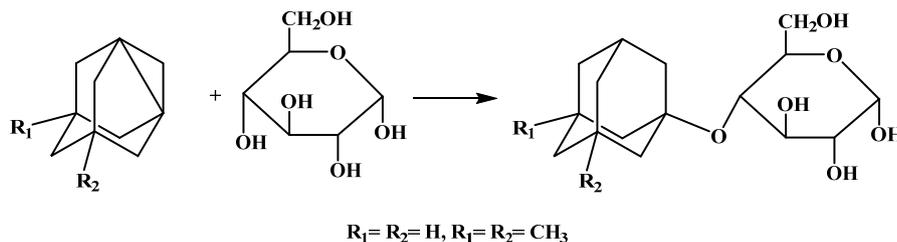
В работе [9] показано, что реакция 1,3-ДГА с пероксиспиртами значительно ускоряется в присутствии каталитических количеств серной

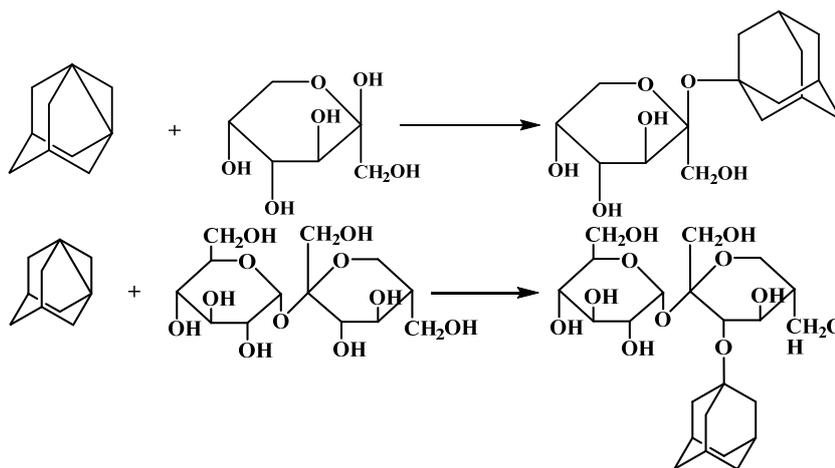
кислоты. При этом образуются 1-адамантиловые пероксиэфиры с выходом 75–90 %:



Введение адамантильной группы в молекулы природных соединений представляет определенный практический интерес, прежде всего для придания им липофильных свойств. Однако это не всегда представляется возможным из-за наличия в их структуре лабильных групп. В этом плане 1,3-ДГА и его 5,7-диметильный аналог

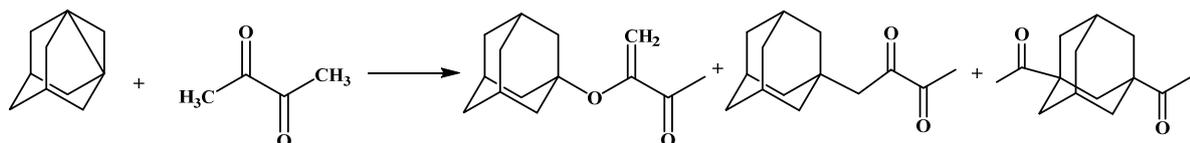
могут быть использованы для проведения таких реакций. Например, реакция 1,3-ДГА и 5,7-диметил-1,3-ДГА с углеводами протекала по глюкозидной гидроксильной группе в мягких условиях и в отсутствие катализатора. Данным способом осуществлено О-адамантилирование β -D-глюкозы, D-фруктозы и сахарозы [10]:





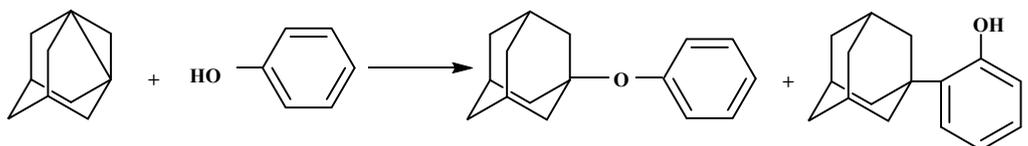
В литературе имеется пример реакции 1,3-ДГА с енольной формой α -дикетонсов, в частности, 2,3-пентандиона [11]. Помимо ожидаемых продуктов С-алкилирования по метиленовой и метильной группам 2,3-пентандиона, обнаружены продукты алкилирования енольных форм исходного дикарбонильного соединения с об-

разованием продукта О-адамантилирования, которые не образовывались в реакциях с участием алифатических кетонсов [12], β -дикетонсов [13] и β -дикарбонильных соединений [14, 15]. Однако выход его при проведении реакции в среде *n*-гексана не превышал 5%:



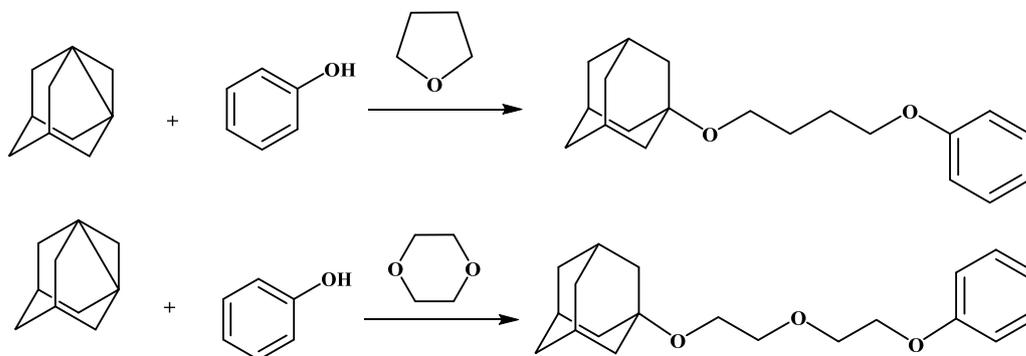
Фенолы вступают в реакцию с 1,3-ДГА значительно быстрее, чем алифатические спирты, так как их кислотность значительно выше. Уже при комнатной температуре 1,3-ДГА реагирует

с фенолом, основным продуктом реакции является адамантиловый эфир фенола. Кроме того, побочным продуктом является 2-(адамант-1-ил)фенол [16]:



Весьма необычно протекали реакции 1,3-ДГА с фенолом в среде фурана и диоксана. В реакци-

онной массе обнаружены продукты сопряженного включения фрагмента растворителя:

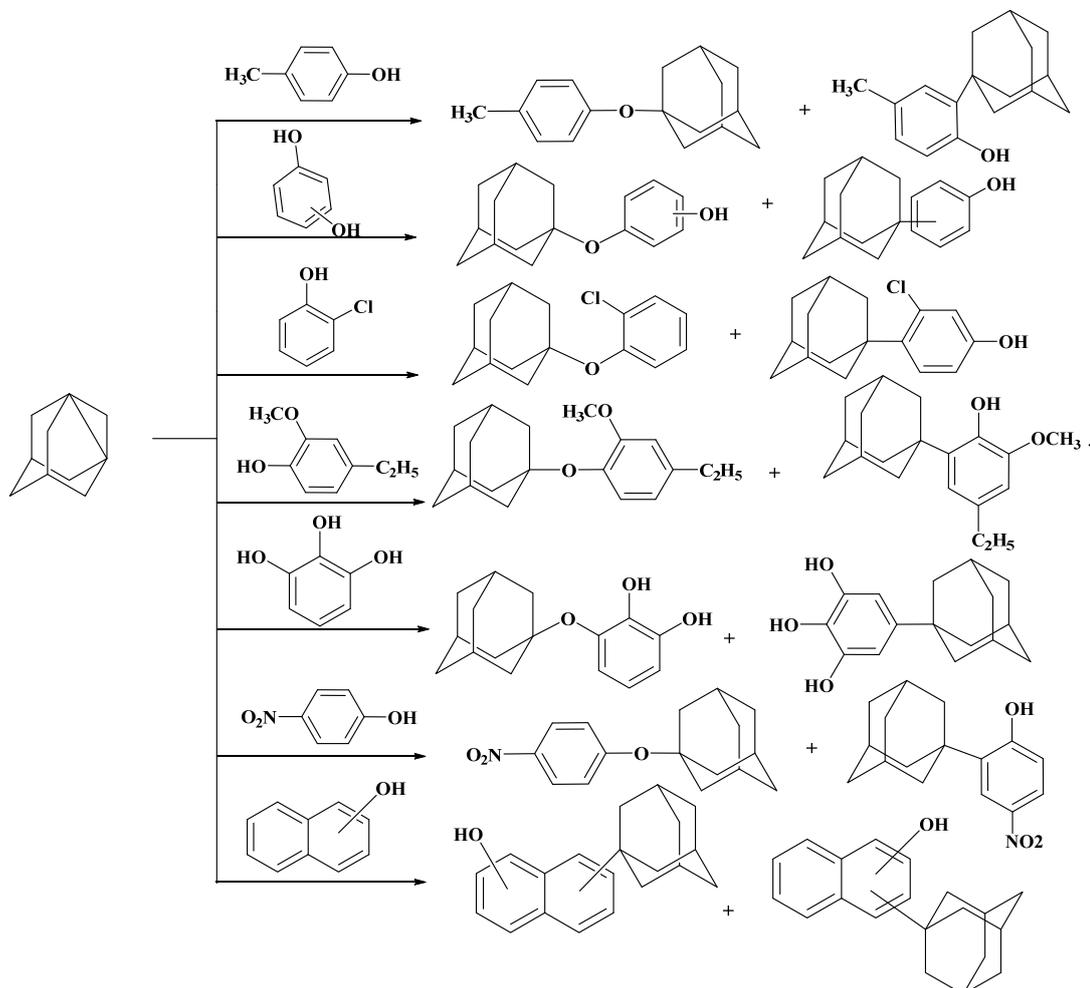


Эти реакции являются редким примером тримолекулярной реакции с участием 1,3-ДГА, представляющие как научный, так и практический интерес.

Реакции с производными фенола были подробно изучены в работах [17–20]. Во всех реакциях 1,3-ДГА наблюдалось образование как продуктов О-адамантилирования фенолов (адаман-

тиловые эфиры фенолов), так и продуктов С-адамантирования ароматического кольца (1-адамантилфенолы). Различие в хемоселективности реакций 1,3-ДГА с фенолами во многом зависела от природы субстрата, а также от

наличия кислотного катализатора. В отсутствие катализатора преимущественно образовывался продукт О-адамантирования, в присутствии катализатора – (1-адамантил)фенолы:



Выходы 1-адамантиловых эфиров фенолов при отсутствии катализатора составляли 81–95 %, (1-адамантил)фенолов – 5–19 %.

Аналогичные результаты получены и в реакциях 1,3-ДГА с двухатомными и трехатомными фенолами, а также с 1- и 2-нафтолами [21].

Таким образом, реакции 1,3-ДГА с фенолами, нафтолами и спиртами имеют препаративное значения для получения простых 1-адамантиловых эфиров с высокими выходами в мягких условиях, из которых особый интерес представляют фениловые эфиры. Реакции 1,3-ДГА с фенолами в присутствии кислотных катализаторов, по-видимому, протекают по карбоний-ионному механизму и приводят к образованию 1-адамантилфенолов. Кроме того, вследствие осуществления реакций в мягких условиях, возможно О-адамантирование спиртов и фе-

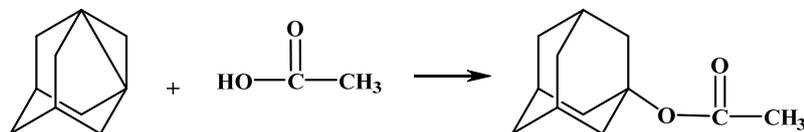
нолов, содержащих лабильные группы, например, пероксидную, нитро- и другие.

С другой стороны, эти реакции не позволяют использовать некоторые широко применяемые в органическом синтезе спирты в качестве растворителей в реакциях с участием 1,3-ДГА.

Реакции 1,3-ДГА с минеральными и органическими кислотами

Сложные адамантиловые эфиры органических кислот сравнительно малоизученный класс производных адамантана. Однако они представляют не только научный, но и практический интерес. Например, сложноэфирная адамантильная группа входит в состав структуры действующего вещества лекарственного препарата «Adaphostin», который проявляет высокую противораковую активность.

Существующие методы получения таких эфиров в основном основаны на реакциях 1-адамантанола с органическими кислотами и обычно очень продолжительны – 12–30 часов, что затрудняет их проведение. Применение 1,3-ДГА в реакциях с кислотами выглядит весьма перспективно и обнадеживающе.

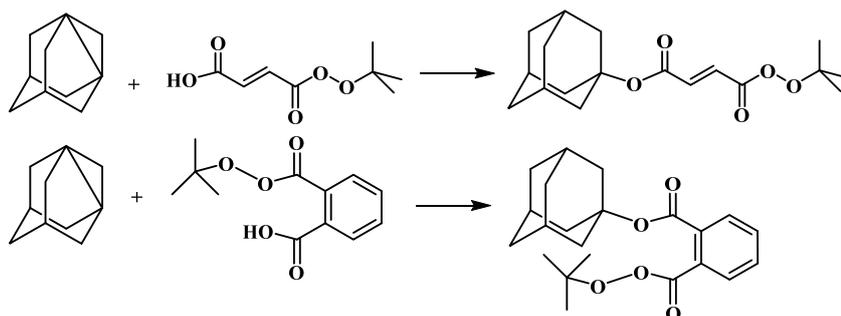


Реакция протекает очень быстро с большим экзотермическим эффектом, который был экспериментально определен калориметрическим методом и составил – 43,5 ккал/моль [22].

Реакция 1,3-ДГА с азотной кислотой в метилхлориде при –10 °С быстро приводит к образованию 1-нитроксиадамантана с выходом 93 % [23], а взаимодействие с пентаоксидом азота приводит к получению 1-нитрокси-3-

нитроадамантана с выходом 80 % [24].

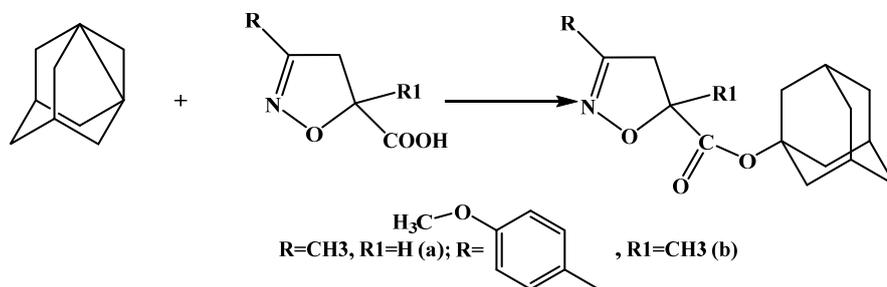
Так как многие реакции 1,3-ДГА идут при комнатной или пониженной температуре, то возможно осуществление реакций с участием лабильных или реакционно-способных групп. Например, 1,3-ДГА вступает в реакцию с трет-бутипероксималеиновой кислотой и трет-бутилпероксифталевой при охлаждении с сохранением пероксигрупп [25]:



При проведении этих реакций в ТГФ, как в случае с фенолом, также протекала реакция сопряженного включения растворителя.

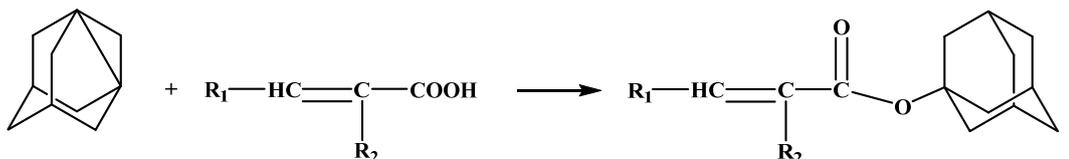
Реакция 4,5-дигидроизоксазолкарбоновых кислот с 1,3-ДГА при 100 °С, в мольном соотно-

шении 1,3-ДГА: кислота, равном 1:1, и продолжительности реакции 1 ч приводит к селективному образованию соответствующих О-адамантил-4,5-дигидроизоксазолатов с выходом 92–95 % [26, 27]:



Реакция 1,3-ДГА с некоторыми непредельными кислотами позволяет получать с высоким выходом в одну стадию адамантиловые эфиры этих кислот, которые являются мономерами для полимеров, широко используемых в волоконной оптике [28, 29]. Реакции протекают

в среде абсолютного диэтилового эфира в течение 0,5 часа, при температуре 30–35 °С и соотношении реагентов 1,3-ДГА: непредельная кислота 1:1,5, в инертной атмосфере с практически количественным выходом:



где $R_1=H$; $R_2=H, CH_3$; $R_1=C_6H_5$; $R_2=H$

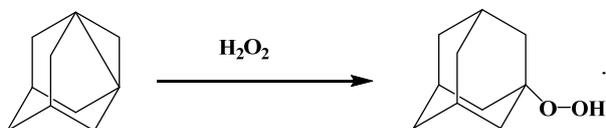
В аналогичных условиях 1,3-ДГА реагирует с другими карбоновыми кислотами. Так, с п-нитробензойной кислотой 1,3-ДГА образует адмант-1-ил-п-нитробензоат. Реакции протекают без участия катализаторов [4].

Реакции 1,3-ДГА с пероксидом водорода, органическими и кремнийорганическими пероксидами, надкислотами

Широко изучалось взаимодействие 1,3-ДГА с перекисью водорода, органическими гидропероксидами, надкислотами, органо-кремневыми пероксидами [30–32].

Первое сообщение о реакции 1,3-ДГА с пероксидом водорода появилось в 1990 г. [33]. Авторы использовали в реакции 30 %-ную перекись водорода, в результате чего была получена смесь гидропероксида адмант-1-ила (ГПА) и 1-адмантанола, которая не разделялась. Образование ГПА подтверждалось масс-спектром, другие свойства ГПА не изучались.

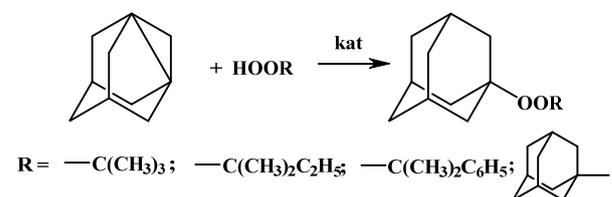
Позднее авторами обзора проводились систематические исследования по синтезу ГПА, в частности, изучалось влияние концентрации водного раствора пероксида водорода на селективность реакции 1,3-ДГА. Установлена зависимость выхода ГПА от содержания пероксида водорода, в результате чего было найдено, что при содержании H_2O_2 более 75 % образуется ГПА без заметного содержания 1-адмантанола, а в реакции с концентрированной (90–95 %) перекисью водорода был получен гидропероксид адмант-1-ила с выходом 75 %:



Взаимодействие осуществлялось при температуре $-20 \div -15$ °С в течение 15–30 минут в среде инертного растворителя при 2–10-кратном избытке пероксида водорода [34]. Кроме того, при использовании концентрированных растворов H_2O_2 образовывалась прозрачная вязкая жидкость, содержащая активный кислород, по видимому, отвечающая олигомерному пероксиду линейного или циклического строения. Позднее был разработан усовершенствованный спо-

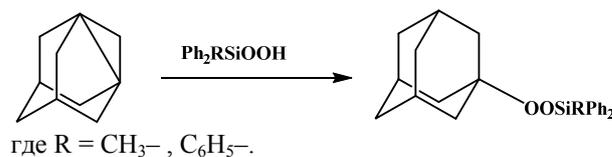
соб получения ГПА, исключаящий использование концентрированного пероксида водорода, вместо которого использовался его примерно 10 %-ный раствор в диэтиловом эфире [35].

Осуществлен ряд превращений 1,3-ДГА с различными органическими гидропероксидами без катализаторов в кипящем пентане. Проведение реакции в присутствии катализаторов позволило значительно ускорить процесс и снизить температуру проведения реакции [36]:



Реакция 1,3-ДГА с гидропероксидами кумила и трет-амила в присутствии эфирата трехфтористого бора позволила получить соответствующие диалкилпероксиды в безводном тетрагидрофуране (ТГФ) при комнатной температуре в атмосфере азота в течение 3–5 минут. Синтез ди-(1-адмантил)-пероксида осуществляли в присутствии серной кислоты, в безводном ТГФ в течение 1 часа. Выход продуктов присоединения ~ 70 % [30].

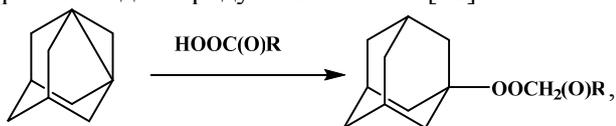
Был разработан метод синтеза кремнийорганических пероксидов с 1-адмантилпероксигруппой у атома кремния [31]:



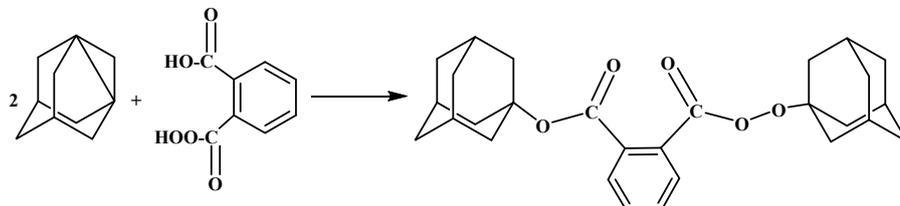
где $R = CH_3$ -, C_6H_5 -.

Также установлено, что 1,3-ДГА вступает в реакцию с надкислотами, которые являются одним из самых неустойчивых классов органических перекисных соединений. Большинство надкислот подвергается разложению уже при комнатной температуре, а также в присутствии сильных минеральных кислот. В связи с этим взаимодействие 1,3-ДГА с данными соединениями проводилось в среде абсолютного диэтилового эфира при температуре $0 \div 10$ °С без катализатора. В данных условиях реакция протекала с сохранением пероксидной связи, без

деструкции или окисления адамантильного ядра с выходом продуктов 80–95 % [32]:



где R= Me, Ph, Ad, Ph CH₂, AdCH₂.

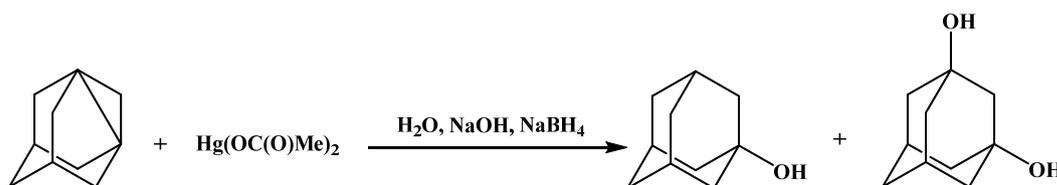


Таким образом, реакции Н-О-О- связи с 1,3-ДГА в мягких условиях протекают с сохранением пероксидной связи и приводят к образованию труднодоступных пероксидных соединений адамантана у узлового углеродного атома.

Аналогично, без применения катализатора был осуществлен синтез перэфира, содержащего адамантильный радикал в перэфирной группе, реакцией алкилирования мононадфталевой кислоты 1,3-ДГА [36]:

Другие реакции 1,3-ДГА, приводящие к образованию связи углерод – кислород

Взаимодействие 1,3-ДГА с водным раствором ацетата ртути с последующей обработкой едким натром и боргидридом натрия привело к образованию 1-адамтананола (выход – 47 %) и 1,3-адамтанандиола (9 %) [4]:

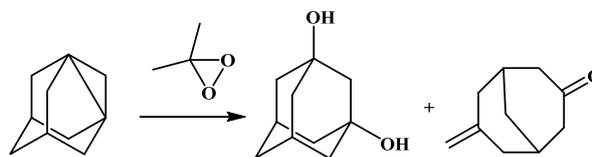


Особенностью реакции является образование продукта 1,3-замещения – 1,3-адамтанандиола.

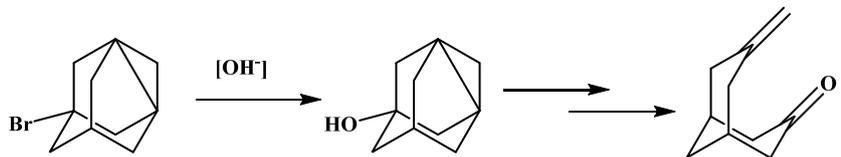
Аналогично протекает и реакция 1,3-ДГА с оксихлоридом хрома в ЧХУ или дихлорметане. Выходы 1-адамтананола и 1,3-адамтанандиола составляют 64 и 24 % соответственно [37].

Реакция 1,3-ДГА с ацетонитрилом в присутствии серной кислоты приводит к образованию смеси 1-гидрокси- и 1-ацетиламиноадамтанов [38].

При взаимодействии 1,3-ДГА с диметилдиоксираном образуются 1,3-дигидроксиадамтан и продукт фрагментации адамантанового ядра [37]:

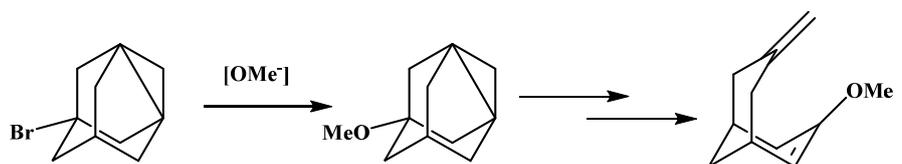


Среди производных 1,3-ДГА следует отметить необычную реакционную способность 5-бром-1,3-дегидроадамтана и его высокую склонность к последующему раскрытию цикла [39]. Быстрый гидролиз при повышении температуры от – 35 до +20 °С приводит к образованию 7-метиленбицикло[3.3.1]нонан-3-она:



Из представленной схемы видно, что пропеллановая связь в данном соединении оказывается менее реакционноспособной, чем связь С-Br.

Подобное же раскрытие цикла имеет место и в реакции с метанолом. Конечным продуктом данного взаимодействия является соответствующий метилвиниловый эфир.

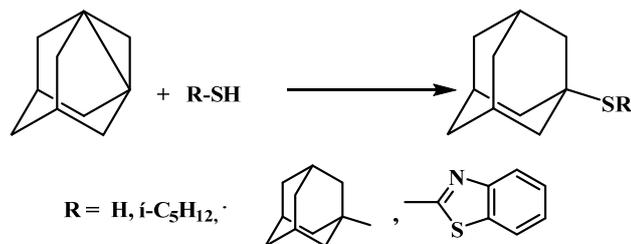


2. Реакции, протекающие с образованием новой связи углерод – сера и углерод – селен

Синтез адамантилтиолов в настоящее время вызывает повышенный интерес из-за участия тиольной связи в реакциях с наноразмерными частицами золота, а адамантильной группы – в связывании с привитыми на различные поверхности молекулы β -циклодекстрина. В результате образуются наноразмерные золотосо-

держающие слои, которые можно использовать в микроэлектронике.

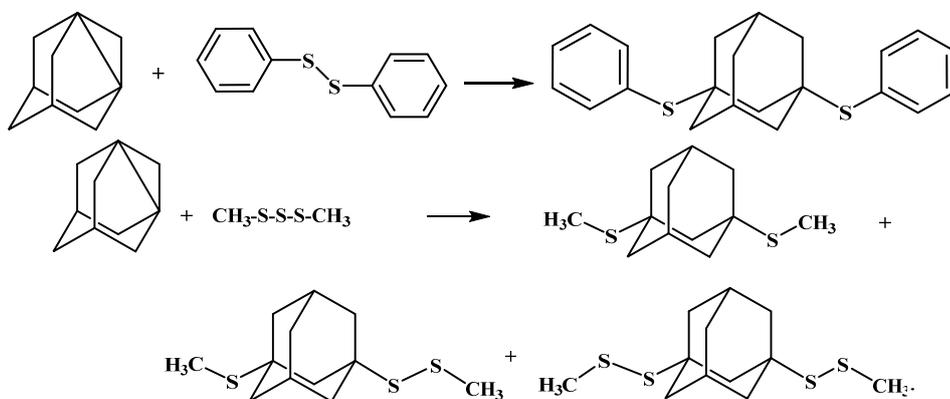
Синтез тиопроизводных адамантана традиционными методами, как правило, многостадийен и сопровождается невысокими выходами целевых продуктов. В этой связи реакция 1,3-ДГА с сероводородом путем барботажного последнего через раствор 1,3-ДГА в диэтиловом эфире приводила к образованию 1-адамантилмеркаптана с высоким выходом [40]:



Дальнейшее присоединение второй молекулы 1,3-ДГА к синтезированному тиолу привело к образованию диадамант-1-илсульфида с выходом 70 %. В качестве тиолов были использованы также *n*-амилмеркаптан и 2-меркаптобензотиазол [40]. Реакция присоединения к 1,3-ДГА соединений по связи SH протекает достаточно легко, однозначно и с высоким выходом приводит к сульфидам адамантана.

Как показано ранее в реакциях с кислоро-

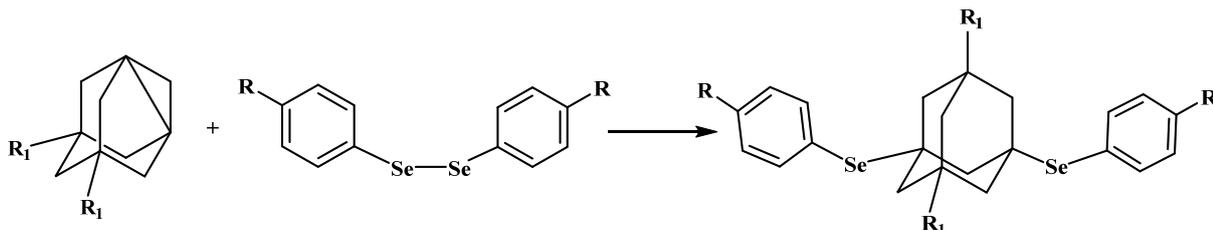
дом, а также в исследовании [41], 1,3-ДГА и его гомологи способны участвовать в радикальных реакциях через промежуточное образование 1,3-бирадикала. С целью изучения возможности использования данного свойства мостиковых [3.3.1]пропелланов в реакциях, включающих расщепление связи элемент – элемент, изучено взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с дифенилдисульфидом [42–44] и диметилтрисульфидом [45]:



Показано, что при реакции с симметричными дисульфидами селективно образуется симметричный продукт 1,3-дизамещения адамантана. Взаимодействие 1,3-ДГА с диметилтрисульфидом приводит к смеси всех трех продуктов рекомбинации 1,3-адамантиленбирадикала с моно- и дисеросодержащими радикалами, образованными при разрыве связи S-S, с преимущественным содержанием несимметричного продукта. Образования элементарной серы не обнаружено. Очевидно, при взаимодействии образуется 1,3-адамантиленбирадикал и происходит гомолити-

ческое расщепление связи S-S с образованием радикалов, рекомбинация которых приводит к получению 1,3-дитиопроизводных адамантана.

Так как связь между атомами селена слабее, чем между атомами серы, образование адамантилен-1,3-бирадикала дает возможность получения ряда симметричных селенопроизводных адамантана. Взаимодействие 1,3-ДГА и 5,7-диметил-1,3-ДГА с бис-фенилдиселенидом и бис-4-хлорфенилдиселенидом протекает уже при комнатной температуре с высокой скоростью и селективностью [46, 47]:



где R=H, R₁=H ; R=H, R₁=CH₃ ; R=Cl, R₁=H ; R=Cl, R₁=CH₃

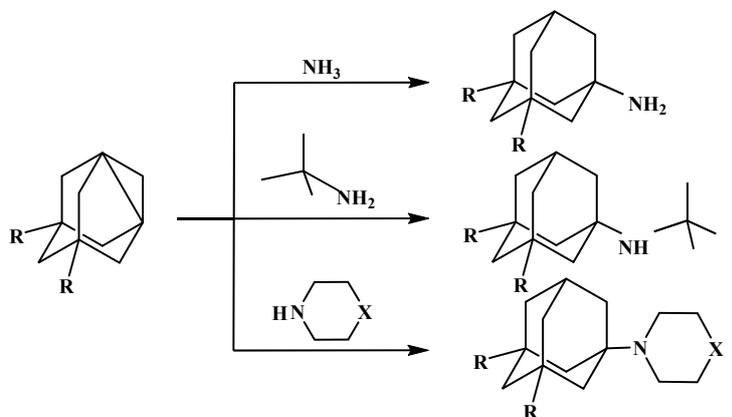
3. Реакции 1,3-ДГА, протекающие с образованием связи углерод – азот

Азотсодержащие производные адамантана являются весьма перспективными соединениями с точки зрения их применения в медицине и фармакологии [48]. Ряд соединений данного класса проявляет высокую биологическую активность, некоторые (ремантадин, мидантан, мемантин и др.) используют в качестве лекарственных препаратов. Представляется актуальным как поиск удобных одностадийных путей синтеза известных соединений, так и получение новых веществ данного класса. В настоящее время слабо изучены реакции пропелланов с веществами, содержащими связи N-H, поэтому осуществление таких реакций имеет важное практическое значение для получения азотсодержащих производных адамантана.

Реакции 1,3-ДГА с аммиаком и аминами

Исходя из строения и свойств связи N-H в молекулах аммиака и алифатических аминов, следовало предположить проблематичность прямого N-алкилирования пропелланами данных соединений в относительно мягких условиях. Известно, что аминогруппа легко вступает в реакции, сопровождающиеся присоединением протона, а отдавать его способна только при участии сильнейших оснований. В литературе также приводятся сведения об отсутствии взаимодействия [1.1.1]пропеллана с пиперидином по связи N-H [49, 50].

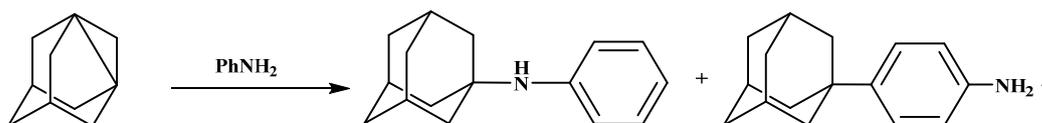
Авторами установлено, что 1,3-ДГА и его алкилзамещенные гомологи реагируют с сильными основаниями: с аммиаком, первичными аминами (*tert*-бутиламин), а также гетероциклическими соединениями, аналогичными по строению вторичным аминам (пиперидин, морфолин, пиперазин) [51]:



где R=H: X= -CH₂-, -O-, -NH- ; R=CH₃, X= -NH-

Реакции протекали в абсолютном *n*-гексане или в среде избытка исходного аминопроизводного при температуре 70–110 °С в течение 6–8 часов.

Интересно, что в реакции 1,3-ДГА с анилином образуются два продукта алкилирования: по аминогруппе и в *para*-положение бензольного кольца в соотношении 4:1:

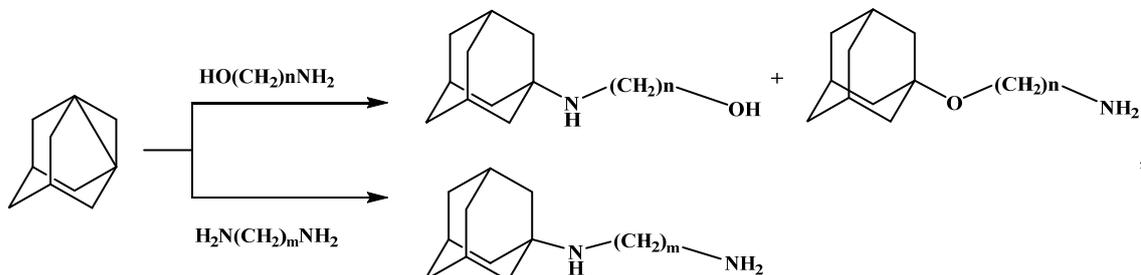


Авторы предполагают для данных реакций механизм, включающий промежуточное образование адамантального катиона, который далее

атакует анилин в указанное положение [52]. Таким образом, данную реакцию можно рассматривать как алкилирование анилина адаманталь-

ным катионом. Отсюда следует, что 1,3-ДГА в силу чрезвычайно высокой реакционной способности может конкурировать за протон с такими соединениями, как анилин [53].

В реакциях 1,3-ДГА с бифункциональными соединениями, например аминспиртами, наблюдается образование смесей продуктов О- и N-алкилирования [7]:

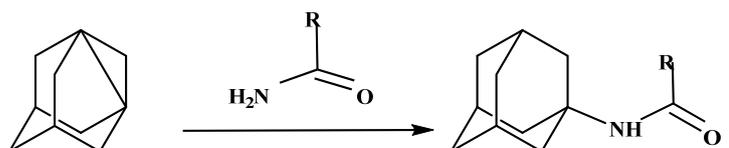


где $n=2, 3$; $m=2, 6$

Образование смеси продуктов при взаимодействии с ω -аминоалканами вызывает определенный интерес, так как протоноподвижность гидроксильной группы несравненно выше, чем аминогруппы, в связи с чем следовало ожидать преимущественного, если не исключительного присоединения изучаемого пропеллана по связи О-Н.

Реакции 1,3-ДГА с амидами кислот

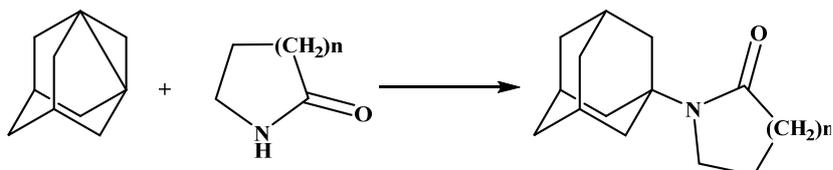
Известно [54], что амиды карбоновых кислот являются менее основными соединениями, чем первичные и вторичные амины, и ожидалось, что они должны легче вступать в реакцию присоединения к 1,3-ДГА. Действительно, взаимодействие 1,3-ДГА с формамидом и бензамидом уже при температуре кипения диэтилового эфира привело с хорошим выходом к N-формиламино-1-адамантану [51]:



где $\text{R}=\text{H}, \text{Ph}$

Проведена реакция 1,3-ДГА с циклическими амидами ω -аминокислот – α -пирролидоном

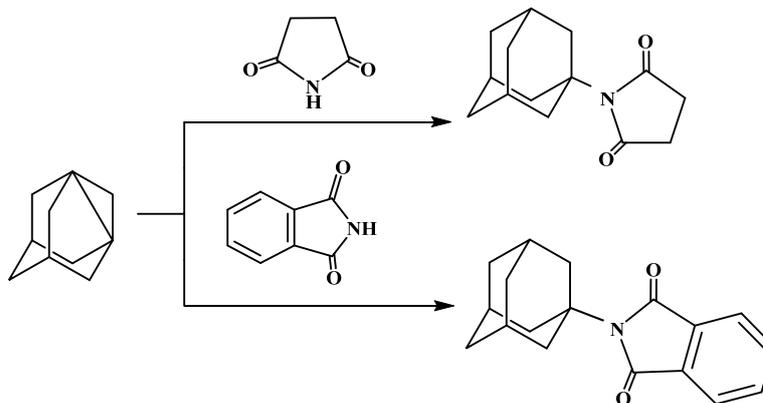
и ϵ -капролактомом [55]. Выходы продуктов составляли 60–70 %:



где $n=1, 3$.

Еще более легкое протекание процесса адамантирования наблюдалось при взаимодействии

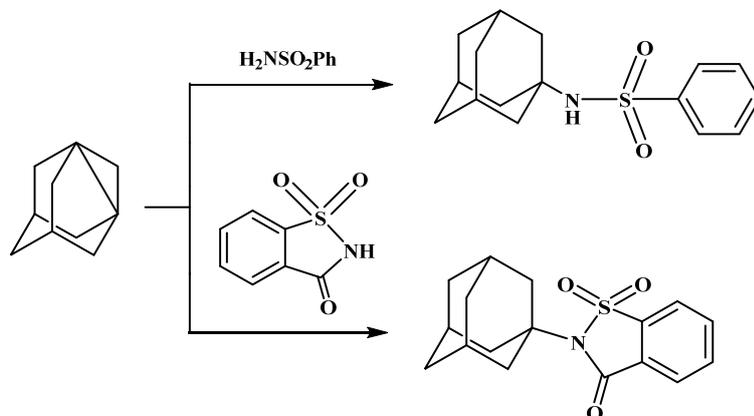
1,3-ДГА с имидами дикарбоновых кислот – сукцинимидом и фталимидом [51]:



В этих случаях время реакции при температуре кипения диэтилового эфира составляло 2–3 часа, а выходы продуктов адамантирования достигали 95 %. При смешении раствора 1,3-

ДГА с фталимидом отмечался заметный экзотермический эффект.

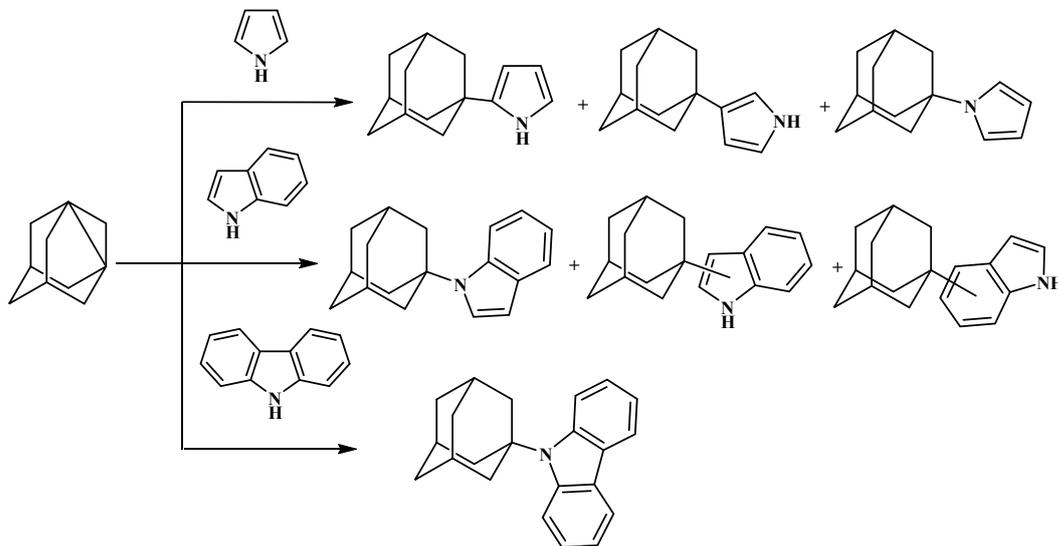
1,3-ДГА способен реагировать со слабыми NH-кислотами [56]:



Примечательно, что в случае реакции 1,3-ДГА с сахарином образуются два соединения. Однако удалось выделить только продукт N-адамантирования, так как при хроматографировании на силикагеле происходила изомеризация продукта O-адамантирования в продукт присоединения по связи NH.

Реакции 1,3-ДГА с азотсодержащими гетероциклами

Традиционные способы введения адамантильной группы в молекулы гетероциклов, как правило, трудоемки и связаны с использованием сильноокислых сред, поэтому перспективным является использование 1,3-ДГА в качестве исходного реагента. Так, осуществлено взаимодействие 1,3-ДГА с азотсодержащими гетероциклами ряда пиррол – индол – карбазол [57]:

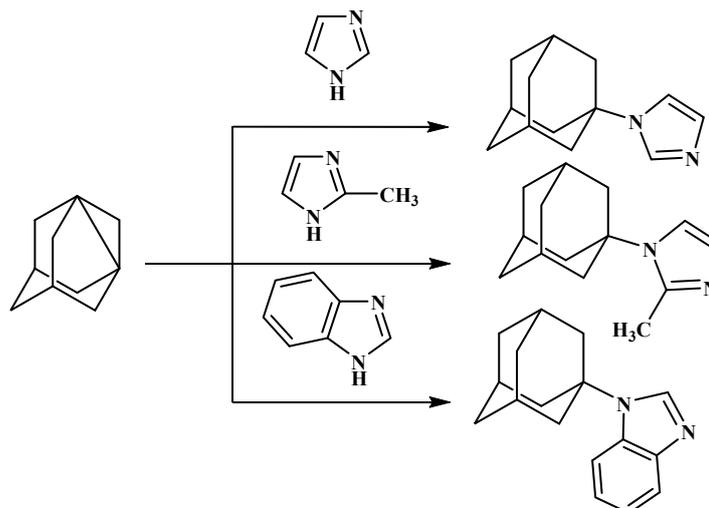


Суммарные выходы продуктов данных реакций составили 65–80 %. Согласно данным хромато-масс-спектрометрии, при взаимодействии 1,3-ДГА с пирролом и индолом образовывалась смесь N- и C-замещенных продуктов, причем обнаружено, что адамантирование индола протекает не только в азольное кольцо, но и в бензольное. В случае пиррола адамантирование протекает как по связи N-H, так и в положения 2 и 3. Доля продукта N-алкииро-

вания индола выше, чем в случае пиррола. Взаимодействие 1,3-ДГА с карбазолом приводит только к продукту N-алкиирования.

Различие в протекании данных реакций, по-видимому, связано с увеличением подвижности протона связи N-H в ряду пиррол<индол< карбазол.

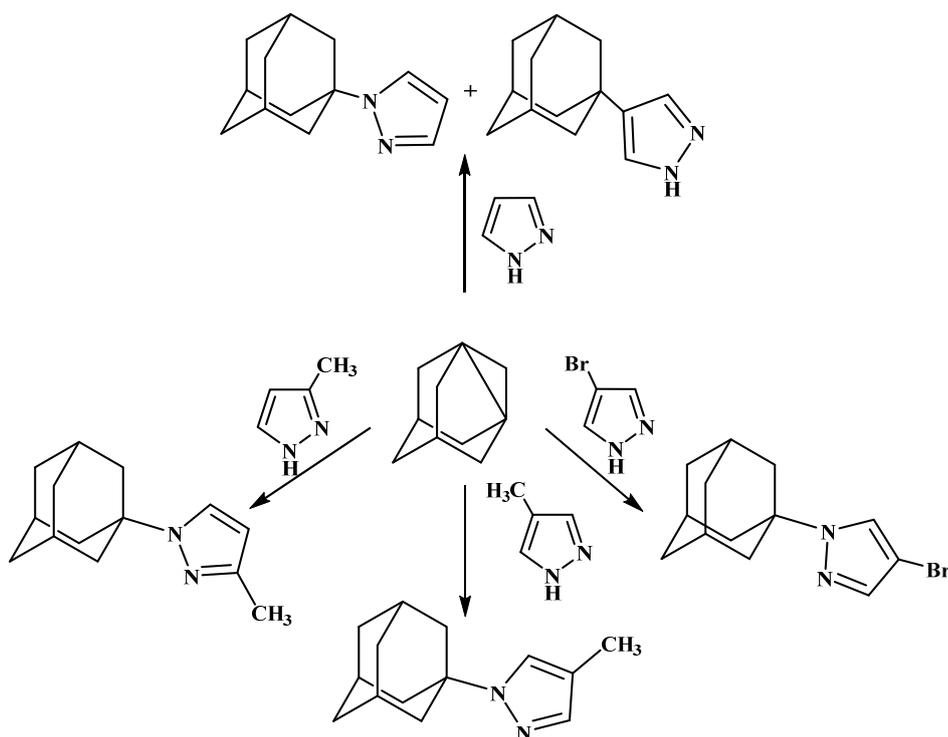
Имидазол, 2-метилимидазол и бензимидазол вступают в реакцию с 1,3-ДГА преимущественно с образованием N-замещенных соединений [58]:



В качестве минорных продуктов образуются гетериладамантаны, в которых адамантильная группа связана с углеродными атомами азолов.

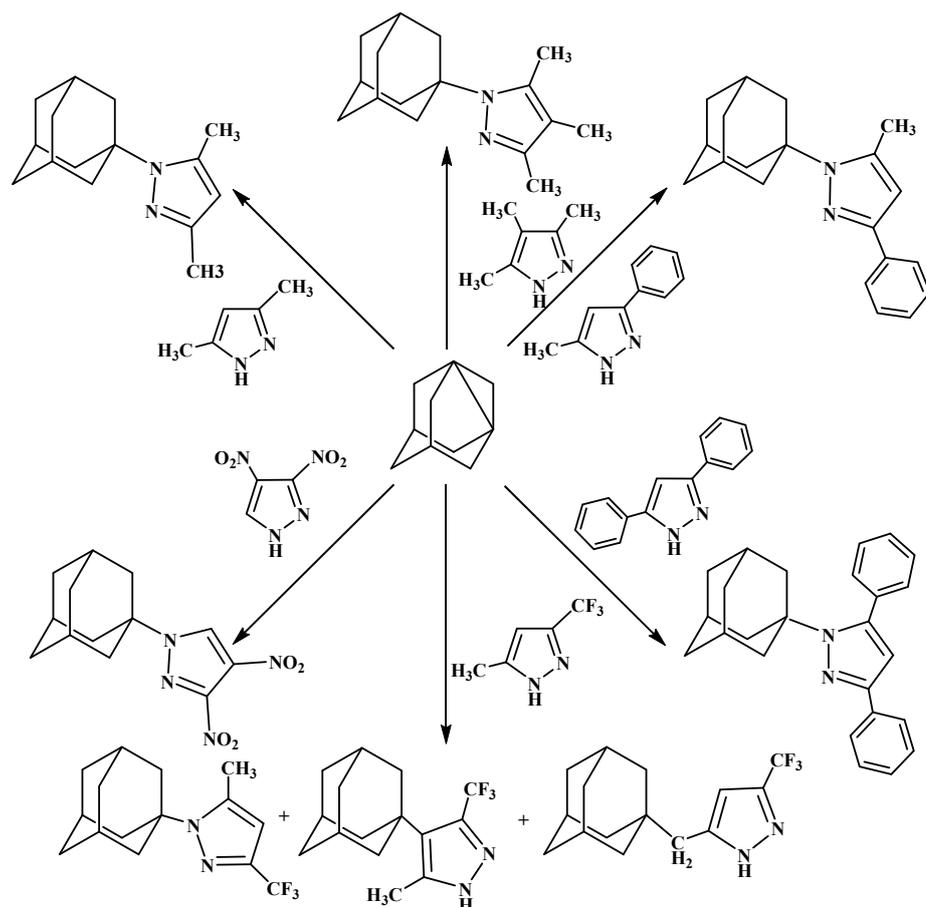
Проведено прямое адамантирование пиразола и ряда его производных [59]. Показано, что присоединение 1,3-ДГА к незамещенному пира-

золу протекает в основном по связи N-H, выход продукта составил 65 %, побочным продуктом является 4-адамант-1-илпиразол. Взаимодействие 1,3-ДГА с монозамещенными пиразолами [3(5)-метилпиразол, 4-метил- и 4-бромпиразол] привело к получению 1-адамантилзамещенных продуктов по первому атому азолов:

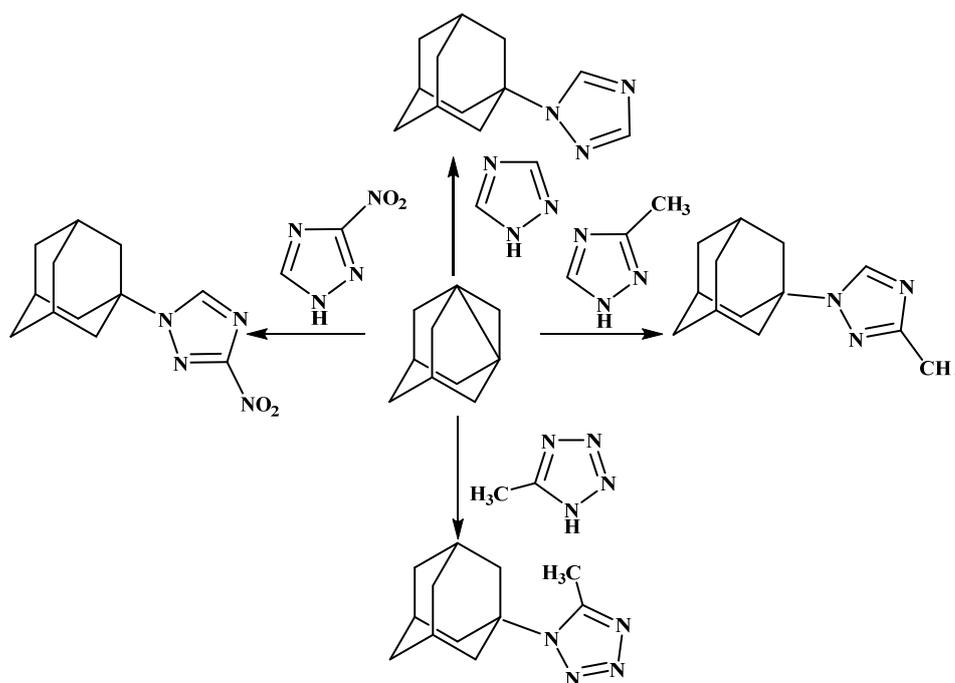


Адамантирование 1,3-ДГА 3,5- и 3,4-дизамещенных пиразолов: 3,5-диметилпиразола, 3(5)-фенил-5(3)-метилпиразола, 3,5-дифенилпиразола, 3-(трифторметил)-5-метилпиразола, 3,4-динитропиразола, и 3,4,5-триметилпиразола также дает преимущественно 1-адамантилзамещенные продукты по первому атому азолов.

При взаимодействии 1,3-ДГА с 3,5-*R* пиразолами, помимо основного продукта N-адамантирования, также образуются продукты C-адамантирования с выходом $\leq 25\%$ [60, 61]. Для полученных несимметричных 1-(адамант-1-ил)-3,5-*R*-пиразолов характерно наличие таутомерных форм:

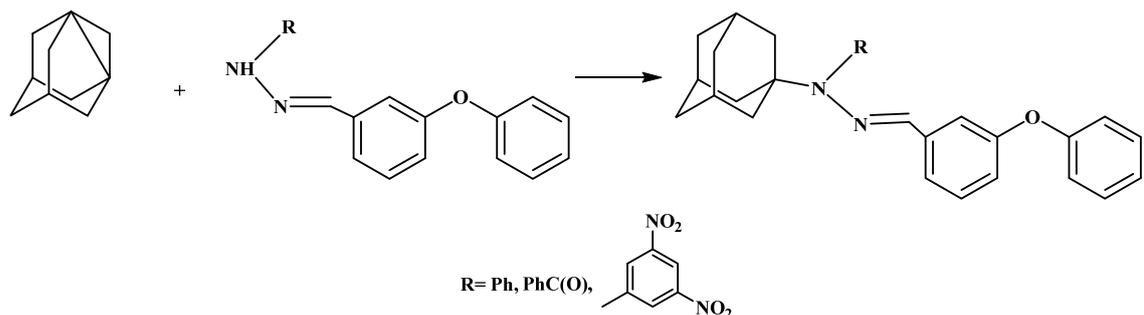


Аналогичным образом протекали реакции изводными [62], а также тетразолами [63]: 1,3-дегидроадамантана с триазолом и его про-



Рассмотренные реакции могут быть предложены в качестве препаративного метода синтеза ряда адамантилсодержащих гетероциклов.

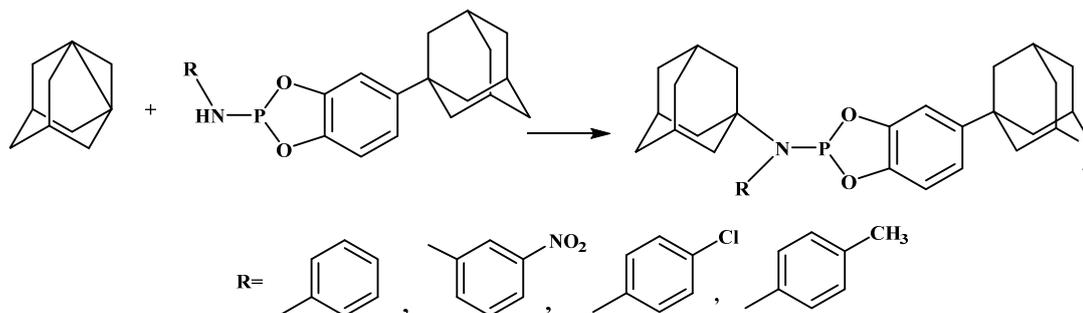
Другие реакции 1,3-ДГА по связи NH
 В работе [64] приведены результаты исследования взаимодействия 1,3-ДГА с гидразонами:



Авторами отмечается, что замена сильных электроноакцепторных заместителей у атома азота на фенильную группу в одинаковых условиях снижает скорость реакции. Для выяснения качественной зависимости скорости реакции от основности азотсодержащих соединений, а также с целью выяснения механизма N-адамантилирования азотистых оснований 1,3-дегидроадамантаном были проведены кинетические исследования на примере реакции 1,3-ДГА с гидразонами.

Было установлено, что с повышением основности реагентов скорость реакции падает, а сама реакция протекает по бимолекулярному механизму.

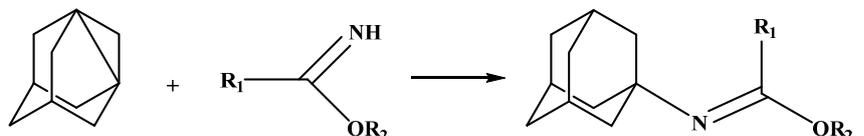
Осуществлено также взаимодействие 1,3-ДГА с эфироидами пирокатехинфосфористой кислоты [65], обладающими низкой основностью благодаря электроноакцепторному влиянию кислотной группы с атомом фосфора, с одной стороны, и электроноакцепторными группами у атома азота, с другой стороны:



Реакция проводилась в среде метиленхлорида при стехиометрических соотношениях реагентов в течение 3–5 часов. Выходы продуктов составили 58–77 %, причем авторами также отмечено влияние электроноакцепторных

свойств радикала R на скорость реакции.

В работе [66] представлены результаты исследований по адамантилированию 1,3-дегидроадамантаном имидатов, в том числе фосфорилированных имидатов:



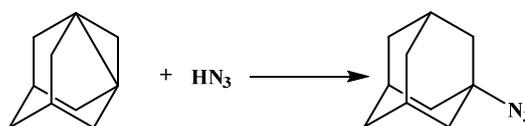
где $R_1 = \text{Ph, Me}$; $R_2 = i\text{-Pr, Bu}$

Присоединение 1,3-ДГА проводилось при стехиометрических соотношениях реагентов или небольшом избытке имидата, в качестве растворителя использовалась смесь гептана и пентана (3:1), реакция протекала в течение 6 часов при температуре 65–75 °С.

Изучение взаимодействия 1,3-ДГА с С-фосфорилированными имидатами было продолжено с другими представителями данного класса соединений – диалкоксифосфорилалкилимида-

тана при незначительном избытке имидата в течение 6–7 часов [66].

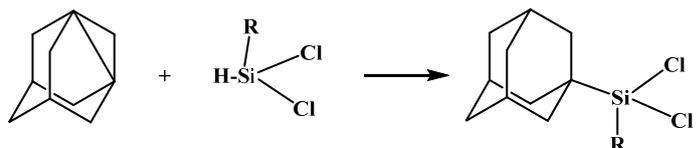
Реакция 1,3-ДГА с безводным азидом водорода протекала при комнатной температуре [67]. Выход продукта 1-адамантилазида составил 90 %:



Таким образом, 1,3-ДГА является перспективным синтоном для получения разнообразных аминопроизводных адамантана, что позволит в будущем сделать синтетически доступными многие соединения данного строения.

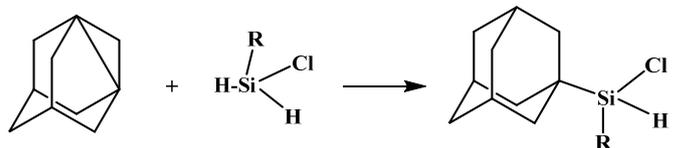
4. Реакции 1,3-ДГА, протекающие с образованием связи углерод – кремний

Традиционными методами введения адамантильного радикала непосредственно у атома кремния являются реакция Вюрца, отличающаяся не технологичностью, низкими селективностью и выходами целевых соединений;



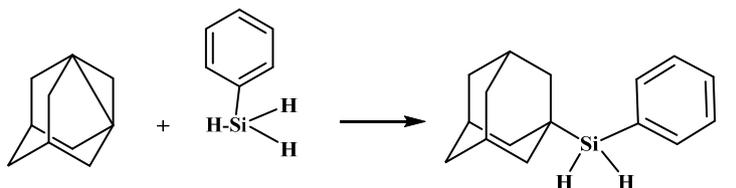
где R = Me, Cl

Осуществлена также реакция между данным пропелланом и рядом органодингидрихлорсиланов:



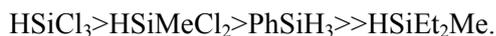
где R = Ph, AdCH₂CH₂

Синтез осуществлялся в среде абсолютного гексана при температуре его кипения, при 2–5-кратном избытке исходных органохлорсиланов в течение 4 часов. Выход продуктов адамантирования после очистки вакуумной перегонкой составил 70 и 74 % соответственно [69].



Снижение температуры процесса до 30 °С за счет замены гексана пентаном приводит к увеличению продолжительности реакции до 9 часов и снижению выхода продукта до 20 %.

Показано, что гидридсиланы по отношению к 1,3-ДГА располагаются по убыванию реакционной способности в следующий ряд:



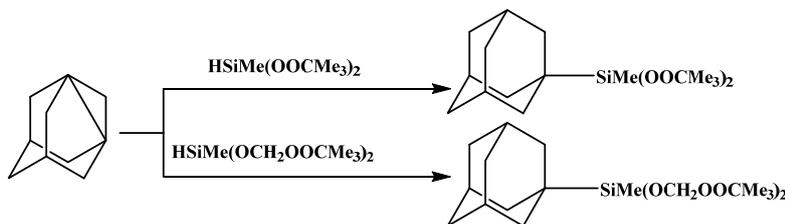
литийорганические реакции, которые являются препаративно-сложными; газофазный синтез адамант-1-илтрихлорсилана. Все указанные способы малоэффективны. Более удобным и перспективным методом синтеза соединений со связью Si-Ad является присоединение кремнийорганических веществ к 1,3-ДГА.

Ряд работ посвящен изучению реакции гидросилилирования 1,3-ДГА. Показано, что гидридсодержащие органохлорсиланы способны к присоединению к 1,3-ДГА в мягких условиях без катализатора [68]:

Изучено также взаимодействие 1,3-ДГА с фенилсиланом, протекающее в среде гексана при температуре кипения реакционной массы в течение 3 часов, приводящее к получению адамант-1-илфенилдингидридсилана с выходом 70 % [69]:

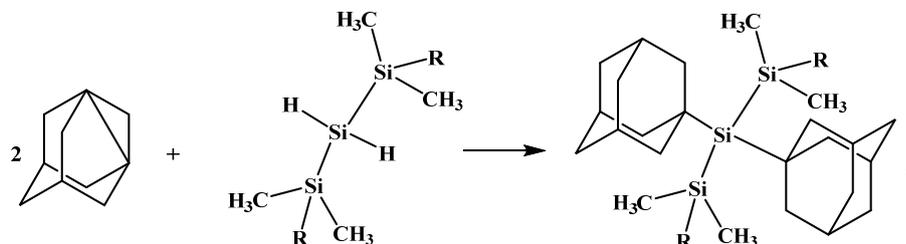
Данная зависимость хорошо согласуется с литературными данными [70] по реакционной способности гидридсиланов в реакциях гидросилилирования.

В работе [71] также осуществлена реакция 1,3-ДГА с кремнийорганическими и кремнийсодержащими дипероксидами. Реакцию осуществляли в среде абсолютного диэтилового эфира при температуре его кипения в течение 1–1,5 часов:



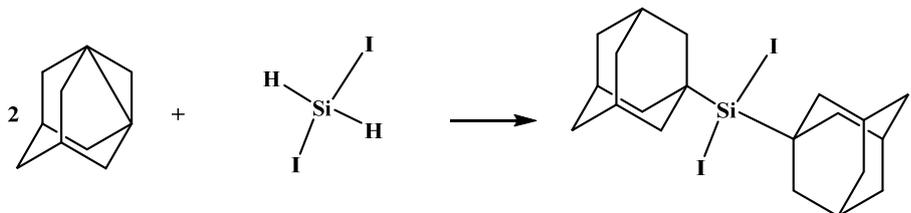
Выход пероксидов составил 95 и 89 % соответственно. Высокий выход продуктов присоединения свидетельствует о значительном электроакцепторном влиянии трет-бутилпероксигруппы, поляризующем связь Si-H в исходных дипероксидах.

Взаимодействие 1,3-ДГА с метилдиэтилси-



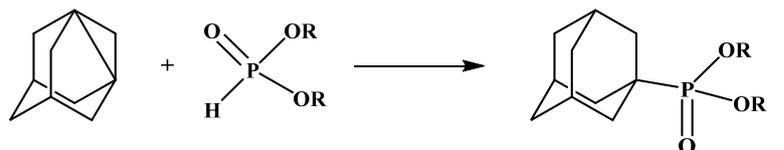
где $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

В свою очередь дийодсилан реагировал с 1,3-ДГА в пентане в течение 2 часов с образованием диадамантилдийодсилана с высоким



5. Реакции 1,3-ДГА, протекающие с образованием новой связи углерод – фосфор

Широкие исследования проводились по изучению реакций между 1,3-ДГА и различными фосфорорганическими соединениями.



где $R = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$.

Следует отметить, что эфиры 1-адамантилфосфоновой кислоты являются известными, описанными в литературе соединениями [75]. Способ же получения эфиров через 1,3-ДГА является более перспективным, так как позволяет повысить выход и снизить время реакции. Таким образом, 1,3-ДГА является первым углеводородом, к которому удалось осуществить прямое присоединение слабой Р-Н-кислоты.

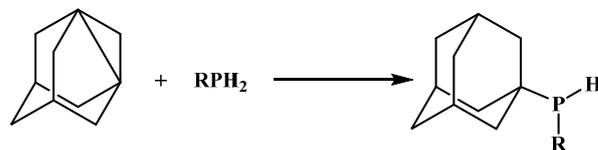
В работах [74, 76] показано, что дипропил- и дибутилфосфиты так же легко присоединяются к 1,3-ДГА с образованием соответствующих эфиров 1-адамантилфосфоновой кислоты. Было осуществлено взаимодействие 1,3-ДГА с некоторыми первичными фосфинами.

ланом при многочасовом кипячении (30 часов) осуществить не удалось [68].

Приводятся сведения об алкилировании 1,3-дегидроадамтаном 1,3-дифенил-1,1,3,3-тетраметилтрисилана и 1,1,1,3,3,3-гексаметилтрисилана в присутствии гексахлорплатиновой кислоты в гексане или изопропаноле [72]:

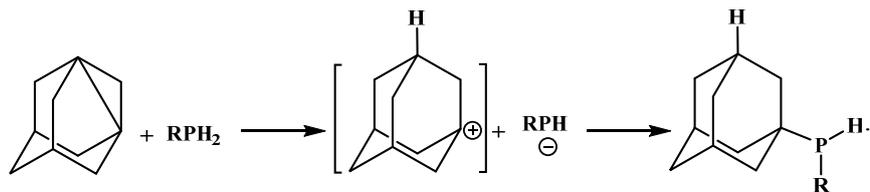
выходом (87 %) в отсутствии катализатора гидросилилирования [72]:

Было обнаружено, что диметилфосфит и диэтилфосфит легко присоединяются к 1,3-дегидроадамтану с образованием соответствующих эфиров 1-адамантилфосфоновой кислоты [73, 74]:



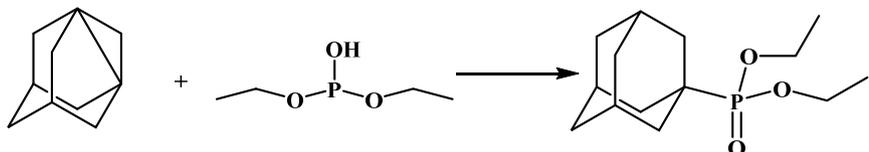
где $R = -\text{C}_6\text{H}_5; -\text{n-C}_9\text{H}_{19}; -\text{Ad}$.

Обнаружено, что при переходе от $R = -\text{C}_6\text{H}_5$ к $R = -\text{n-C}_9\text{H}_{19}$ заметно снижается выход продукта. Продукт присоединения 1-адамантилфосфина выделить не удалось [73]. Автор объясняет это снижением кислотности при переходе от $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ к AdPH_2 . Взаимодействия первичных фосфинов с 1,3-ДГА описывается авторами с позиции электрофильного присоединения через стадию образования адамантического катиона:



Однако в реакции 1,3-ДГА с диэтиловым эфиром ортофосфористой кислоты, по данным

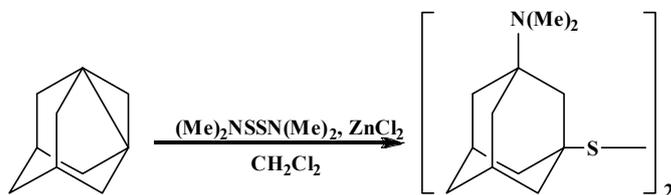
работы [77], неожиданно образуется продукт, содержащий пятивалентный фосфор:



Реакции с образованием 1,3-дизамещенных адамантанов с различными гетероатомами

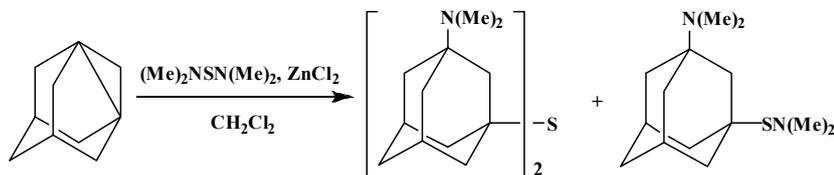
Обнаружено [78], что присоединение бис-(диметиламино)дисульфида к 1,3-ДГА протека-

ет особенно легко по сравнению с циклопропаном, фенилциклопропаном или норкараном, с образованием бис(3-диметиламиноадамантан-1-ил)дисульфида с выходом 89 %:



При использовании в этой реакции бис-(диметиламино)сульфида получается смесь сульфида

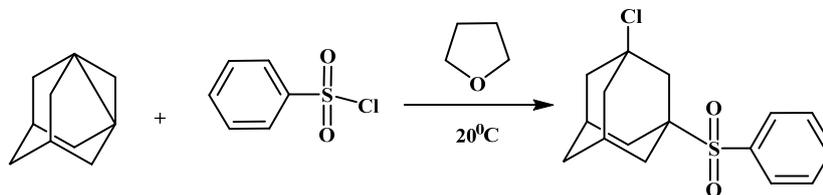
и сульфенамида в соотношении 1:4 (по данным спектра ПМР и жидкостной хроматографии):



Однако выделить эти вещества в индивидуальном состоянии не удалось, а их строение подтверждалось только данными ИК- и ПМР-спектроскопии реакционных масс.

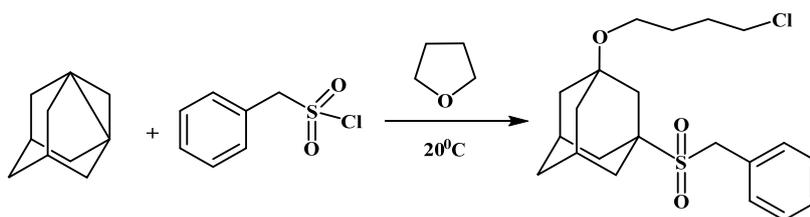
и сульфенхлоридами [78]. Бензолсульfoxлорид в ТГФ легко присоединяется к 1,3-ДГА с образованием фенил-3-хлорадамантилсульфона с выходом 55 % (после перекристаллизации):

1,3-ДГА легко реагирует с сулфо- [79–81]



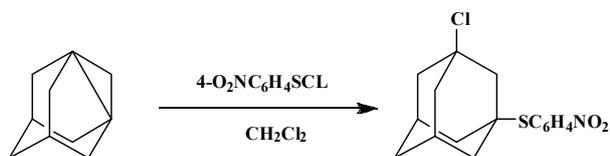
В то же время в аналогичных условиях при взаимодействии 1,3-ДГА бензилсульfoxлоридом образуется продукт сопряженного присое-

динения – 1-(4-хлорбутокси)-3-бензилсульfoxниладамантан [80]:

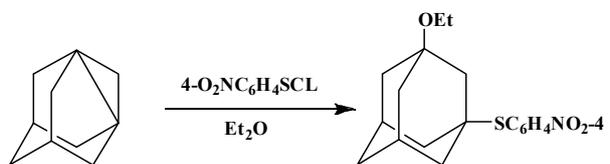


Эта реакция – первый пример сопряженного присоединения сульфонилхлорида и эфира к циклопропановому кольцу [3.3.1]пропеллана. По мнению авторов, отличие этой реакции от взаимодействия бензолсульфохлорида с 1,3-ДГА [79] можно объяснить тем, что бензилсульфохлорид присоединяется к ДГА с образованием катионного интермедиата, а бензолсульфонилхлорид, вероятно, реагирует по радикальному механизму.

4-Нитрофенилсульфенхлорид в хлористом метилена гладко присоединяется к 1,3-ДГА при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ с разрывом связи S-Cl с образованием (3-хлорадамантил-1-ил)(4-нитрофенил)сульфида с выходом 73 % [78]:

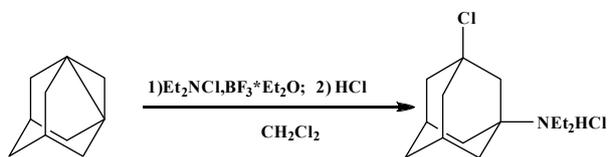


При замене хлористого метилена диэтиловым эфиром реакция протекает с участием внешнего нуклеофила с образованием (3-этоксиадамантил-1-ил)(4-нитрофенил)сульфида с выходом 19 % [78]:



Использование в качестве растворителей этилацетата или ацетонитрила при взаимодействии 1,3-ДГА с сульфенхлоридом приводит лишь к образованию 1-хлорадамантиана и 4,4'-динитродифенилдисульфида.

Взаимодействие диэтилхлорамина с 1,3-ДГА в присутствии эфирата трехфтористого бора приводит к хлорамину с выходом 78 % [78]:



Таким образом, в ряде случаев расщепление напряженного цикла в 1,3-ДГА протекает с образованием продуктов 1,3-присоединения и продуктов с участием внешнего нуклеофила.

Выводы

1,3-Дегидроадамантиан и его замещенные гомологи являются почти универсальными

синтонами и позволяют получать широкий спектр производных адамантана, труднодоступных другими способами. Особый интерес имеют его реакции, приводящие к сложно- или многостадийно получаемым производным адамантана за одну стадию с высоким выходом. Мостиковые [3.3.1]пропелланы и 1,3-дегидроадамантиан как представитель данного класса соединений продолжают оставаться не до конца исследованными объектами органической химии, и дальнейшее изучение их химических свойств по-прежнему остается актуальным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бутов, Г. М. Мостиковые [3.3.1]пропелланы как эффективные реагенты для построения углерод-углеродных связей (обзор) / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Е. А. Камнева // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 6–26.
2. Мохов, В. М. Синтез 1-галоген-3-R-адамантианов на основе реакций 1,3-дегидроадамантиана с галогенсодержащими субстратами различной природы (обзор) / В. М. Мохов, Г. М. Бутов, С. В. Дьяконов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 6–23.
3. Pincock, R. E. Tetracyclo[3.3.1.1.3]decane a highly reactive 1,3-dehydroderivative of adamantane / R. E. Pincock, E. J. Torupka // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – V. 91, № 16. – P. 4593–4599.
4. Pincock, R. E. Synthesis and reactions of strained hydrocarbons possessing inverted carbon atoms. Tetracyclo[3.3.1.1.3]decanes / R. E. Pincock, J. Schmidt, W. B. Scott, E. J. Torupka // Can. J. Chem. – 1972. – V. 50, № 24. – P. 3958–3964.
5. Бутов, Г. М. Синтез полифторсодержащих эфиров адамантана / Г. М. Бутов, С. В. Дьяконов, В. М. Мохов // Фторные заметки. – 2012. – № 3 (82).
6. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 4 / Редкол.: Н. С. Зефирова и др. – М.: Большая Российская энцикл., 1995. – 639 с.
7. Багрий, Е. И. Адамантианы / Е. И. Багрий. – М.: Наука, 1989. – 290 с.
8. Бутов, Г. М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с этиленгликолем, этилендиамином и 2-аминоэтанолом / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Р. У. Кунаев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 36–39.
9. Но, Б. И. Синтез простых адамантиловых эфиров пероксиспиртов / Б. И. Но, Г. М. Бутов, С. М. Леденев // Журнал общей химии. – 1992. – Т. 62. – Вып. 3. – С. 606–607.
10. Бутов, Г. М. Реакции 1,3-дегидроадамантианов с углеводами / Г. М. Бутов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 3). – С. 25–28.
11. Бутов, Г. М. Исследование реакции взаимодействия 1,3-дегидроадамантиана с 2,3-пентандионом / Г. М. Бу-

- тов, Р. У. Кунаев, Г. Ю. Паршин, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 3). – С. 28–31.
12. Но, Б. И. Получение α -адамантилзамещенных алифатических кетонов / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин // Журнал органической химии. – 2002. – № 2. – С. 316–317.
13. Бутов, Г. М. Адамантилсодержащие фторированные 1,3-дикетоны / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев, С. А. Шевелев, И. Л. Далингер, И. А. Вацадзе // Журнал органической химии. – 2008. – Т. 44, № 8. – С. 1171–1174.
14. Бутов, Г. М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с камфорой и изокамфаноном / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45, № 12. – С. 1865–1866.
15. Но, Б. И. Синтез адамантилзамещенных кетозэфиров / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин // Журнал органической химии. – 2003. – № 11. – С. 1737–1738.
16. Соколенко, В. А. Реакции 1,3-дегидроадамантиана с фенолом / В. А. Соколенко, Н. М. Свирская // Перспективы развития химии каркасных соединений и их применение в отраслях промышленности: тез. докл. науч. конф. – Киев, 1986. – С. 59.
17. Бутов, Г. М. 1,3-Дегидроадамантиан в некаталитических реакциях с производными фенола / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Камнева, К. Р. Саад, Д. Л. Досов // Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений: тез. докл. XI Междунар. науч.-техн. конф., 3–6 июня 2008 г. / ВолгГТУ [и др.]. – Волгоград, 2008. – С. 177.
18. Бутов, Г. М. Особенности химических реакций 1,3-дегидроадамантиана с крезолами / Г. М. Бутов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев, Н. П. Пастухова, В. М. Мохов, Е. А. Ерощенко // Взаимодействие науч.-исслед. подразделений промышл. предприятий и вузов по повышению эффективности управления и производства: сб. матер. II Межрегион. научно-практич. конф., г. Волжский, 12–13.04.2005 г. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ и др. – Волгоград, 2005. – С. 128–129.
19. Пат. 2326104 РФ, МПК С 07 С 13/615. Способ получения адамантилсодержащих производных фенола / Г. М. Бутов, Е. А. Камнева, В. М. Мохов; ВолгГТУ. – 2008.
20. Бутов, Г. М. Метод синтеза адамантилзамещенных фенолов на основе 1,3-дегидроадамантиана / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, К. Р. Саад, Е. А. Камнева // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 4. – С. 694–695.
21. Бутов, Г. М. Изучение взаимодействия 1,3-дегидроадамантиана с 1- и 2-нафтолами / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Камнева, К. Р. Саад // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 5). – С. 39–41.
22. Wiberg, K. B. Enthalpies of Acetolysis of Tricyclo[3.2.1.0155]octane ([3.2.1]Propellane) and 1,3-Dehydroadamantane / K. B. Wiberg, H. A. Connon, W. E. Pratt // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – Vol. 101, № 7. – P. 6970–6972.
23. Fokin, A. A. NO_2^+ containing reagents in electrophilic and oxidative addition to propellanic C-C bond. / A. A. Fokin, P. A. Gunchenko, N. I. Kulik, S. V. Iksanova, P. A. Krasutsky, et. al. // Tetrahedron. – 1996. – V. 52, № 16. – P. 5857–5866.
24. Fokin, A. A. Oxidative addition to 3,6-dehydrohomoadamantane / A. A. Fokin, P. A. Gunchenko, A. I. Yaroshinsky, A. G. Yurchenko, P. A. Krasutsky // Tetrahedron Letters. – 1995. – Vol. 36, № 25. – P. 4479–4482.
25. Но, Б. И. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с монопероксиэфирами дикарбоновых кислот / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, С. А. Сафонов // Журнал органической химии. – 1998. – № 10. – С. 1570–1571.
26. Бутов, Г. М. Синтез адамантил-1-иловых эфиров производных 3-R-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновой кислоты / Г. М. Бутов, Г. Ю. Паршин, М. Ю. Романова, Б. А. Лысых, С. А. Шевелев, И. Л. Далингер, И. А. Вацадзе // Современные наукоемкие технологии. – 2011. – № 1. – С. 42–43.
27. Пат. 2461547 РФ, МПК С 07 D 261/04. Способ получения адамантил-1-илсодержащих эфиров 3-R-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновых кислот / Бутов Г. М., Паршин Г. Ю., Лысых Б. А., Шевелев С. А., Далингер И. Л., Вацадзе И. А.; ГОУ ВПО ВолгГТУ. Оpubл. 2012.
28. Бутов, Г. М. Метод получения 1-адамантиловых эфиров непредельных кислот / Г. М. Бутов, Н. П. Пастухова, Е. А. Камнева, К. Р. Саад // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 10. – С. 1658–1659.
29. Пат. 2448950 РФ, МПК С 07 С 69/54, С 07 С 69/612, С 07 С 67/035. Способ получения адамантиловых эфиров непредельных кислот / Бутов Г. М., Пастухова Н. П., Камнева Е. А.; ГОУ ВПО ВолгГТУ. Оpubл. 2012.
30. Но, Б. И. Синтез 1-адамантилалкил(ари)пероксидов / Г. М. Бутов, С. М. Леденев // Журнал органической химии. – 1993. – Т. 29. – Вып. 5. – С. 1076–1078.
31. Но, Б. И. 1,3-Циклоадамантиан в синтезе кремнийорганических пероксидов / Б. И. Но, Г. М. Бутов, С. М. Леденев // Журнал общей химии. – 1995. – Т. 65, № 3. – С. 478.
32. Но, Б. И. Новый метод синтеза 1-(ацилперокси)-адамантианов на основе 1,3-дегидроадамантиана / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, С. А. Сафонов // Журнал органической химии. – 1998. – Т. 34, № 6. – С. 942–943.
33. Сон, В. В. Синтезы на основе 1,3-дегидроадамантиана / В. В. Сон, С. П. Иващенко, Т. В. Сон // Журнал общей химии. – 1990. – Т. 60. – С. 710–712.
34. Леденев С. М. Синтез и свойства адамантилсодержащих органических и кремнийорганических пероксидов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / С. М. Леденев. – Волгоград, 1989. – 24 с.
35. Пат. 2471780 РФ, МПК С 07 С 407/00, С 07 С 409/06. Способ получения гидропероксида адамантила / Бутов Г. М., Мохов В. М., Леденев С. М., Терентьев А. О.; ГОУ ВПО ВолгГТУ. Оpubл. 2013, Бюл. № 1.
36. Бутов, Г. М. Адамантилсодержащие органические и кремнийорганические пероксиды: синтез, свойства, применение / Г. М. Бутов, Б. И. Но // Перспективы развития химии и практического применения каркасных соединений: тез. докл. VI научно-практ. конф. стран СНГ. – Волгоград, 1995. – С. 19.
37. Fokin, A. A. Molecule-Induced Alkane Homolysis with Dioxiranes / A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, O. I. Korshunov, P. A. Gunchenko, P. R. Schreiner // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123, № 45. – P. 11248–11252.
38. Adcock, W. Dissociative Electron Transfer to Dihalalkanes. Electrochemical Reduction of 1,3-Dihaloadamantanes, 1,4-Dihalobicyclo[2.2.2]octanes, and 1,3-Dihalobicyclo[1.1.1]pentanes / W. Adcock, C. I. Clark, A. Houmam, A. R. Krstic, Pinson J. et. al. // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V. 116, № 11. – P. 4653–4959.
39. Scott, W.B. Compounds Containing inverted Carbon Atom. Synthesis and Reactions of Some 5-Substituted 1,3-dehydroadamantane / W. B. Scott, R. E. Pincock // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – V. 95, № 6. – P. 2040–2041.
40. Но, Б. И. Присоединение тиолов к 1,3-дегидроадамантиану / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов // Журнал органической химии. – 1999. – Вып. 1. – С. 154–155.

41. Щапин, И. Ю. Пропеллановые катион-радикалы. Необычное электронное строение катион-радикалов тетрацикло[3.3.1.1.^{3,7}.0.^{1,3}]декана (1,3-дегидроадамантиана) / И. Ю. Щапин, С. И. Белопушкин, Д. А. Тюрин, Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов // Доклады Академии Наук. – 2000. – № 1. – С. 60–65.
42. Бутов, Г. М. Реакции 1,3-дегидроадамантиана с некоторыми ароматическими дисульфидами / Г. М. Бутов, О. М. Иванкина, В. А. Иванов, В. М. Мохов, Н. В. Зык // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82, № 6. – С. 1049–1050.
43. Патент РФ № 2448955, МПК C07C319/18, C07C321/28 Способ получения 1,3-ди(R-тио)адамантианов / Бутов Г. М., Мохов В. М., Цапкова Ю. В., Иванкина О. М., Зык Н. В., Антипин Р. Л., Гаврилова А. Ю.; ГОУ ВПО ВолгГТУ. Опул. 2012, Бюл. № 12.
44. Патент РФ № 2448956, МПК C07C319/18, C07C321/28, C07D277/70. Способ получения 1,3-ди(R-тио)адамантианов / Бутов Г. М., Мохов В. М., Цапкова Ю. В., Иванкина О. М., Зык Н. В., Антипин Р. Л., Гаврилова А. Ю.; ГОУ ВПО ВолгГТУ. Опул. 2012, Бюл. № 12.
45. Бутов, Г. М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с диметилтрисульфидом / Г. М. Бутов, О. М. Иванкина, В. М. Мохов, В. А. Иванов // Успехи современного естествознания: химические науки. – 2011. – № 9. – С. 97–99.
46. Бутов, Г. М. О взаимодействии [3.3.1]пропелланов с диарилдиселенидами / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Ю. П. Цапкова, Р. Л. Антипин, А. Ю. Гаврилова, Н. В. Зык // Журнал органической химии. – 2010. – Т. 46, № 6. – С. 928–929.
47. Патент РФ № 2333214, МПК C 07 F 11/00. Способ получения 1,3-ди(4-R-фенилселено)адамантианов / Бутов Г. М., Мохов В. М., Зефирин Н. С., Зык Н. В., Гаврилова А. Ю., Антипин Р. Л.; ВолгГТУ. Опул. 2008.
48. Морозов, И. С. Фармакология адамантианов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград: Волгоградская мед. академия, 2001. – 320 с.
49. Wiberg, K. B. Small-Ring Propellanes / K. B. Wiberg // Chem. Rev. – 1989. – V. 89, № 5. – P. 975–983.
50. Wiberg, K. B. Reactions of [1.1.1]Propellane / K. B. Wiberg, S. T. Waddell // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112, № 6. – P. 2194–2216.
51. Бутов, Г. М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с алифатическими аминами и амидами карбоновых кислот / Г. М. Бутов, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ : междуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 3). – С. 21–24.
52. Когай, Б. Е. Реакции 1,3-дегидроадамантиана ([3.3.1]-пропеллана) с C-N- и N-N- кислотами / Б. Е. Когай, В. А. Соколенко // Известия АН СССР. – Сер. Хим. – 1982. – № 1. – С. 222.
53. Когай, Б. Е. Реакции 1,3-дегидроадамантиана с электрофильными реагентами: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Б. Е. Когай. – Красноярск, 1983. – 16 с.
54. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 529 с.
55. Но, Б. И. Получение адамантилзамещенных лактамов аминокислот / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. Н. Вишневецкий // Журнал органической химии. – 2003. – Вып. 8. – С. 1264–1265.
56. Когай, Б. Е. Реакции [3.3.1]-пропеллана (1,3-дегидроадамантиана) с N-N- и C-N-кислотами / Б. Е. Когай, В. А. Соколенко // Химия органических полиэфиров: тез. докл. науч. конф. – Волгоград, 1981. – С. 73.
57. Мохов, В. М. Реакция 1,3-дегидроадамантиана с азолами / В. М. Мохов, Г. М. Бутов, Б. И. Но // Химия и технология каркасных соединений: тез. докл. IX Междунар. науч. конф., 5–7 июня 2001 г. / ВолгГТУ и др. – Волгоград, 2001. – С. 95–96.
58. Бутов, Г. М. Адамантилирование азолов 1,3-дегидроадамантианом. I. N-адамантилирование имидазолов 1,3-дегидроадамантианом / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, О. А. Панюшкина // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45, № 11. – С. 1736–1737.
59. Бутов, Г. М. Адамантилирование азолов 1,3-дегидроадамантианом. Селективное N-адамантилирование пиразолов / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Б. А. Лысых, Л. Д. Конюшкин, С. И. Фирганг // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 47, № 1. – С. 149–150.
60. Butov, G. M. The synthesis of adamantly containing azoles of series pyrazoles / G. M. Butov, V. A. Lysykh, L. D. Konnyushkin, S.I. Firgang // 3rd International Conference on Heterocyclic Chemistry (3rd ICHC). – Jaipur (Rajasthan, India), 2011. – P. POS-5.
61. Butov, G. M. Adamantilation of disubstituted 1H-pyrazoles by 1,3-dehydroadamantane / G. M. Butov, V. A. Lysykh // 3rd International Conference on Heterocyclic Chemistry (3rd ICHC). – Jaipur (Rajasthan, India), 2011. – P. POS-37.
62. Бутов, Г. М. Адамантилирование 1,2,4-триазолов / Г. М. Бутов, О. А. Панюшкина, Г. Ю. Паршин, В. М. Мохов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2010. – № 9. – С. 135.
63. Butov, G. M. Synthesis of heterocyclic compounds containing skeletal substituents on the basis of reactions with participation of strained and bridge [3.3.1] propellanes / G. M. Butov, V. M. Mokhov, K. R. Saad // 3rd International Conference on Heterocyclic Chemistry (3rd ICHC). – Jaipur (Rajasthan, India), 2011. – P. IL-52.
64. Но, Б. И. Реакции 1,3-дегидроадамантиана с гидразонами / Б. И. Но, Ю. Л. Зотов, Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, И. А. Хмелидзе, Г. В. Чичерина // Журнал общей химии. – 1996. – Т. 66, № 9. – С. 1582.
65. Но, Б. И. Реакции 1,3-дегидроадамантиана с эфирами 4-(адамантил-1-)-пирокатехинфосфористой кислоты / Б. И. Но, Ю. Л. Зотов, И. А. Хмелидзе // Журнал общей химии. – 1998. – Т. 68, № 3. – С. 520–521.
66. Хмелидзе, И. А. Синтез и применение N-адамантилированных гидразонов, фосфамидов и имидазов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / И. А. Хмелидзе. – Волгоград, 1997. – 24 с.
67. Бутов, Г. М. Новый способ получения адамантил-1-илазида / Г. М. Бутов, В. М. Мохов // Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений. ALICYCLE 2004: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. / Самарский гос. техн. ун-т и др. – Самара, 2004. – С. 81.
68. Но, Б. И. Гидросилилирование 1,3-дегидроадамантиана / Б. И. Но, В. В. Сон, Т. В. Белякова и др. // Журнал общей химии. – 1982. – Т. 52, № 9. – С. 2138–2139.
69. Но, Б. И. Синтез адамантил-1-илалкил(арил)хлорсиланов и получение на их основе кремнийорганических пероксидов / Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, О. Г. Солломон // Журнал общей химии. – 1998. – Т. 68, № 8. – С. 1288–1290.
70. Андрианов, К. А. Гидридное присоединение органо-гидросилоксанов к соединениям с кратной связью углерод-углерод / К. А. Андрианов, И. Соучек, Л. М. Хананашвили // Успехи химии. – 1979. – Т. 48, № 7. – С. 1233–1255.
71. Мохов, В. М. Процессы адамантилирования про-тоноподвижных соединений: автореф. дис. ... канд. хим. наук / В. М. Мохов. – Волгоград, 1998. – 23 с.

72. Pae, D. H. Diadamantylsilylene and Its Stereochemistry of Addition / D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113, № 4. – P. 1281–1288.

73. Петрунева, Р. М. Реакции 1,3-дегидроадамантиана с фосфорорганическими соединениями: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Р. М. Петрунева. – Волгоград, 1990. – 22 с.

74. Но, Б. И. О взаимодействии 1,3-дегидроадамантиана с диалкилфосфитами / Б. И. Но, Ю. Л. Зотов, Р. М. Петрунева // Журнал общей химии. – 1990. – Т. 60, № 10. – С. 2393–2394.

75. Рахмангулова, Н. И. Эфиры адамантилфосфоновой кислоты и ди(β-метакрил-оксиэтил)адамантилфосфонат / Н. И. Рахмангулова, А. Н. Смирнов, А. П. Хардин, Э. Н. Полянский // Функциональные химические соединения и полимеры: сб. науч. тр. – Волгоград, 1975. – С. 99–109.

76. Сон, В. В. Фосфорилирование 1,3-дегидроадамантиана / В. В. Сон // Журнал общей химии. – 1992. – Т. 62. – Вып. 3. – С. 906.

77. Петров, К. А. Фосфорилирование 1,3-дегидроадамантиана / К. А. Петров, В. Н. Репин, В. Д. Сорокин // Журнал общей химии. – 1992. – Т. 62, № 2. – С. 303–305.

78. Петров, К. А. Расщепление трехчленного цикла серо- и азотсодержащими электрофильными реагентами / К. А. Петров, В. Н. Репин, В. Д. Сорокин // Журнал органической химии. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 773–778.

79. Соколенко, В. А. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с бензолсульфохлоридом / В. А. Соколенко, Л. Н. Кишкань, Б. Е. Когай // Журнал органической химии. – 1976. – Т. 12, № 4. – С. 906.

80. Когай, Б. Е. Сопряженная реакция 1,3-дегидроадамантиана с бензилсульфонилхлоридом и тетрагидрофураном / Б. Е. Когай, В. А. Соколенко // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1986. – № 6. – С. 1455–1456.

81. Kogay, B. E. Reactions of 1,3-dehydroadamantane (3.3.1.- propellane system) with CH- and NH-acids / B. E. Kogay, W. A. Sokolenko // Tetrahedron Letters. – 1983. – V. 24, № 6. – P. 613–616.

V. M. Mokhov, G. M. Butov**, B. A. Lysykh***

1,3-DEHYDROADAMANTANE, AS A SYNTHONE FOR NEW CARBON-HETEROATOM BOND FOUNDATION (A REVIEW)

**Volgograd State Technical University*

***Volzhsky Polytechnical Institute (filial) VSTU*

Abstract. The review presented is dedicated to the investigations of 1,3-dehydroadamantane reactions with different substances, leading to foundation of adamantane-containing products with new carbon-element bond. The reaction reviewed may be used as methods for obtaining of number oxygen-, sulphur-, nitrogen-, silicon- and phosphorus-containing adamantane derivatives, a lot of which can found their use in pharmacologic or polymer chemistry.

Keywords: propellanes, 1,3-dehydroadamantane, adamantane, amines, esters, thioethers, peroxides, selenides.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.471; 543.51

И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Н. Н. Мамутова, Е. Н. Савельев, Е. А. Потаенкова
**ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ
 АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИКИСЛОТ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Исследованы особенности хромато-масс-спектрометрического распада адамантансодержащих гидроксикислот. Найдены оптимальные условия газохроматографического разделения и детектирования для идентификации как индивидуальных соединений, так и их смесей без предварительной подготовки образца.

Ключевые слова: адамантан, 3-гидроксиадамантан-1-карбоновая кислота, 3-гидрокси-5-метил-адамантан-1-карбоновая кислота, 3-этил-5-гидроксиадамантан-1- карбоновая кислота, 3-(3-гидрокси-1-адамантил) пропионовая кислота, (3-гидрокси-5,7-диметил-1-адамантил) уксусная кислота.

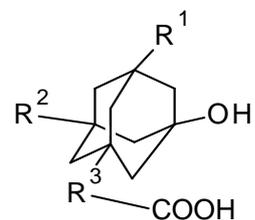
Гидроксикислоты адамантана находят применение в качестве полупродуктов для синтеза как биологически активных соединений [1, 2, 3], так и мономеров для полимеров, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками [4, 5]. Высокая чистота этих соединений является важнейшим условием их практического применения, которое может быть обеспечено использованием индивидуальных методик хромато-масс-спектрометрического анализа.

Ранее был описан синтез гидроксикислот адамантана окислением алкиладамантанкарбоновых кислот в смеси серной и азотной кислоты в присутствии уксусной кислоты [6]. Для ГЖХ-анализа полученных соединений были синтезированы эфиры соответствующих оксикислот. Однако при высокой лабильности гидроксильной группы получить эфиры взаимодействием тионилхлорида с гидроксикислотой оказалось невозможным. В связи с этим были получены метоксиметилловые эфиры соответствующих кислот при их взаимодействии с четырехкратным избытком диазометана. По данным ГЖХ, содержание основного вещества варьировалось в интервале 95–97,5 % [6]. Поскольку ГЖХ-анализ синтезированных гидроксикислот в виде метиловых эфиров сопряжен с определенными трудностями, а именно: необходимо синтезировать диазометан, провести процесс метилирования, то важным этапом в процессе идентификации получаемых соединений является выбор условий газохроматографического

анализа без предварительной дополнительной подготовки образца. Поэтому синтез и идентификация полученных гидроксикислот представляется актуальной задачей.

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение закономерностей хромато-масс-спектрометрического распада синтезированных гидроксикислот адамантана и нахождение оптимальных условий газохроматографического определения данных соединений с использованием масс-селективного детектирования с получением масс-хроматограмм по полному ионному току, которые бы позволили идентифицировать как индивидуальные соединения, так и их смеси без предварительной подготовки образца.

Строение изученных соединений можно представить общей формулой:



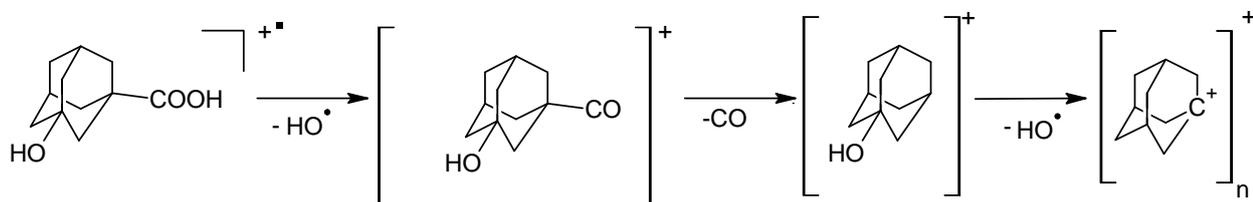
где 1: $R^1=H$, $R^2=H$, R^3 – одинарная связь;
 2: $R^1=H$, $R^2=H$; $R^3=CH_2$;
 3: $R^1=H$, $R^2=CH_3$, R^3 – одинарная связь;
 4: $R^1=C_2H_5$, $R^2=H$, R^3 – одинарная связь;
 5: $R^1=CH_3$, $R^2=CH_3$, $R^3=CH_2$;
 6: $R^1=H$, $R^2=H$, $R^3=C_2H_4$.

Представлялось важным проследить фрагментацию различных структур гидроксикислот под действием электронного удара и сравнить полученные данные с масс-спектрами известных замещенных ароматических гидроксикислот и гидроксикислот с углеводородными радикалами. Анализ масс-спектров показал наличие пика молекулярного иона (M)⁺ для всех адамантансодержащих гидроксикислот, что также характерно для гидроксикислот ароматического ряда, в отличие от гидроксикислот алканов. Самым интенсивным пиком в масс-спектрах изученных

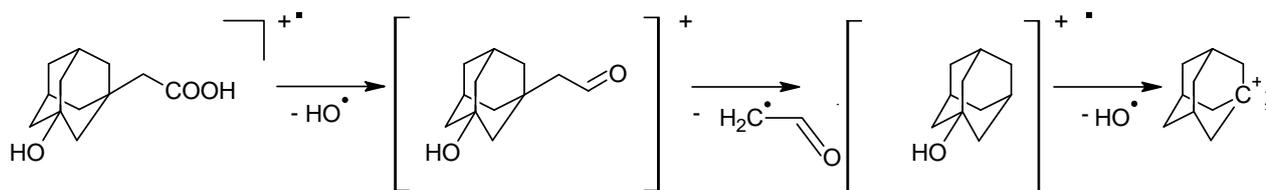
соединений является пик ($M-OH$)⁺, что характерно для отрыва легко отщепляемого фрагмента. Последующая фрагментация осуществляется по энергетически наиболее благоприятному пути [7]. Фрагменты, обладающие высокой устойчивостью, проявляются в масс-спектрах пиками с большей интенсивностью. Последующая фрагментация карбонильной группы приводит к появлению пика, соответствующего ($M-COOH$)⁺.

Анализ полученных масс-спектров позволяет предположить следующую схему фрагментации:

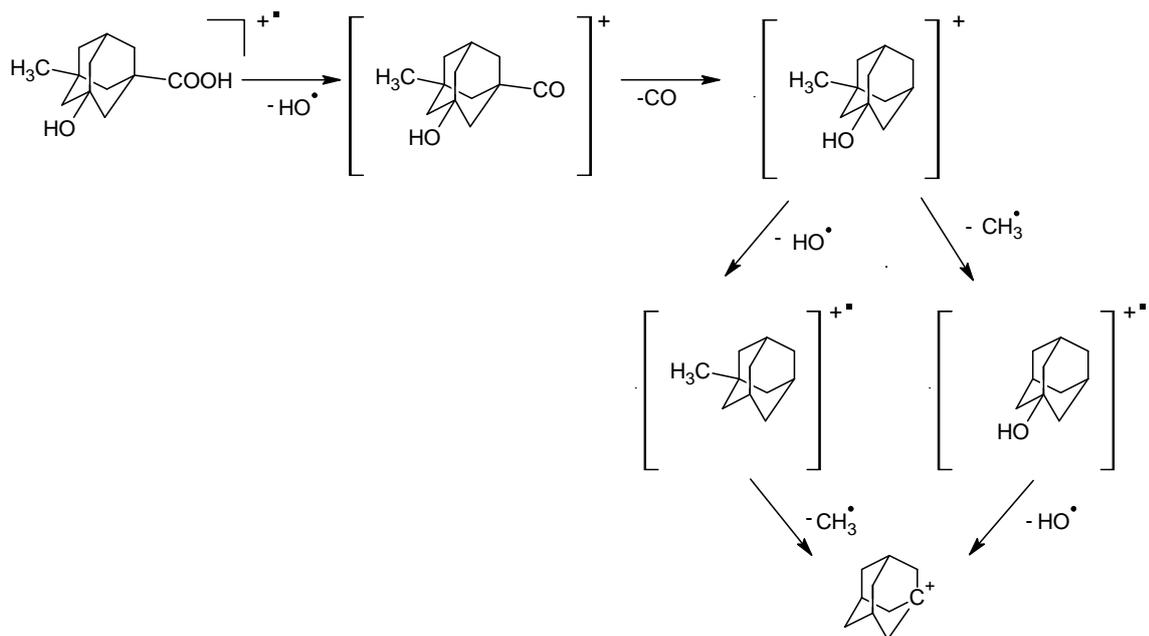
для соединения 1:



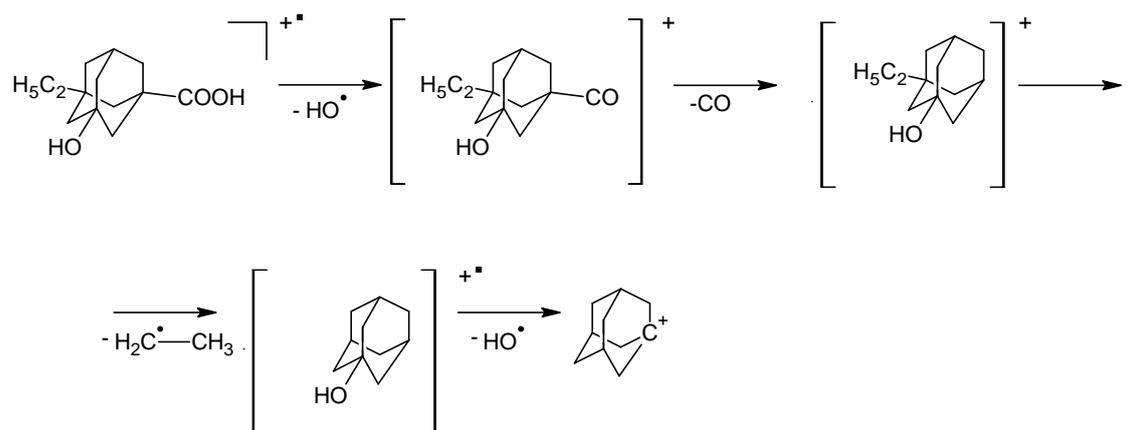
для соединения 2:



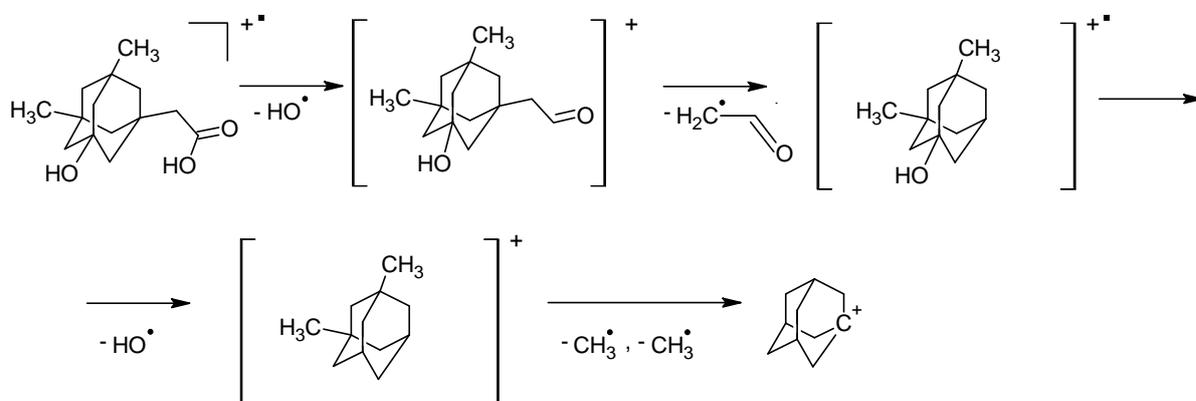
для соединения 3:



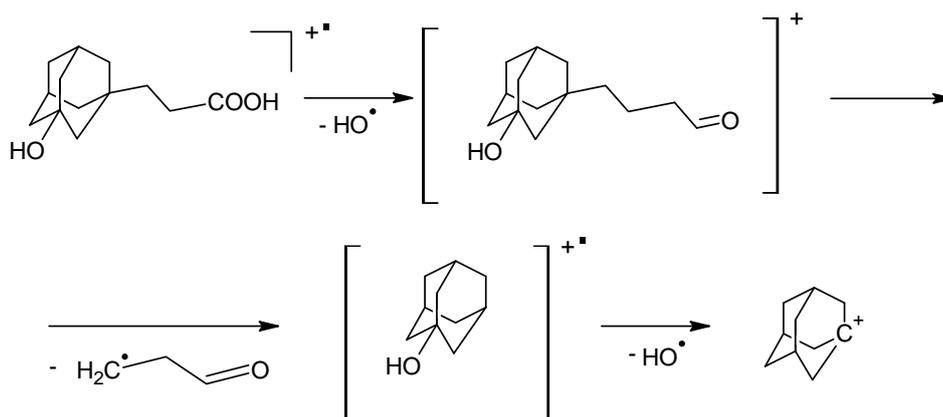
для соединения 4:



для соединения 5:



для соединения 6:



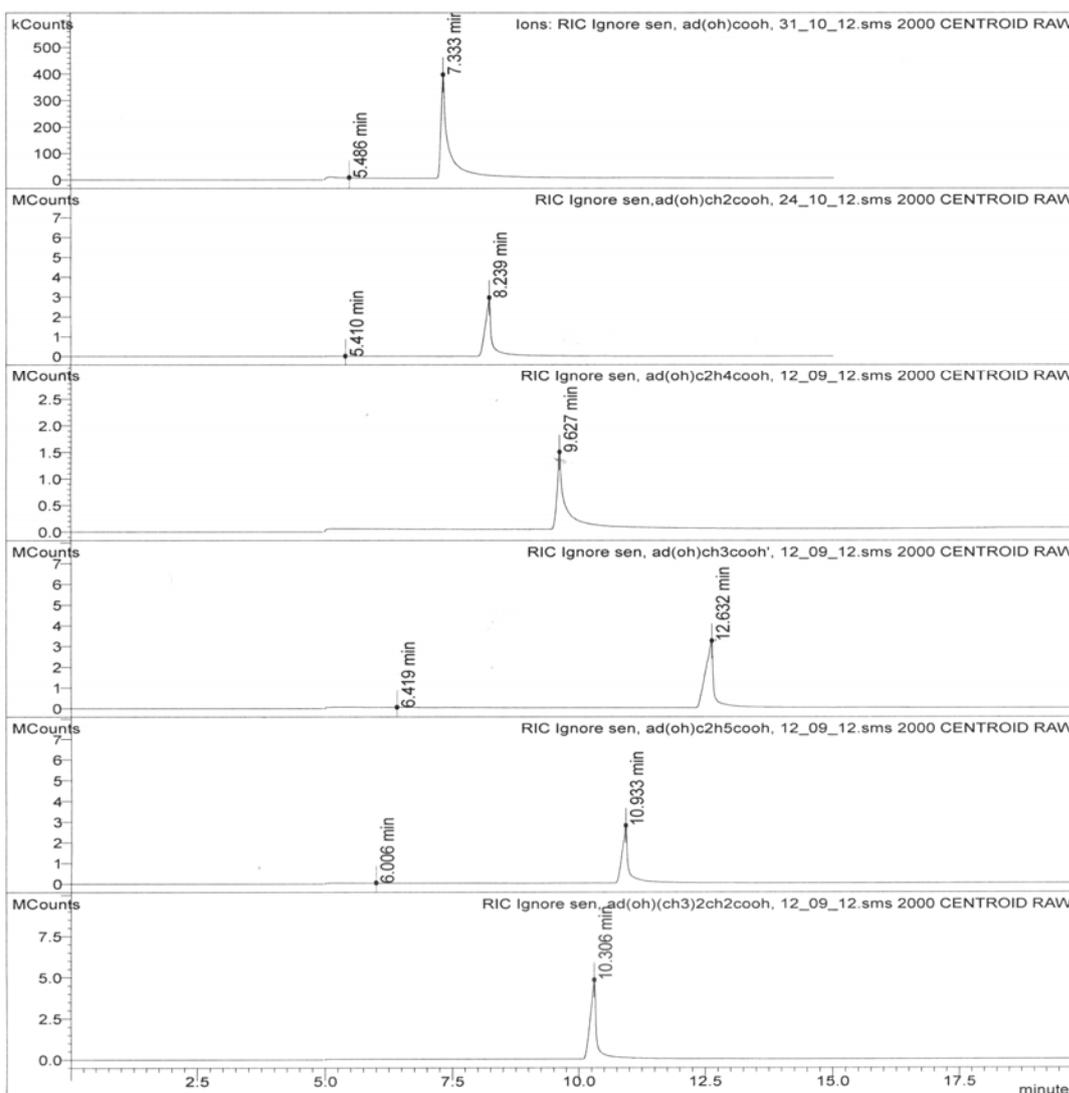
В случае соединений 1 и 2 фрагментация первоначально протекает с отщеплением гидроксила карбоксильной группы. В дальнейшем происходит последовательное отщепление фрагмента CH_2CO и гидроксильной группы в седьмом положении кольца адамантана. Как видно из представленных схем, в случае соеди-

нения 3, в котором присутствует электронодонорная метильная группа, приводящая к дополнительной стабилизации образующихся радикалов, распад протекает по двум механизмам: как с элиминированием метильной группы, так и с отщеплением гидроксигруппы. Наличие в структуре гидроксикислоты электронодонор-

ной этильной группы (соединение 4) приводит к дополнительной стабилизации получающегося ион-радикала и поэтому фрагментация протекает с первоначальным образованием более стабильного адамантанового катиона. В дальнейшем распад протекает с элиминированием этильной группы с образованием адамантилкатион радикала. В случае соединения 5, в котором присутствует две электродонорные метильные группы, фрагментация первоначально протекает с отщеплением гидроксила карбоксильной группы. В дальнейшем происходит последовательное отщепление фрагмента CH_2CO и гидроксильной группы в седьмом положении кольца адамантана. В случае, когда карбонильная группа и конформационно жесткий высоко-

донорный фрагмент адамантана разделены между собой этиленовым мостиком (соединение 6), наблюдается фрагментация с отщеплением фрагмента пропионовой кислоты и образованием наиболее стабильного гидрокси-адамантилкатиона, что подтверждается высокой интенсивностью образуемого сигнала (49 %).

В процессе хромато-масс-спектроскопических исследований была также показана возможность идентификации адамантансодержащих гидроксикислот по времени их удерживания. На рисунке приведены хроматограммы исследованных гидроксикислот, из которых видно, что в зависимости от строения гидроксикислот значительно меняется время их удерживания.



Хроматограммы гидроксикислот адамантана (соединения 1–6)

Таким образом, в результате проведенных хромато-масс-спектрометрических исследова-

ний по анализу адамантансодержащих гидроксикислот найдены оптимальные условия газо-

хроматографического разделения и детектирования для идентификации как индивидуальных соединений, так и их смесей без предварительной подготовки образца. Показано, что масс-спектры ди-, три- и тетразамещенных адамантансодержащих гидроксикарбоновых кислот адамантана содержат пик молекулярного иона, а наиболее интенсивные пики отвечают фрагментации молекул с образованием ионов $(M-OH)^+$ и $(M-COOH)^+$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводился на приборе «GC/MSW Saturn 2100T» с кварцевой капиллярной колонкой «VF-5ms 30Mx0.25MM ID DF=0.25», газ-носитель гелий (1,2 см³/мин.); инжектор с делителем потока 1:10 (температура – 280 °С) при программировании температуры капиллярной колонки: начальная температура – 100 °С, время изотермы – 0 мин.; конечная температура – 280 °С, время изотермы – 2,0 мин.; скорость подъема температуры – 10,0 °С/мин.; общая продолжительность анализа – 20,0 мин. Детектор масс-спектрометра типа «ионная ловушка» с ионизацией ЭУ, при энергии электронов 70 эВ в режиме сканирования полного масс-спектра. Сканирование масс от 40 до 450 m/z со скоростью 1 масс-спектр в секунду.

Масс-спектры, m/e ($I_{отн}$):

соединение 1 (**3-гидрокси-1-адамантилкарбоновая кислота**): 196 (M^+ ; 9%), 180 (12%), 179 (100%), 178 (20%); 151 (22%); 150 (10%); 107 (11%), 95 (7%); 93 (5%).

соединение 2 (**(3-гидрокси-1-адамантил)уксусная кислота**): 210 (M^+ ; 15%), 194 (12%), 193 (100%), 151 (3%); 150 (3%); 107 (22%).

соединение 3 (**3-гидрокси-5-метил-1-адамантилкарбоновая кислота**): 210 (M^+ ; 10%), 194 (12%), 193 (100%), 166 (10%); 165 (53%); 164 (9%); 152 (5%), 122 (10%); 109 (35%); 108 (12%); 107 (26%), 105 (7%); 91 (5%).

соединение 4 (**3-этил-5-гидрокси-1-адамантилкарбоновая кислота**): 224 (M^+ ; 9%), 208

(13%), 207 (100%), 206 (12%); 180 (7%); 179 (33%); 177 (10%), 149 (9%); 136 (5%); 123 (9%); 122 (5%), 121 (10%); 107 (12%).

соединение 5 (**3-гидрокси-5,7-диметил-1-адамантил)уксусная кислота**): 238 (M^+ ; 13%), 223 (6%), 222 (16%), 221 (100%); 220 (9%); 205 (14%); 180 (18%), 179 (76%); 177 (11%); 123 (42%); 122 (27%), 121 (77%); 119 (18%); 105 (10%); 91 (8%); 77 (8%); 43 (12%), 42 (8%); 41 (11%).

соединение 6 (**3-(3-гидрокси-1-адамантил)пропионовая кислота**): 224 (M^+ ; 23%), 208 (14%), 207 (100%); 206 (18%); 151 (49%); 150 (18%), 149 (70%); 133 (10%); 122 (6%), 121 (24%); 107 (21%); 105 (8%); 95 (15%); 93 (14%); 91 (11%); 45 (10%), 41 (9%).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Багрий, Е. И. Адамантаны: получение, свойства, применение / Е. И. Багрий. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
2. Морозов И. С. Фармакология адамантанов: монография / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеев. – Волгоград: Волгоградская медицинская академия, 2001. – 320 с.
3. Попов, Ю. В. Синтез аминокетонов и гидроксикетонов ряда адамантана / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, В. А. Толкачева, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 69–71.
4. Новаков, И. А. Высокомолекулярные соединения на основе полиэдранных углеводов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон. – Волгоград: ВолгГТУ, 2001. – 129 с.
5. Новаков, И. А. Синтез и исследование свойств новых полиимидов на основе диангирида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенила и диаминов ряда адамантана / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова, А. А. Бакшаева // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 3). – С. 92–97.
6. Новаков, И. А. Синтез гидроксикислот адамантана / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Е. Н. Савельев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 40.
7. Giasuddin Ahmed, M. Mass spectral fragmentation of substituted adamantane-2,4-diones / M. Giasuddin Ahmed, Syed M Iqbal Moeiz, S Asghari Ahmed, Abul Hussam // Indian Journal of Chemistry. – 2006. – Vol. 45B. – P. 1234–1241.

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

SPECIAL ASPECTS OF CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF ADAMANTANE HYDROXY ACIDS

Volgograd State Technical University

Abstract. Some special aspects of chromatography-mass spectrometry fragmentation of adamantane hydroxy acids were studied. The optimal conditions for chromatographic separation and detection for identification of both individual compounds, and mixtures thereof, without prior sample preparation were found.

Keywords: adamantane, 3-hydroxyadamantane-1-carboxylic acid, 3-hydroxy-5-methyladamantane-1-carboxylic acid, 3-ethyl-5-hydroxyadamantane-1-carboxylic acid, 3-(3-hydroxy-1-adamantyl)propanoic acid, (3-hydroxy-5,7-dimethyl-1-adamantyl)acetic acid.

УДК 547.514.721+547.571'583.4

И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Т. А. Махаева, А. А. Бакшаева, Е. В. Сорокина
**НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *n*- И *m*-НИТРОКОРИЧНЫХ АЛЬДЕГИДОВ
С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Исследована некаталитическая реакция циклоприсоединения *n*- и *m*-нитрокоричных альдегидов к циклопентадиену. Показано, что в отсутствие катализатора высокая конверсия *n*- и *m*-нитрокоричных альдегидов достигается только при использовании 16÷20-кратного избытка циклопентадиена.

Ключевые слова: реакция Дильса-Альдера, циклопентадиен, тонкослойная хроматография.

Бициклические несимметричные диамины, имеющие в структуре алифатическую и ароматическую NH₂-группы, являются перспективными мономерами для синтеза новых полиимидов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. В частности, ранее были получены (со)полиимиды с повышенной гидролитической устойчивостью на основе ряда адамантан- и бициклопентадиенсодержащих диаминов [1-4]. Причем, с увеличением длины алифатической цепочки, разделяющей аминогруппу и каркасный фрагмент, наблюдалось последовательное улучшение физико-механических свойств и повышение гидролитической устойчивости получаемых полимеров.

Дальнейшую модификацию структуры бициклических диаминов, на взгляд авторов, целесообразно проводить путем введения гибких этиленовых и пропиленовых мостиков между бициклическим каркасом и NH₂-группой. Это должно способствовать повышению молекулярной массы, а, следовательно, и физико-механических свойств получаемых полимеров. Помимо этого, наличие гибких алифатических мостиков увеличивает подвижность гидрофобного бициклического фрагмента, что обеспечивает возможность эффективного экранирования карбонильных группировок имидных циклов, что в свою очередь должно привести к повышению гидролитической устойчивости получаемых полиимидов.

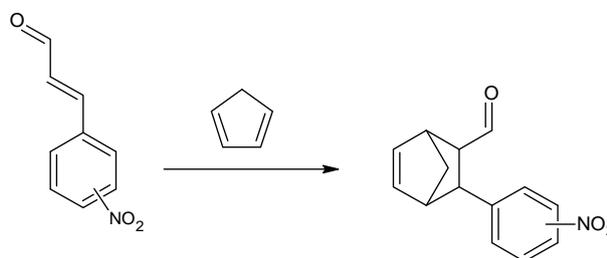
Алициклические соединения, содержащие различные функциональные группы, могут быть получены двумя основными способами: реакцией Дильса-Альдера или модификацией алициклического соединения.

Реакция Дильса-Альдера является стандартным методом получения замещенных бицикло[2.2.1] - и [2.2.2]алканов. В то же время выбор такого способа для получения гомологических рядов бициклических соединений, значительно усложняет схему их синтеза, так как для получения каждого члена ряда требуется определенный диен или диенофил.

Альтернативным методом является химическая модификация веществ, содержащих в своей структуре бициклический фрагмент.

Проведение химических реакций по кратным связям и функциональным группам, которые входят в структуру доступных бициклических соединений, открывает широкие возможности для синтеза веществ различного строения. Огромный интерес в этом плане представляет модификация бициклических карбонильных соединений путем конденсаций с С-Н кислотами, приводящих к образованию соединений, в состав которых входят аминогруппы либо функциональные группы, которые могут быть в них превращены.

По мнению авторов, одними из наиболее перспективных исходных соединений являются бициклические альдегиды, получаемые взаимодействием коричных альдегидов с циклопентадиеном:



Преимуществами получаемых бициклических альдегидов является возможность синтеза на их основе гомологического ряда как новых, так и ранее полученных бициклических диаминов с использованием доступных реагентов.

* Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ НШ-4761.2012.3.

Работа выполнена при поддержке гранта в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (соглашение № 14.В37.21.0826 от 31 августа 2012 г.)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Varian Mercury-300 BB», (300,73 МГц) в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ГМДС.

Тонкослойную хроматографию выполняли на пластинках «Silufol» и проявляли УФ-светом. Количественный анализ проводили методом калибровочного графика, используя зависимость площади пятна от концентрации исходных соединений. Объем пробы – 1 мкл. Концентрация стандартных растворов 0,02–0,2 моль/л.

Исходные *n*- и *m*-нитрокоричные альдегиды получали взаимодействием *n*- и *m*-нитробензальдегидов с ацетальдегидом в условиях щелочного катализа [5]. Структура *n*- и *m*-нитрокоричных альдегидов подтверждена методом ЯМР 1H -спектроскопии.

n- Нитрокоричный альдегид: 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д. 6,76 (дд, $J=16,24, 7,27$ Гц, $1H C^2$ (винил.)), 7,50 (д, $J=16,24$ Гц, $1H C^3$ (винил.)), 7,59–7,86 (м, $2H C^{2,6}$ (аром.)), 8,12–8,35 (м, $2H C^{3,5}$ (аром.)), 9,73 (д, $J=7,27$ Гц, $1H C$ (карбонил. гр.)).

m-Нитрокоричный альдегид: 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д. 6,76 (дд, $J=16,03, 7,48$ Гц, $1H C^2$ (винил.)), 7,49 (д, $J=16,24$ Гц, $1H C^3$ (винил.)), 7,59 (т, $J=8,12$ Гц, $1H C^5$ (аром.)), 7,84 (д, $J=7,69$ Гц, $1H C^6$ (аром.)), 8,23 (д, $J=8,12$ Гц, $1H C^4$ (аром.)), 8,36 (с, $1H C^2$ (аром.)), 9,72 (д, $J=7,27$ Гц, $1H C$ (карбонильн. гр.)).

Значения констант спин-спинового взаимодействия для протонов двойной связи, равные 16,03–16,24 Гц, свидетельствуют о транс-конфигурации *m*-нитрокоричного и *n*-нитрокоричного альдегидов.

Синтез 3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида

В колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником, последовательно загружают 2,23 г (0,0125 моль) *n*-нитрокоричного альдегида, 40 мл метилхлорида и 16 мл (0,25 моль) циклопентадиена. Реакционную массу кипятят в течение 25 часов. Затем упаривают растворитель и избыток циклопентадиена, сначала при атмосферном давлении, затем в вакууме масляного насоса. В остатке получают 3,00 г технического 3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида в виде желто-оранжевого масла.

Контроль по ТСХ: силикагель, $CHCl_3$; R_f (3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида) 0,26; R_f *n*-нитрокоричного альдегида – 0,12.

Структура 3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида подтверждена ЯМР 1H -спектроскопией. Спектр соответствует литературным данным [6].

Синтез 3-(3-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида

Синтез 3-(3-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида проводили аналогично синтезу 3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида. R_f (3-(3-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбальдегида) 0,25; R_f *m*-нитрокоричного альдегида – 0,11.

Результаты и их обсуждение

Известно, что производные коричневого альдегида обладают достаточно низкой реакционной способностью в реакции Дильса-Альдера с циклопентадиеном [7].

В качестве катализаторов в реакции Дильса-Альдера широко используются фенолы, сульфиды тяжелых металлов, кислоты Льюиса и др. [7, 8]. Современным направлением в катализе реакции Дильса-Альдера является использование новых органических энантиоселективных катализаторов асимметрического синтеза, например, производных камфорсульфоновой кислоты при взаимодействии циклопентадиена с непредельными альдегидами и кетонами [6, 9]. В то же время такие катализаторы обладают рядом недостатков, в частности, многостадийностью схем синтеза и значительным расходом катализатора в ходе реакции, что затрудняет выделение и очистку целевых продуктов. Все это существенно ограничивает их практическое применение.

В результате предварительных экспериментов было установлено, что использование в качестве катализаторов реакции Дильса-Альдера между циклопентадиеном и нитрокоричными альдегидами кислот Льюиса не приводит к положительным результатам. В ходе реакции наблюдалось значительное осмоление реакционной массы. В связи с этим авторами была изучена возможность проведения данной реакции без катализатора.

Природа растворителя, как правило, незначительно влияет на выход аддукта в реакции Дильса-Альдера. Тем не менее проведение реакции Дильса-Альдера в высококипящих растворителях иногда приводит к снижению выхода соответствующих аддуктов за счет уменьшения константы равновесия реакции, а также протекания различных побочных процессов, особенно в случае использования термолабиль-

ных исходных соединений. Поэтому для проведения диенового синтеза нитрокоричных альдегидов с циклопентадиеном в качестве растворителя использовали метиленхлорид в связи с его сравнительно низкой температурой кипения и хорошей растворимостью в нем исходных альдегидов.

Реакция Дильса-Альдера является равновесной. Одним из способов смещения равновесия в таких реакциях является использование значительного избытка одного из реагентов. Кроме этого, широко известна способность циклопентадиена легко димеризоваться при комнатной температуре в течение непродолжительного времени. В связи с этим авторами было исследовано влияние избытка циклопентадиена и способа введения реагентов на степень превращения исходных нитрокоричных альдегидов.

Степень превращения исходных соединений оценивали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Применение газовой или жидкостной хроматографии для изучения данной реакции неприемлемо по причине использования высоких температур в процессе хроматографирования. В то же время ТСХ отличается простотой, экспрессностью, высокой эффективностью разделения и позволяет проводить анализ при комнатной температуре.

В условиях большого избытка циклопентадиена изучаемую реакцию можно отнести к псевдомолекулярной. Для оценки адекватности используемого метода исследования было проведено графическое определение порядка реакции. Начальные участки кинетических кривых хорошо линейризуются в координатах $\ln C - \tau$ (коэффициент корреляции $R^2 = 0,97-0,98$).

Результаты исследований зависимости степени превращения *n*- и *m*-нитрокоричных альдегидов от избытка циклопентадиена при 20 °С представлены на рис. 1.

Анализ полученных данных показывает, что степень превращения исходных соединений выше 85 % достигается только при 16 ÷ 20-кратном избытке циклопентадиена, причем в случае *m*-нитрокоричного альдегида степень превращения несколько ниже по сравнению с *n*-производным.

Проведение данной реакции при кипении реакционной массы ($t \approx 40$ °С) позволяет повысить степень превращения исходных соединений до 93–96 % и сократить время достижения приемлемой конверсии до 20–25 часов вместо 200 часов при комнатной температуре.

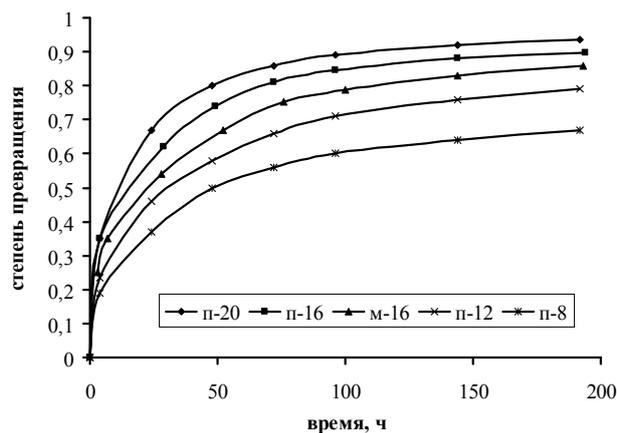


Рис. 1. Зависимость степени превращения *n*- и *m*-нитрокоричных альдегидов от избытка циклопентадиена при 20 °С

Изучение влияния способа введения реагентов на степень превращения исходных нитрокоричных альдегидов проводили на примере *n*-нитрокоричного альдегида при температуре кипения реакционной массы и 16-кратном избытке циклопентадиена (рис. 2). При этом в первом случае введение циклопентадиена осуществляли однократно, а в другом параллельном синтезе свежеперегранный циклопентадиен добавляли в четыре равные порции через каждые 5 часов кипячения.

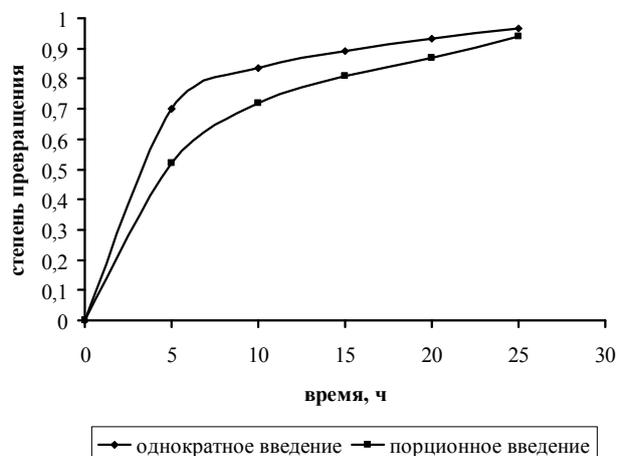


Рис. 2. Зависимость степени превращения исходного *n*-нитрокоричного альдегида от способа ввода циклопентадиена при 40 °С

В ходе исследований было установлено, что конечная степень превращения реагентов не зависит от способа ввода циклопентадиена (однократное или порционное введение). Это свидетельствует о незначительном влиянии димеризации циклопентадиена на изучаемую реакцию.

Таким образом, в ходе проведенных исследований подобраны условия, позволяющие

проводить реакцию циклопентадиена с *n*- и *m*-нитрокоричными альдегидами с высоким выходом без катализатора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Новаков, И. А.* Полимеры на основе производных адамантана: синтез, свойства, направления практического использования / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон // Высокомолек. соед. Сер. С. (обзор). – 2005. – Т. 47. – № 7. – С. 1302–1331.

2. *Новаков, И. А.* Синтез и исследование свойств новых полиимидов на основе диангирида 3,4,3',4'-тетракарбоксифенила и диаминов ряда адамантана / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова, А. А. Бакшаева // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 3). – С. 92–97.

3. *Новаков, И. А.* Синтез и исследование свойств новых (со)полиимидов на основе диангирида 3,4,3',4'-тетракарбоксифенилоксида и бициклических диаминов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 /

ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 5). – С. 158–160.

4. *Новаков, И. А.* Растворимые полиимиды и сополиимиды с повышенной гидролитической устойчивостью на основе [(2-амино)- и (2-аминометил)-бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова // Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б. – 2010. – Т. 52. – № 10. – С. 1861–1865.

5. *Nishimura, Y.* Antituberculous Compounds. I. Synthesis of *p*-Acetamidocinnamaldehyde Thiosemicarbazone / Y. Nishimura // J. Org. Chem. – 1952. – Vol. 25. – P. 54–56.

6. *Hao He.* Camphor Sulfonyl Hydrazines (CaSH) as Organocatalysts in Enantioselective Diels-Alder Reactions / Hao He [и др.] // Org. Lett. – 2008. – Vol. 10. – P. 2421–2424.

7. *Ross Kelly, T.* New Lewis acid catalysts for the Diels-Alder reaction / T. Ross Kelly, Sanat K. Maity, Premji Meghani, Nizal S. Chandrakumar // Tetrahedron Letters. – 1989. – V. 30. – P. 1357–1360.

8. *Вассерман, А.* Реакция Дильса–Альдера / А. Вассерман. – М.: Мир, 1968. – 133 с.

9. *Langlois, Y.* Camphor-derived sulfonylhydrazines: catalysts for Diels–Alder cycloadditions / Y. Langlois [и др.] // Tetrahedron Letters. – 2008. – Vol. 49. – P. 5576–5579.

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, R. V. Brunilin, T. A. Makhaeva, A. A. Bakshaeva, E. V. Sorokina

NON-CATALYTIC INTERACTION BETWEEN *p*- AND *m*-NITROCINNAMALDEHYDES AND CYCLOPENTADIENE

Volgograd State Technical University

Abstract. Non-catalytic reaction of cycloaddition between *p*- and *m*-nitrocinnamaldehydes and cyclopentadiene was investigated. It is shown that in the lack of a catalyst the high conversion of *p*- and *m*-nitrocinnamaldehydes is achieved only with 16÷20-fold excess of cyclopentadiene.

Keywords: Diels-Alder reaction, cyclopentadiene, thin-layer chromatography.

А. И. Рахимов, Л. А. Бутковская

ВЛИЯНИЕ 1,1,3-ТРИГИДРОПЕРФТОРПРОПИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА СВОЙСТВА ДИАЛКИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Показано, что введение 1,1,3-тригидроперфторпропильной группы в диалкилпероксидикарбонат уменьшает скорость мономолекулярного разложения пероксида, приводит к генерированию тетрафторпропоксирадикалов, влияющих на снижение дефектных структур в поливинилхлориде, получаемым суспензионной полимеризацией, инициированной ди(1,1,3-тригидроперфторпропил)пероксидикарбонатом.

Ключевые слова: 1,1,3-тригидроперфторпропанол, фосген, 1,1,3-тригидроперфторпропилхлорформат, ди(1,1,3-тригидроперфторпропил) пероксидикарбонат, 1,1,3-тригидроперфторпропилоксирадикал, поливинилхлорид.

Полифторсодержащие диалкилпероксидикарбонаты общей формулы $[R_FCH_2O(O)O]_2$ получены из полифторированных спиртов-теломеров в две стадии: первая стадия фосгенирование спирта, вторая стадия – стадия взаимодействия полифторалкилхлорформата с пероксидом

водорода [1–3]. В данной работе изучено влияние атомов фтора (на примере тетрафторпропильной группы) в диалкилпероксидикарбонате на процесс генерирования полифторалкоксирадикалов и на способность пероксида инициировать полимеризацию винилхлорида.

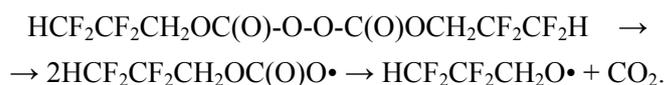
Введение атомов фтора в диалкилпероксидикарбонат (сравнение с ди(этоксиперокси)дикарбонатом $[C_2H_5OCH_2CH_2C(O)O]_2$ (I)) прежде всего снижает скорость мономолекулярного разложения ди(полифторалкил)пероксидикарбоната $[HCF_2CF_2CH_2OC(O)O]_2$ (II) при малых концентрациях пероксида $2 \cdot 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л в бензоле (табл. 1).

Таблица 1

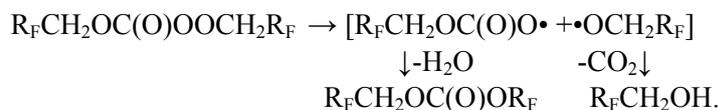
Кинетические параметры мономолекулярного разложения диалкилпероксидикарбоната (I) и ди(1,1,3-тригидроперфторпропил)пероксидикарбоната (II) в бензоле

Диалкилпероксидикарбонат	Температура, °C	$k \cdot 10^4, c^{-1}$	$\tau_{1/2}, \text{мин.}$
I	50	0,50±0,04	234
	60	1,70±0,02	66
	70	5,80±0,02	20
II	50	0,35 ±0,04	320
	60	1,20±0,02	100
	70	3,30±0,02	32

Константы скорости мономолекулярного разложения пероксидов I и II определяются электронодонорным или электроноакцепторным влиянием заместителей на электронную плотность пероксидикарбонатной группы. Введение тетрафторпропильной группы за счет электроноакцепторного влияния этой группы снижает электронную плотность на атомах кислорода пероксидной группы, что уменьшает взаимное отталкивание одноименно заряженных атомов кислорода в пероксидной группе, стабилизируя молекулу пероксидикарбоната:



Образующиеся тетрафторкарбонатные радикалы практически количественно распадаются с выделением CO_2 и генерированием тетрафторпропоксирадикалов, которые отрывают водород от этилбензола с образованием 1,1,3-тригидроперфторпропанола (получено 1,27 моля на моль исходного пероксида). Следует отметить, что количество 1,58 моль CO_2 на 1 моль пероксидикарбоната можно объяснить наличи-



Пероксикарбонат II, генерируя электрофильные тетрафторпропоксирадикалы может исполь-

константа скорости мономолекулярного распада полифторированного пероксида II уменьшается по сравнению с нефторированным пероксидом I более чем в 1,7 раза, а период полураспада уменьшается более чем в 1,8 раза в интервале температур 50–70 °C.

Иницирующая активность пероксидов в процессе полимеризации мономеров определяется не только скоростью мономолекулярного разложения, но также реакционной способностью образующихся при термоллизе пероксида свободных радикалов. Природа генерируемых из пероксидикарбоната II радикалов авторами изучалась по составу продуктов термоллиза в этилбензоле при 70 °C. Состав продуктов термоллиза, определенного хроматографическим методом, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состав продуктов термического разложения пероксидикарбоната II в этилбензоле при 70 °C

Продукты термоллиза	Количество продуктов термоллиза в молях на моль пероксидикарбонатов
Углекислый газ	1,58
1,1,3-тригидроперфторпропанол	1,27
Карбонаты	0,28
Формальдегид	Следы

Как видно из таблицы, основным направлением термоллиза пероксидикарбоната II является разрыв O-O связи и β -распад карбонатных радикалов с образованием тетрафторпропоксирадикалов с выделением диоксида углерода:

ем побочного внутриклеточного процесса распада пероксикарбонатных радикалов [5]:



Это подтверждается тем, что недостающее количество CO_2 и тетрафторпропанола обнаружено в результате дальнейшей выдержки реакционной массы при 140 °C в течение 8 часов:

зоваться для суспензионного поливинилхлорида с большей термической стабильностью (табл. 3).

Таблица 3

Влияние тетрафторпропильной группы в пероксидкарбонате на параметры полимеризации винилхлорида и скорость дегидрохлорирования полученного ПВХ

Инициатор	Температура полимеризации, °С	Время полимеризации, ч	Конверсия, %	K_{Φ}	Скорость дегидрохлорирования, $V \cdot 10^7 \frac{\text{моль HCl}}{\text{моль ПВХС}}$	Время начала изменения цвета при вальцевании, мин.
$[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}]_2$	53	6	82	71	4,3	30
$[\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}]_2$	53	7	82	72	5,5	10
	65	7	85	60	5,8	10

Примечание. Композиция содержит на 100 м.ч. ПВХ 50 м.ч. диоктилфталата, 0,3 м.ч. стеарата бария, 0,5 м.ч. стеарата кальция. Вальцуют при 150 °С.

Как видно из таблицы, скорость дегидрохлорирования ПВХ меньше для пероксида II из-за меньшего содержания дефектных структур в макромолекуле ПВХ [5]. Это важно при переработке ПВХ вальцеванием (изменение цвета замедляется в три раза).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1,1,3-тригидроперфторпропилхлорформата $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)Cl}$. В реактор помещали 33,0 г (0,25 м) 1,1,3-тригидротетрафторпропанола, содержащего 0,57 г (0,0078 м) диметилформамида и при температуре $-5-0$ °С добавляли 14,8 г (0,15 м) жидкого фосгена. Затем реакционную массу нагревали до 90 °С и за 2,5 часа пропускали еще 14,85 г (0,15 м) газообразного фосгена. Выделяющийся хлористый водород и непрореагировавший фосген удаляли током сухого азота. Продукт перегоняли под вакуумом 42,5 кПа и температуре 35 °С. Выход хлорформата 93 %, n_D^{20} 1,3510, d_4^{20} 1,5179.

Синтез 1,1,3-тригидроперфторпропилпероксидкарбоната $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}]_2$. В трехгорлый реактор, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещали 0,081 м 1,1,3-тригидроперфторпропилхлорформата, охлаждали до температуры $-5-0$ °С и дозировали свежеприготовленный пероксид натрия (0,08 м) в виде 17 %-ного раствора гидроксида натрия и 1,54 г 30 %-ного пероксида водорода. Реакционную массу перемешивали в течение двух часов, постепенно повышая температуру до 15–20 °С, после чего органический слой отделяли, промывали дистиллированной водой, сушили безводным сульфатом натрия, выдерживали при пониженном давлении 30–40 мин. Выход 78 %, n_D^{20} 1,3548, d_4^{20} 1,6214.

Кинетика термического разложения пероксидкарбонатов

Термическое разложение проводили ампульным методом в бензоле в отсутствие воздуха. Раствор пероксида вводили в ампулы по 1 мл, освобождали от растворенного воздуха очищенным азотом в течение 5 мин., ампулу запаивали. Концентрация пероксида составляла $(2,0-4,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л, температура 50–70 °С. Через определенные промежутки времени ампулы выгружали из термостата по две параллельные пробы, охлаждали и после вскрытия иодометрическим методом определяли количество нераспавшегося пероксидкарбоната.

Анализ продуктов термолитиз пероксидкарбоната

Газообразные продукты реакционной смеси анализировали на хроматографе «Цвет – 104», колонка из нержавеющей стали 300×0,4 см, сорбент – активированный уголь АГ-3. Температура колонки – 227 °С, детектора – 250 °С, испарителя – 300 °С. Газ-носитель – гелий ($P=25$ кгс/см²). Состав газов определяли сравнением времен удерживания чистых образцов и компонентов реакционной смеси, количество определяли методом нормировки.

Жидкие продукты определяли на хроматографе «Цвет – 134», колонка 300×0,4 см, адсорбент – SE-30 (5 %) на хроматоне N-AW. Температура колонки – 60 °С, детектора – 110 °С, испарителя – 270 °С. Газ-носитель – гелий подавали со скоростью 20 см³/мин., скорость движения диаграммы 600 мм/ч. Идентификацию жидких продуктов проводили методом «свидетелей».

Суспензионная полимеризация винилхлорида

В стальной автоклав емкостью 4,0 л, снабженный мешалкой (350 об/мин) и автоматиче-

ской регулирующей системой охлаждения – обогрева, загружали 2000 мл обессоленной воды, 2,0 г гидроксида натрия, 1,2 г метилцеллюлозы марки F-65. Содержимое автоклава вакуумировали, после чего загружали 1000 г винилхлорида, содержащего инициатор в количестве 0,01–0,1 % от массы мономера. В качестве инициатора использовали диалкилпероксидкарбонаты. Температуру полимеризации поддерживали 53 ± 1 °С или 65 ± 1 °С. Окончание процесса при падении давления на 2 атм. Испытания образцов ПВХ проводили в соответствии с ГОСТ 14332-78.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Рахимов, А. И.* Синтез полифторсодержащих третбутилпероксидкарбонатов / А. И. Рахимов, Л. А. Бутков-

ская, А. В. Бакланов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 5). – С. 85–87.

2. *Рахимов, А. И.* Каталитический синтез полифторалкилхлорформатов / А. И. Рахимов, Л. А. Бутковская, А. В. Бакланов // Журнал общей химии. – СПб., 2008. – Т. 78. – № 5. – С. 1005.

3. *Рахимов, А. И.* Особенности термоллиза ди(полифторалкил)перокси- дикарбонатов и их применение / А. И. Рахимов, Л. А. Бутковская // Фторные заметки. – СПб., 2012. – № 3. – С. 82.

4. *Рахимов, А. И.* Термоллиз ацетиллаурилпероксида и его применение для полимеризации стирола / А. И. Рахимов, А. В. Афонин // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 6). – С. 113–115.

5. *Rakhimov, A. I.* Initiators for Manufacture of PVC / A. I. Rakhimov. – New York: Nova Science Publishers Inc., 2008. – 182 p.

A. I. Rakhimov, L. A. Butkovskaya

INFLUENCE OF 1,1,3-TRIGIDROPERFLUOROPROPYL GROUP ON THE PROPERTIES DIALKYLPEROXYDICARBONATE

Volgograd State Technical University

Abstract. It is shown influence of 1,1,3-trigidroperfluoropropil group dialkilperoxydicarbonate on the decrease of monomolecular distraction rate for peroxide and on generated tetrafluoropropoxy radikals wich influence on decreasing defect structures in polyvinyl chloride obtaining by polymerization with help by di-(1,1,3 - trigidroperftorpropil) peroxydicarbonate.

Keywords: 1,1,3-trigidroperfluoropropanol, phosgene, 1,1,3-trigidroperfluoropropylchlorophormiat, di(1,1,3-trigidroperfluoropropyl)peroxydicarbonate, 1,1,3-trigidroperfluoropropylloky radical, polyvinylchloride.

*А. И. Рахимов**, *В. П. Заярный**, *А. В. Мирошниченко**,
*Д. Д. Молдавский***, *Л. В. Хоперскова**, *В. Е. Авакумов**

СИНТЕЗ ДИ(2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФТОРПЕНТИЛОВОГО) ЭФИРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИИ

*Волгоградский государственный технический университет

**ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия»»

E-mail: organic@vstu.ru

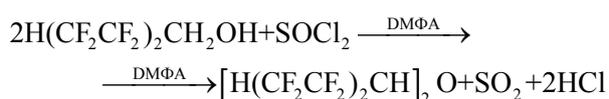
В данной работе рассматривается способ получения и очистки ди(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилового) эфира, исследуются его возможности для применения в качестве жидкого диэлектрика в высоковольтном погружном оборудовании, а также приводятся результаты проведенных измерений основных параметров.

Ключевые слова: октадифторпентанол, тионилхлорид, ди(октафторпентанол), электрическая изоляция.

Получение ди(октафторпентилового) эфира возможно в одну стадию, а именно обработкой октадифторпентанола, являющегося продуктом переработки спиртов-теломеров, тионилхлоридом [1]. Из побочного продукта производства спиртов-теломеров ди(октафторпентиловый) эфир получали смешением реагентов при температуре $-15\div-10$ °С. Смесь полифторированно-

го спирта $\text{N}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ с катализатором N,N-диметилформамидом взаимодействует с тионилхлоридом при мольном соотношении реагентов, равном $1:(0,005-0,009):(1-1,1)$ соответственно, при ступенчатом повышении температуры: сначала при $20-30$ °С в течение $1-2$ ч, затем при $30-50$ °С в течение $3-6$ ч; выделяющиеся диоксид серы и хлористый водород от-

дували азотом. Реакция протекает по схеме



Получен эфир с т. кип. 103 °С (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,3385, d_{20}^{40} 1,7344 (выход – 96,4 %). В результате очистки от полярных газов (кислорода, SO₂, HCl) пропусканием через цеолит и перегонкой в токе сухого азота получен продукт с содержанием 99,95 % ди(октафторпентилового) эфира и 0,05 % примесей полярных газов, с т. кип. 90 °С (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,3440.

Таким образом, технология проста и не требует высоких энергетических и экономических затрат. Очистка осуществляется на сорбенте марки СаА-У с последующей перегонкой в токе сухого азота. Содержание основного вещества составляет 99,95 %.

Ди(октафторпентиловый) эфир $[\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2]_2\text{O}$ относится к полифторированным эфирам, представляет собой бесцветную жидкость, обладает высокой термической стабильностью и химической стойкостью, а также обладает водо- и мас-

лооталкивающими свойствами. Предлагается рассмотреть возможность его применения в качестве электроизолирующей жидкости.

Синтетические жидкие диэлектрики применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить длительную и надежную работу высоковольтных электрических аппаратов при повышенных тепловых нагрузках и напряженности электрического поля, в пожаро- или взрывоопасной среде. Жидкие диэлектрики находят применение и для заливки герметичных кожухов, в которых располагаются блоки электронной аппаратуры [2]. Наибольшее применение получили синтетические жидкости на основе хлорированных углеводородов, что связано с их высокой термической устойчивостью, электрической стабильностью, негорючестью, повышенным значением диэлектрической проницаемости и относительно невысокой стоимостью. Однако в связи с токсичностью хлорированных углеводородов их применение сначала ограничилось, а в настоящее время почти повсеместно запрещено, хотя в эксплуатации еще имеется их значительное количество.

Таблица 1

Электроизоляционные характеристики жидких диэлектриков [3,4]

Жидкие диэлектрики	Трансформаторное масло Т-500У	Совтол	Гексол	Кремнийорганические жидкости	Фреон 215 (C ₃ F ₄ Cl ₃)	Фреон 214 (C ₃ F ₄ Cl ₄)
Плотность, г/см ³	0,885	1,52	1,65	0,95	1,643	1,699
Температура, °С	вспышки	135	нет	нет	145	Под действием открытого огня выделяется ядовитый фторфосген
	застывания	-45	-40	-70	-60	-80
Горючесть	Горит	Не горит	Не горит	Горит	Не горит	Не горит
Удельное сопротивление, Ом·м	5·10 ¹⁰	10 ¹⁰	5·10 ¹¹	10 ¹¹ –10 ¹²	10 ¹³	10 ¹¹
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,5	0,015÷0,03		(2–3) 10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	
Диэлектрическая проницаемость	2,2	4,5	2,3	2,5	2,76	2,78
Электрическая прочность, кВ/мм	28	18	18–20	12–18	32	30
Стоимость	1	5	10	80–370	4–10	

В табл. 1 приведены основные параметры жидкостей, используемых в качестве диэлектриков.

Известно, что жидкий диэлектрик в электромагнитном устройстве, находится под воздействием напряжений переменного тока различных амплитуд и частот, а также импульсных напряжений. Поэтому он должен обладать

высокой электрической прочностью, высоким удельным сопротивлением, низким тангенсом угла диэлектрических потерь, высокой стабильностью при эксплуатации и хранении, высокой стойкостью к воздействию электрического и теплового полей, высокой стойкостью к окислению, определенным значением диэлектрической проницаемости с учетом особенно-

стей электроизоляционной конструкции, совместимостью с применяемыми материалами, пожаробезопасностью, экономичностью, экологической безопасностью, обладать низкой вязкостью в диапазоне рабочих температур. Отмечается, что ни один известный жидкий диэлектрик не соответствует всем этим требованиям одновременно [4].

Поскольку используемые в настоящее время хлорфторсодержащие вещества, используемые в качестве диэлектриков и теплоносителей в высоковольтном оборудовании, находятся под контролем мировой общественности, то в соответствии с Монреальским протоколом 1987 г. использование хлорфторуглеродов, имеющих высокий озоноразрушающий потенциал (ОДР), к 2030 году будет запрещено. Поэтому ведущие фирмы мира, такие как «BASF», «Bayer», «DuPont», «Mitsubishi Chemical» и другие заняты поиском промышленных веществ, в том числе и диэлектриков, с ОДР, равным нулю. По утверждению этих фирм, таковыми должны быть вещества класса HFC – фторуглеводороды, не имеющие в составе молекулы атомов хлора [5, 6]. В качестве жидкого диэлектрика предлагается использовать экологически безопасный жидкий диэлектрик ди(октафторпентиловый) эфир $[H(CF_2)_4CH_2]_2O$.

Это полифторированный монокомпонентный жидкий диэлектрик со свойствами, существенно зависящими от степени его очистки от полярных газов (кислорода, SO_2 , HCl), удельной плотностью 1800 кг/м^3 .

Измерение диэлектрической проницаемости, удельного сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь для испытуемой электроизолирующей жидкости производилось на кафедре «Экспериментальная физика» ВолгГТУ в соответствии с ГОСТ 6581 – 75 (СТ СЭВ 3166–81). Для повышения достоверности проводимых измерений эти же параметры сначала были измерены для глицерина, спирта и дистиллированной воды, в соответствии с ГОСТ 6709–72, для которых имеются справочные данные. Совпадение полученных результатов измерений со справочными данными для указанных жидкостей было в пределах 3 %. Определение электрической прочности электроизолирующей жидкости также производилось в соответствии с ГОСТ 6581–75. Результаты электрических испытаний для предлагаемой электроизолирующей жидкости приведены в табл. 2.

Наиболее близким по электроизолирующим свойствам к предлагаемому жидкому диэлектрику является перфтортрансформаторное масло. Это трансформаторное масло, ингибированное антиокислительной присадкой – фтор-

Таблица 2

Электроизоляционные свойства ди(октафторпентилового) эфира

Параметры		Ди(октафторпентиловый) эфир
Плотность, г/см^3		1,800
Температура, °С	вспышки	Не имеет
	застывания	Ниже –45
Удельное сопротивление, Ом·м		10^{12}
Тангенс угла диэлектрических потерь		10^{-4}
Диэлектрическая проницаемость		7,65–7,97
Электрическая прочность, кВ/мм		50

Таблица 3

Состав перфтортрансформаторного масла

Компонент	Содержание, %
1. Парафины	10–15
2. Нафтенны или циклопарафины	60–70
3. Ароматические углеводороды	15–20
4. Асфальто-смолистые вещества	1–2
5. Сернистые соединения	< 1
6. Азотистые соединения	< 0,8
7. Нафтенновые кислоты	< 0,02
8. Антиокислительная присадка (ионол)	0,2–0,5

органической жидкостью и имеющее сложный состав, приведенный в табл. 3 [7].

Перфторированные органические соединения получают методом электрохимического фторирования, то есть введением фтора в органический субстрат с помощью электродной реакции. Он заключается в пропускании постоянного тока через раствор исходного органического соединения в безводном фтористом водороде [8]. Таким образом, к основным недостаткам перфтортрансформаторного масла следует отнести сложный состав, многостадийную процедуру получения, и как следствие, высокую стоимость.

Следует провести сравнение физических свойств перфтортрансформаторного масла и ди(октафторпентилового) эфира. При температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ находится в твердом состоянии, однако в диапазоне рабочих температур переходит в жидкое состояние. Перфтортрансформаторное масло имеет высокую температуру вспышки не ниже $400 \text{ }^\circ\text{C}$, предлагаемый же диэлектрик не горюч, а его температура застывания ниже $-45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Считается, что электрическая прочность перфтортрансформаторного масла составляет до 500 кВ/см [4]. При достигнутой степени очист-

ки значение электрической прочности ди(октофторпентилового) эфира не ниже, чем у перфтортрансформаторного масла.

Удельное сопротивление перфтортрансформаторного масла $10^{12} - 10^{15}$ Ом·м, у предлагаемого жидкого диэлектрика – не ниже 10^{12} Ом·м.

Тангенс угла диэлектрических потерь ди(октофторпентилового) эфира существенным образом зависит от степени его очистки, может варьироваться от 1 до 10^{-4} . Использование очищенного продукта позволяет повысить его электрическую прочность, однако ухудшает конвективные возможности. Поскольку известно, что электромагнитные системы с жидкой изоляцией имеют низкую удельную теплопроводность, то это предотвращает эффективную теплопередачу за счет теплопроводности. Именно неравномерный нагрев диэлектрика незначительными токами проводимости запускает механизм конвекции. Кроме того, значение высокого коэффициента температурного расширения приводит к возникновению мощных конвективных потоков. Поэтому возможно применение полифторированного жидкого диэлектрика низкой степени очистки в системах охлаждения и изоляции, в частности, в испарительных трансформаторах.

Диэлектрическая проницаемость ди(октофторпентилового) эфира достигает 7,65–7,97, что в четыре раза выше, чем у перфтортрансформаторного масла (1,8–2). Данное свойство предлагаемого авторами жидкого диэлектрика позволяет рекомендовать его к использованию в системах емкостных накопителей для увеличения их электрической емкости, так как известно, что электрическая емкость прямо пропорциональна диэлектрической проницаемости [9].

Экологическая безопасность предлагаемого диэлектрика определяется его химическим составом. Молекула ди(октофторпентилового) эфира содержит шесть атомов водорода, участвующих в процессе окисления кислородом атмосферного воздуха, что препятствует попаданию вещества в озоновый слой атмосферы.

Озоноразрушающий потенциал ди(октофторпентилового) эфира относительно хлорфторуглеводородов равен нулю. При этом важно, что потенциал глобального потепления (GPW) относительно CO_2 уменьшается с увеличением количества атомов водорода [6].

Таким образом, сравнение электроизоляционных характеристик исследованного полифторированного эфира с применяемыми в настоящее время жидкими диэлектриками позволяет утверждать о перспективах его широкого применения в энергетике вследствие экологической безопасности, дешевизны и доступности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. New reaction of polyfluorinated alcohols with thionyl chloride = Новая реакция полифторированных спиртов с тионилхлоридом / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко // Fluorine Notes (Фторные заметки): on-line журнал. [Электронный ресурс]. – 2011. – № 3. – С. notes.fluorine1.ru/public/2011/3_2011/letters/index.html.
2. Гончар, В. С. Техника высоких напряжений. Изоляция и перенапряжения: учеб. пособие / В. С. Гончар; СЗТУ. – СПб., 2006. – 228 с.
3. Беляев, В. Л. Особенности работы и конструкций многоамперных электрических аппаратов: учеб. пособие / В. Л. Беляев; СЗТУ. – СПб., 2005. – 274 с.
4. Жорняк, Л. Б. Повышение надежности и эффективности высоковольтных вводов / Л. Б. Жорняк, Е. Ю. Райкова, В. И. Осинская // Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського. Вип. 4/2008 (51). Ч. 1. – С. 95–99.
5. Справочник по электротехническим материалам: в 3 т. Т. 1 / под ред. Ю. В. Корицкого и др. – 3-е изд., перераб. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – С. 64–65.
6. Терещенко, Г. Ф. Озонобезопасные фторуглеводороды / Г. Ф. Терещенко, В. Г. Барабанов // Известия АН. Серия химическая. – 2004. – № 11. – С. 2364–2371.
7. Коробейников, С. М. Диэлектрические материалы: учеб. пособие / С. М. Коробейников; НГУ. – Новосибирск, 2012. – С. 43–46.
8. Пат. RU 2221765, МПК С25В 3/08. Способ получения перфторированных органических соединений / В. Г. Барабанов, В. А. Маталин, Г. И. Каурова, Д. Д. Молдавский. – Заявл. 08.07.2002, Опубл. 20.01.2004.
9. Пат. RU 2024979, МПК Н01G13/04. Способ заливки высоковольтного блока с конденсатором из органического диэлектрика / Г. Н. Шнитко, В. М. Ершова, В. И. Грибель, Э. А. Наймарк, Г. Н. Прокопьева, М. И. Свиридова, Е. Н. Сбитнев. – Заявл. 18.03.1991, опубл. 15.12.1994.

A. I. Rakhimov, V. P. Zajarnii, A. V. Miroshnichenko, D. D. Moldavskii, L. V. Khoperskova, V. E. Avakumov

SYNTHESIS OF DI(2.2.3.3.4.4.5.5-OCTAFLUOROPENTYL) ETHER AND ITS APPLICATION FOR ELECTROISOLATION

*Volgograd State Technical University

**Federal State Unitary Enterprise the Russian Scientific Center «Applied Chemistry»

Abstract. It is shown synthesis, cleaning of di(2.2.3.3.4.4.5.5-octafluoropentyl) ether and application as liquid dielectric, in high-voltage plunge, equipment, also it is shown results of installed measuring.

Keywords: octafluoropentyl ether, thionyl chloride, di(octafluoropentyl) ether, electroisolation.

УДК 547.26'122.05

А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, Э. В. Петросян, Во Тхи Нгок Куен

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ
ФЕНОЛА 1.1.5-ОКТАФТОРПЕНТИЛХЛОРСУЛЬФИТОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

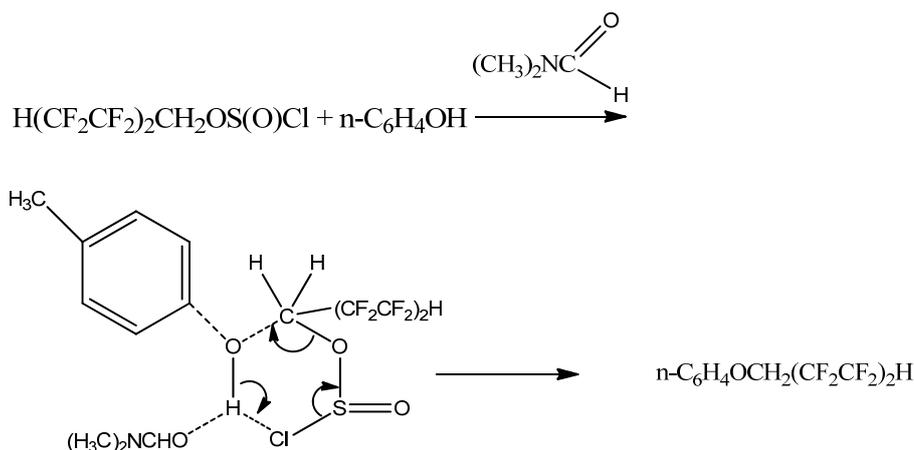
Показано влияние метильной группы в *p*-положение ароматического кольца полифторалкилированного фенола 1.1.5-октафторпентилхлорсульфитом. Выход полифторалкилированного эфира для *p*-крезола выше, чем для фенола.

Ключевые слова: 1.1.5-октафторпентилхлорсульфит, фенол, *p*-крезол, полифторалкиловые эфиры *p*-крезола и фенола.

Известно, что полифторалкилхлорсульфиты реагируют с алифатическими, ароматическими спиртами и фенолами [1–6] с образованием полифторалкиловых эфиров.

В данной работе рассмотрено влияние метильной группы в *n*-положении ее к гидроксильной группе в ароматическом кольце, на выход 1.1.5-октафторпентилового эфира в строго идентичных условиях реакции для *n*-крезола и фенола.

Введение метильной группы в *n*-положение к гидроксильному заместителю за счет электронодонорного эффекта приводит к уменьшению кислотности *n*-крезол: рКа фенола 10,00, а рКа *n*-крезола равна 10,26. Это указывает на увеличение электронной плотности на атоме кислорода НО-группы, что должно благоприятствовать образованию переходного комплекса и протеканию реакции полифторалкилирования в условиях катализа *N,N*-диметилформамидом.



Образование шестичленного комплекса установлено методом ЯМР-спектроскопии на примере реакции тетрафторпропилхлорсульфита с 1-бутанолом и бензиловым спиртом, а также показано, что процесс образования комплекса в случае бензинового спирта (анализ квантово-химическим методом *ab initio* с базисом 3–21G) сопровождается выигрышем энергии, равным 6,095 ккал/моль [7], а распад комплекса идет с энергией активации 21 ккал/моль. Поэтому реакцию ведут в две стадии: стадию фторалкилирования комплекса проводят при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и стадию разложения комплекса – при температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако каталитическая реакция (катализ ДМФА) для бензиловых спиртов отличается от реакции *n*-кре-

зола. В случае бензиловых спиртов введение электронодонорных заместителей в *n*-положение затрудняет образование комплекса, снижает скорость реакции и значительно снижает выход полифторалкилбензинового эфира.

Такое противоположное влияние электронодонорного заместителя на образование эфира в случае бензиловых спиртов и фенолов можно объяснить различным влиянием НО-группы в молекуле фенола и бензинового спирта на поляризацию под влиянием заместителя НО-группы в феноле и бензиловом спирте. Возможно, что в случае фенола электронодонорный заместитель способствует в большей степени к увеличению электронной плотности на кислороде вплоть до образования эфирной связи и 83 %

выходом эфира (см. таблицу). В случае *n*-метоксибензилового спирта определяющим фактором

является кислотность спирта, ее снижение приводит к уменьшению выхода эфира.

Влияние электронодонорных заместителей в феноле и бензиловом спирте на выход эфира

Эфир	Выход, %	T _{кип} °C/мм.рт.ст	d ₂₀ ⁴	n _D ²⁰
C ₆ H ₅ CH ₂ OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	83	125–127/3	1,6382	1,3730
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	63	116–120/3	1,3643	1,3995
C ₆ H ₅ OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	71	90/1	1,5760	1,4040
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	83	110/2	1,5280	1,4250

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры веществ снимали на приборе «Spekord M-82».

1. Синтез 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентоксид)бензола C₆H₅OCH₂(CF₂CF₂)₂H. 2,05 г (0,0216 моль) фенола растворили в 30 мл хлороформа, смешали с 0,034 мл (0,0004 моль) ДМФА, охладили до –10 °С и дозировали раствор 6,80 г (0,0216 моль) 1,1,5-тригидроперфторпентилхлорсульфита в 10 мл хлороформа, поддерживая температуру –10 °С. После смешения реагентов температуру реакционной смеси повышали до 30–35 °С и выдерживали 6 часов при постоянной продувке осушенным воздухом. Хлороформ отгоняли, продукт перегоняли в вакууме. Выход 4,75 г, 71,3 %, т.кип. 90 °С (1 мм рт. ст.), n_D²⁰ 1,4040, d₂₀⁴ 1,5760. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1150с (νC-O-C); 1203сш, 1256с (νCF₂); 1317ср, 1441ср, 1485ср; 1529с, 1635ср, 1644ср (Ph); 2897сл, 2959ср, 3012ср (νCH₂); 3065сл (CHF₂). ПМР-спектр, δ, м.д.: 6,84 и 7,16 мультиплет (5H C₆H₅); 6,05 тт (53,0, 4,0) (1H, HCF₂); 4,47 т (12) (2H, O-CH₂-CF₂).

2. Синтез 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентоксид)-4-метилбензола. 4-CH₃-C₆H₄-OCH₂(CF₂CF₂)₂H. Получали аналогично примеру 1 каталитическим методом в присутствии ДМФА. Выход 82,9 %, т.кип. 110 °С (2 мм рт. ст.), n_D²⁰ 1,4250, d₂₀⁴ 1,5280. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1150с (νC-O-C); 1203сш, 1256с (νCF₂); 1317ср, 1441ср, 1485ср; 1529с, 1635ср, 1644ср (Ph); 2897осл, 2959ср, 3012ср (ν CH₂, CH₃); 3065сл (CHF₂). ПМР-

спектр, δ, м.д. (KCCB, J, Гц): 7,038д (8,4) и 6,896д (8,7) (4H, C₆H₄); 5,927 тт (51,6, 5,5) (1H, HCF₂); 4,413 дублет квартетов (108,5, 13,5) (2H, CH₂); 2,229 (3H, CH₃).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Синтез полифторалкилхлорсульфитов и новые реакции с их участием / А. И. Рахимов // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. – № 8. – С. 1315–1334.
2. Рахимов, А. И. Синтез и свойства полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Соединения фтора. Химия, технология, применение: сб. науч. тр. (юбилейный выпуск) / РИЦ «Прикладная химия». – СПб., 2009. – С. 314–321.
3. Рахимов, А. И. Синтез феноловых эфиров полифторированных спиртов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, Во Тхи Нгок Куен // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 51–54.
4. Рахимов, А. И. Полифторалкилирование производных адимантана / А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 44–46.
5. Рахимов, А. И. Выделение, идентификация и полифторалкоголиз олигомеров из отходов производства поликапроамида / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 97–98.
6. Рахимов, А. И. Синтез аллиловых эфиров полифторированных спиртов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, До Зьонг Фьонг Тхао // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 47–48.
7. Фисечко, Р. В. Закономерности синтеза простых эфиров на основе полифторалкилхлорсульфитов : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Р. В. Фисечко. – Волгоград, 2007.

A. I. Rakhimov, A. V. Miroshnichenko, E. V. Petrosyan, VoTchi Ngok Kuen

INFLUENCE OF METHYL-GROUP ON POLYFLUOROALKYLATION OF PHENOL BY 1.1.5.-OCTAFLUOROPENTYLCHLOROSULFITE

Volgograd State Technical University

Abstract. It is shown influence of methyl-group on polyfluoroalkylation of phenol and p-kresol by 1.1.5.-octafluoropentylchlorosulfites: introduction of methyl group increase yield o-(1.1.5.-octafluoropentylchlorosulfites) phenol.

Keywords: 1.1.5.-octafluoropentylchlorosulfites, phenol, p-kresol, polyfluoroalkyl ester.

УДК 678.6:681.3.06.002.2

*Е. В. Дербишер**, *И. В. Гермаишев***, *В. Е. Дербишер**, *Д. С. Патракеев**

**ПЛАНИРОВАНИЕ СИНТЕЗА НОВЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ
В УСЛОВИЯХ НЕЧЕТКИХ ДАННЫХ**

*Волгоградский государственный технический университет

** Волгоградский государственный педагогический университет

E-mail: derbisher2@vstu.ru

В статье рассмотрены подходы и методы анализа нечеткой информации для решения научно-технологических задач, задач планирования и выбора веществ для практического использования в химической технологии, а также приведен общий маршрут планирования эксперимента с использованием нечеткой информации о веществе.

Ключевые слова: нечеткие данные, полимерные композиты, оценка свойств, ранжирование, система.

В настоящее время в химической исследовательской практике и технологии все большее распространение получают многокритериальные задачи и процессы с нечеткими (неопределенными) условиями [1–4].

Пространство параметров в этих задачах стало значительно разрастаться, а представление закономерностей – усложняться, и здесь, без новых методических подходов, учитывающих необходимость экономии интеллектуальных и ма-

териальных ресурсов, обходиться трудно.

На рис. 1 представлены важнейшие причины возникновения неопределенностей при оценке свойств выборочной химической продукции, из анализа которого, следует, что при решении вопроса, например, о качестве и конкурентоспособности этой продукции необходимо использовать инструменты, повышающие объективность планирования работ (например, при создании новых технических решений).



Рис. 1. Неопределенности в свойствах химической продукции

Таблица 1

Неопределенности в исходных характеристиках выборочных добавок к ПКМ по справочным данным

Торговое и химическое название	ПДК _р , мг/м ³ (максимально разовая)	LD ₅₀ , г/кг	Токсичность	Класс опасности
1. Альтакс (Бис(2-бензотиазолил) дисульфид), Тиазол 2 МБС [5]	0,08	7,94	Слабо токсичен (токсичен?)	3
2. Гипериз (гидропероксид изопропилбензола) [6, 7]	1,0 (0,5)	0,800–1270	Токсичен	2 (3?)
3. Тиурам Д (тетраметилтиурамди-сульфид ТМТД) [5, 7]	0,05(0,5?) (0,01?)	0,40–0,85	Токсичен (слабо токсичен?)	2 (3) (4?)

В качестве конкретной иллюстрации в табл. 1 [5–7] приведена взятая из справочной литературы и Интернет-ресурсов выдержка экологических данных ряда веществ, используемых в качестве ингредиентов полимерных композитов (ПК). В представленном случае выступают нижеследующие факторы неопределенности:

- неоднозначность (несогласованность) понятий;
- разновидность, разнородность и неточ-

ность данных;

- неполнота информации.

Для поддержки принятия решения, например, планирования эксперимента требуется систематизация, специальная обработка и интерпретация такого рода данных. Многие из указанных и других подобных проблем в области выбора веществ для практики можно решить, используя методы обработки нечеткой информации [8–9].

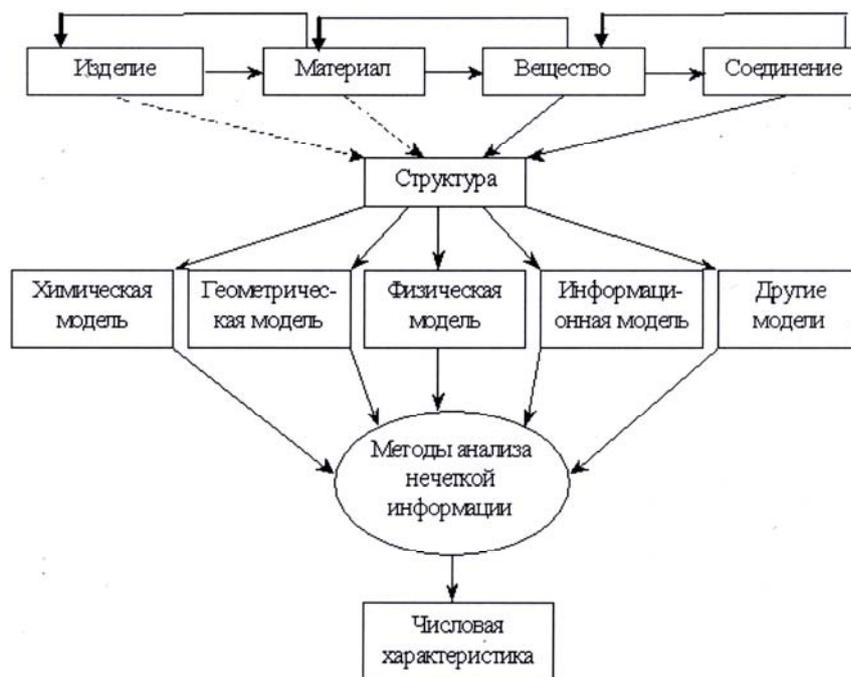


Рис. 2. Систематизация данных о веществе при использовании нечетких множеств

На рис. 2 показана возможная систематизация данных при анализе структуры вещества с использованием разных уровней знаний, из которого следует, что планирование эксперимента сводится к моделированию структуры вещества и использованию зависимости «структура – свойство». Ниже приведен общий маршрут планирования эксперимента с использованием нечеткой информации о веществе:

1. Постановка задачи.
2. Определение пространства параметров $S=\{S_i\}$ и их размах, описывающих вещество.
3. Выявление конкретных значений параметров Q_{ij} для каждого вещества.
4. Выбор эталона (цели) с границами значений параметров Q_{0j} для эталона.
5. Выявление среднего значения q_{ij} и допустимого отклонения от него δ_{ij} параметра номер j соединения номер i .

6. Выбор функции принадлежности.

7. Определение нечеткого множества \hat{Q}_{ij} для каждого значения Q_{ij} .

8. Вычисление индекса равенства v_{ij} нечетких множеств \hat{Q}_{ij} и \hat{Q}_{0j} .

9. Интерпретация величин v_{ij} и планирование эксперимента.

Следует обратить внимание, что число v_{ij} показывает, насколько соединение номер i соответствует эталону по параметру номер j . То есть можно в каком-то смысле сравнивать несравнимые величины (образно говоря «100 м и 27 кг»).

Предлагается рассмотреть небольшой пример выбора антипирена как добавки для снижения горючести полимерного композиционного материала (ПКМ) по данным табл. 2.

Таблица 2

Классификация выборки антипиренов

№ добавки, i	Формула	Индекс равенства, v _i	Признак по классификации
1		0,52	Мало активный
2		0,53	Мало активный
3		0,66	Умеренно активный
4		0,70	Высоко активный

1. Имеется набор антипиренов $S = \{s_i | i = \overline{1, n}\}$.

2. Параметры:

- изменение кислородного индекса (%), полимерной композиции (x_1);
- концентрация (%) антипирена в ПК (x_2);
- мольная доля (%) фосфора в антипирене (x_3).

3. Определить значения Q_{ij} параметров x_j для каждого s_i .

4. Выбрать критерии для эталона.

5. Сформировать виртуальный антипирен s_0 , обладающий наилучшими показателями Q_{0j} параметров x_j .

6. Пусть $q_{ij} = Q_{ij}$, $\delta_{ij} = \Delta Q_{ij}$.

7. В качестве функции принадлежности используется μ_{ij} [10]:

$$\mu_{ij}(x_j) = e^{-\frac{(x_j - q_{ij})^2}{\delta_{ij}} \ln 2}.$$

8. Построить нечеткие множества

$$\hat{Q}_i = \{x_j | \mu_{ij}(x_j)\}, i = \overline{0, n}, j = \overline{1, m}.$$

9. $v_{ij} = \max_{x_j} \min(\mu_{ij}(x_j), \mu_{0j}(x_j))$.

10. Вывести интегральную оценку антипирена v_i путем взвешенного голосования:

$$v_i = \sum_{j=1}^m \alpha_j v_{ij},$$

где $\alpha_j \geq 0$, $\sum_{j=1}^m \alpha_j = 1$, $i = \overline{1, n}$, $j = \overline{1, m}$.

11. Результат анализа (табл. 2) дает возможность выбрать как наиболее активный бромсодержащий антипирен 4.

Более подробные теоретические выкладки можно найти в работах [11–12]. В результате использования данного подхода возможно решение следующих задач, возникающих в ходе исследования синтеза активных веществ.

- ранжирование веществ по активности;
- классификация веществ (пример дан на рис. 3);
- верификация информации о веществах;
- предпроектная экологическая экспертиза веществ;
- прогнозирование активности веществ;
- конструирование химических формул веществ, намечаемых к синтезу.

Указанное в общем виде для веществ можно интерпретировать следующим образом: высоко активные; умеренно активные; мало активные; неактивные (инертные).

Для размещения по приведенным четырем градациям (как это показано в табл. 2) можно использовать следующие показатели v_i :

- 1) высоко активные – 0,70–1,00;
- 2) умеренно активные – 0,60–0,69;
- 3) мало активные – 0,40–0,59;
- 4) неактивные – 0,00–0,39.

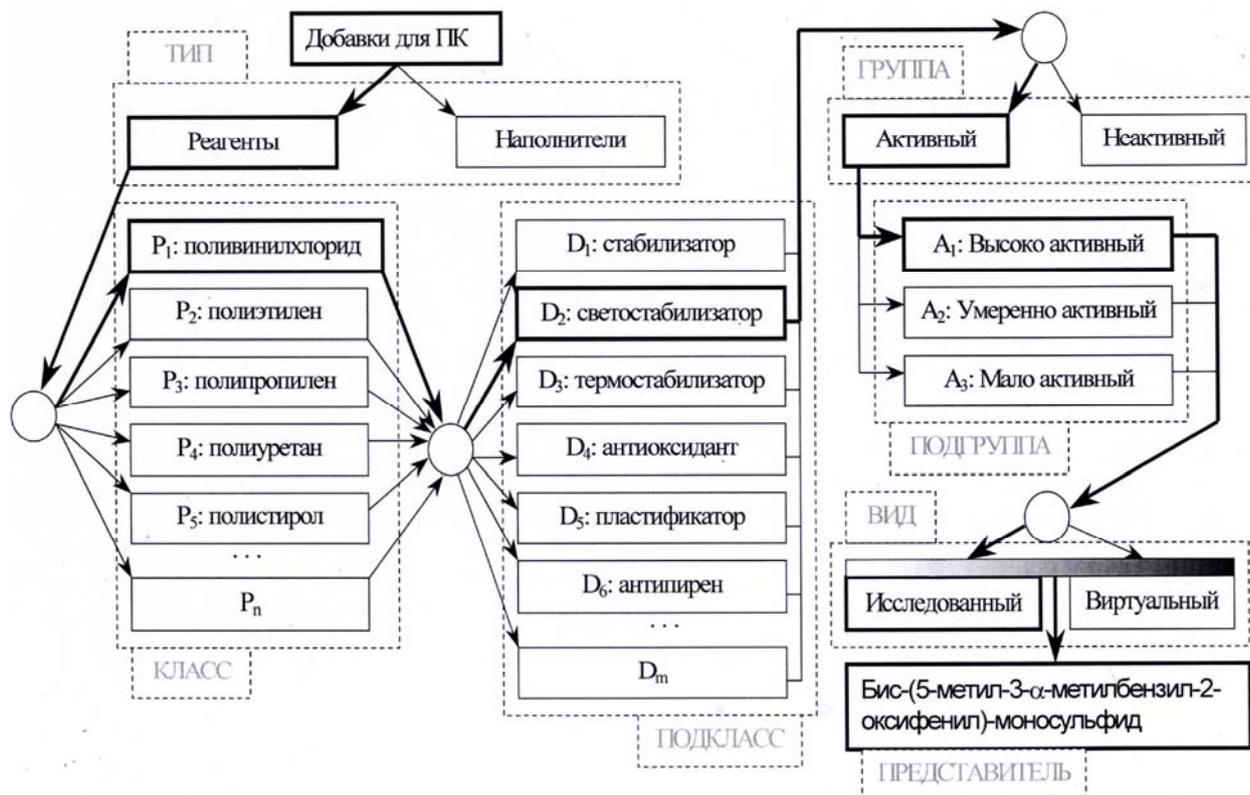


Рис. 3. Классификация добавок к ПК при использовании системных подходов

В практических условиях постоянного обновления ассортимента веществ, данных о них и создания новых технических решений в этой области в помощь экспериментатору может быть предложена профильная информационная система, а задачи сформулированы и решены «под заказ» с учетом не только научно-технологических, но и, например, экономических факторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Дербишер, Е. В.* Анализ свойств ингредиентов полимерных композиций с использованием нечетких множеств / Е. В. Дербишер, И. В. Гермашев, В. Е. Дербишер // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(28) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Актуальные проблемы управления, вычислительной техники и информатики в технических системах» ; вып. 2). – С. 29–32.*
2. *Фисечко, Р. В.* Модификация литевых композиций на основе олигомерных каучуков отходами производства полиакрамоида / Р. В. Фисечко, В. П. Медведев, Н. А. Сторожакова, А. И. Рахимов // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 2). – С. 78–81.*
3. *Бутов, Г. М.* Гидрирование о-нитроанизола на однопроцентных палладиевых катализаторах, нанесенных на смешанные носители: оксид алюминия и оксиды редкоземельных элементов / Г. М. Бутов, Г. И. Зорина, Г. М. Курнина // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 2). – С. 25–27.*
4. *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(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 154–159.*
5. Сайт ООО «Сенс-оптик». – Режим доступа: <http://www.ecmoptec.ru/pdknasmest>
6. ГН 2.25.686-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. Помощь по ГОСТам. – Режим доступа: http://www.gosthelp.ru/text/GN22568698_Predelnodopusti.html.
7. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Взамен ГН 2.1.6.695-98 // СНИПы, нормативы, документация. Информационная система СНИПов нет. – Режим доступа: <http://snipov.net/> http://snipov.net/c_4655_snip_106868.html.
8. *Кафаров, В. В.* Методы кибернетики в химии и химической технологии / В. В. Кафаров. – 4-е изд. – М.: Химия, 1985.
9. *Горяинов, В. Б.* Математическая статистика: учеб. для вузов / В. Б. Горяинов, И. В. Павлов, Г. М. Цветкова и др.; под ред. В. С. Зарубина, А. П. Крищенко. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. – 424 с.
10. *Розенброк, Х.* Вычислительные методы для инженеров-химиков / Х. Розенброк, С. Стори. – М.: Мир, 1968. – 433 с.

11. Коляганова, О. В. Методы обработки результатов экспериментов при сравнительной оценке материалов по интегральным критериям / О. В. Коляганова, Е. В. Дербишер, В. Е. Дербишер, И. В. Гермашев // Информатизация образования и науки. – 2012. – № 1. – С. 120–131.

12. Коляганова, О. В. Оценка свойств полимерных материалов с использованием интегрального показателя / Е. В. Дербишер, И. В. Гермашев, В. Е. Дербишер // Пластические массы. – 2011. – № 7. – С. 34–37.

E. V. Derbisher, I. V. Germashev**, V. E. Derbisher*, D. S. Patrakeev**

PLANNING SYNTHESIS OF NEW SUBSTANCES FOR PRACTICAL APPLICATION IN FUZZI DATA

**Volgograd State Technical University*

*** Volgograd State Pedagogical University*

Abstract. The article describes the approaches and methods of analysis of fuzzy information for scientific and technological problems, the problems of planning and selection of materials for practical use in chemical engineering, and is a common route of experimental design using fuzzy information on the substance.

Keywords: Fuzzy data, polymer composites, evaluation of properties, ranking system.

Р. Б. Гаджиев, С. М. Москвичев, О. О. Тужиков, И. Л. Гоник, Б. А. Буравов, В. Ф. Желтоброхов
ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА
МОРФОЛИНА РАСТВОРАМИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: cand@vstu.ru

В работе рассматривается способ переработки отработанных катализаторов растворами соляной кислоты. Приведены результаты исследований извлечения никеля из отработанного катализатора производства морфолина. Показана эффективность предложенного способа.

Ключевые слова: никель, катализатор, извлечение.

Промышленное производство любой продукции всегда сопровождается образованием отходов, особенно на начальных этапах постановки и развития. На производство целевой продукции в среднем расходуется 1/3 потребляемых сырьевых ресурсов, а 2/3 утрачивается в виде энергетических затрат на сам процесс и образование побочных продуктов и отходов. Четкой разделительной линии между отходами и побочными продуктами практически не существует, однако побочные продукты, образующиеся в процессе *внутреннего* производственного процесса, фактически являются *внешней* товарной продукцией предприятия. Уровень развития предприятия можно оценить по соотношению производимых побочных продуктов и отходов в общем объеме продукции.

В экономически развитых странах мира с целью повторного использования цветных металлов широко используются процессы их извлечения:

- в США 20 % потребляемого никеля получено рециклированием;
- в Европе до 45 % от общего объема потребляемого никеля получено в результате переработки отходов.

Некоторые страны, не имея сырьевых ресурсов, являются экспортерами цветных металлов [1].

В нашей стране в ряде случаев побочные продукты не находят широкого применения и в лучшем случае складываются в виде отходов внутри предприятия либо подлежат захоронению на соответствующих полигонах, что приводит к усилению техногенного воздействия на природную среду и возникновению дополнительных экологических проблем. Многообразие видов твердых отходов в значительной степени усложняет задачи утилизации необходимостью выбора специфичных путей их решения.

Одним из крупнотоннажных отходов химического и нефтехимического комплекса являются отработанные металлосодержащие катализаторы, которые представляют особый интерес с точки зрения извлечения цветных металлов. В литературе описано большое количество промышленно используемых катализаторов, содержащих цветные металлы, таких как Ni, Pd, Pt, Ti, Mn, Co и других. В таблице приведен химический состав отработанных катализаторов конверсии углерода НТК-4 и КСМ-7, используемого при получении морфолина. Учитывая содержа-

ние цветных металлов в катализаторах, разработка способов их извлечения является не толь-

ко экономической задачей, но важной задачей с точки зрения защиты экологии.

Химический состав отработанных катализаторов

Концентрация элементов, % (по массе)									
Марка катализатора	NiO	Pd	TiO ₂	CuO	Cr ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃	MgO	C
КСМ-7	40,0	0,2	35	–	–	–	–	–	24,8
НТК-4	–	–	–	54,0	14,0	11,0	17,6	1,7	–

На основании анализа существующих способов извлечения металлов из твердых металлосодержащих отходов наиболее целесообразным для извлечения отдельных компонентов и их дальнейшего использования является реагентный способ переработки. Реагентный способ, в отличие от пирометаллургического, не привязан к крупным месторождениям цветных металлов и без крупных капиталовложений может быть реализован на местах накопления отходов [1].

В качестве неорганических реакционных экстрагентов известно использование азотной и серной кислот, при этом степень извлечения никеля из отработанных катализаторов составляет около 85 % [2, 3]. Полнота извлечения определяется условиями проведения процесса: температурой, размерами частиц катализатора, концентрацией реагента, а также возможностью процессов обратной сорбции ионов металла на поверхность твердого носителя из раствора. Сопоставление промышленно доступных реагентов свидетельствует о преимуществах использования соляной кислоты по сравнению с другими неорганическими кислотами (серной и азотной): возможность использования абгазной кислоты, сравнительно не сложные способы утилизации образующихся побочных продуктов.

Несмотря на способность к комплексообразованию, применение органических кислот (муравьиная, уксусная, щавелевая) в качестве выщелачивающего агента в промышленных объемах для этого типа отходов является нецелесообразным в связи с низким значением их констант диссоциации ($K_{\text{дисс. CH}_3\text{COOH}}=1,74 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{дисс. HCOOH}}=1,8 \cdot 10^{-4}$) [4].

В ряде случаев наиболее эффективно применение комплексного подхода с использованием как неорганических, так и органических выщелачивающих агентов, используя их в той или иной последовательности.

В экспериментальной части приводятся результаты исследования реагентного способа из-

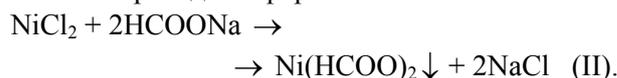
влечения никеля из отработанного катализатора производства морфолина КСМ-7 с использованием соляной кислоты и формиата щелочного металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

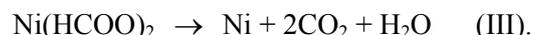
На первой стадии проводят выщелачивание оксида никеля раствором соляной кислотой:



На второй стадии образовавшийся хлорид никеля переводят в формиат:



На третьей стадии формиат никеля разлагают по схеме:



В схемах показаны реакции только никеля. Это обусловлено тем, что палладий с соляной кислотой не взаимодействует, а оксид титана взаимодействует только с концентрированной соляной кислотой при повышенных температурах. Для исследований использовали соляную кислоту с массовой долей до 30 % и взаимодействие проводили при температуре не выше 303 К.

Перед выщелачиванием отработанный катализатор измельчали и фракционировали на ситах. Для исследований использовали фракции с диаметром частиц(мм): <0,125; 0,125–0,25; 0,25–0,375; 0,375–0,5; 0,5–0,625.

В соответствии с приведенной схемой, навеску измельченного катализатора помещают в реактор с мешалкой и обратным холодильником, при интенсивном перемешивании добавляют двукратный избыток соляной кислоты и выдерживают в течение 60 минут при температуре 303 К. Полученный раствор фильтруют, осадок промывают двукратным количеством дистиллированной воды, которую смешивают с фильтратом. Осадок сушат на воздухе при температуре 383 К до постоянной массы.

К полученному раствору хлорида никеля при активном перемешивании приливают рас-

четное количество 40 %-ного раствора формиата натрия. Выпавший осадок фильтруют и трижды промывают дистиллированной водой, затем сушат при температуре 383 К до постоянной массы. Разложение формиата никеля проводят в температурном интервале 493–523 К в инертной среде [5].

Влияние концентрации кислоты и размера частиц катализатора на степень извлечения никеля показано на рис. 1 и 2.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена зависимость степени извлечения никеля из отработанного катализатора КСМ-7 от массовой доли HCl. Видно, что оптимальное содержание HCl в воде составляет 20–25 % и его увеличение приводит к снижению степени извлечения, вероятно, за счет процессов обратной сорбции ионов металла на поверхность твердого носителя.

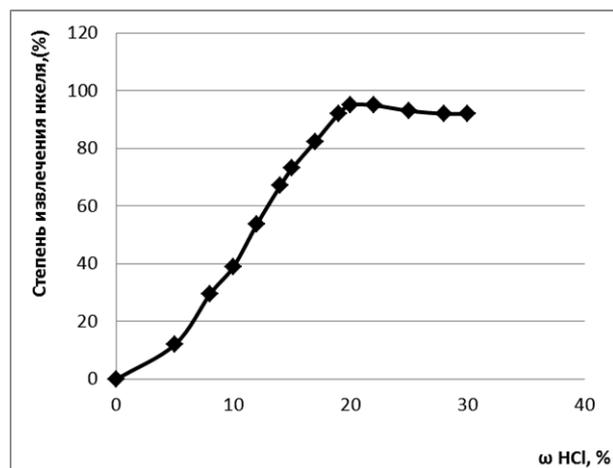


Рис. 1. Зависимость степени извлечения никеля (%) от массовой доли (%) HCl, размер частиц 0,125–0,25 мм

На рис. 2 показано влияние размера частиц отработанного катализатора на эффективность процесса извлечения никеля во времени. Из представленных данных видно, что при переходе от частиц с большим диаметром к частицам с меньшими размерами степень извлечения увеличивается. При этом время обработки составляет не более 60 минут с сохранением высокого выхода хлорида никеля.

Наибольшая скорость выщелачивания наблюдается в первые шестьдесят минут. Это связано с тем, что избыток соляной кислоты реагирует с оксидами металла на поверхности катализатора. Учитывая, что процесс ведут при активном перемешивании, которое обеспечивает вынос продукта из зоны реакции, можно ска-

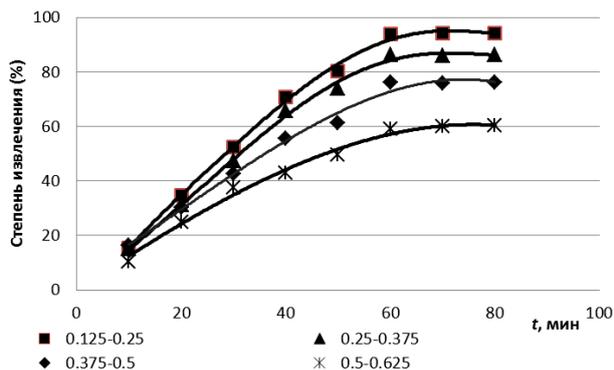


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Ni от продолжительности выщелачивания и степени измельчения образцов катализатора

зать, что реакция протекает в кинетической области на поверхности твердой фазы. На более поздних стадиях доступная для взаимодействия с раствором кислоты поверхность извлекаемого компонента перемещается вглубь твердого материала, что приводит к значительному снижению скорости выщелачивания, которая лимитируется диффузионными процессами [6].

Резкстракция никеля в виде формиата никеля по реакции (II) проводится при концентрации формиата натрия 35–40 % (масс.). Увеличение концентрации ограничено растворимостью HCOONa [4].

Разложение формиата никеля по реакции (III) проводится при температуре 493–523 К в атмосфере аргона. Результаты дериватографического анализа показывают два пика, связанные с испарением остатков влаги в интервале 343–373 К и разложением формиата никеля в интервале температур 493–518 К, что согласуется с литературными данными [4].

Результаты проведенных исследований показывают, что весь технологический процесс регенерации никеля ограничивается длительностью первой стадии. Установлено, что определяющим фактором эффективности процесса являются степень измельчения и время обработки никельсодержащего отхода.

Предлагаемый способ при соблюдении описанных технологических параметров позволяет извлекать до 94 % целевого компонента из твердых металлсодержащих отработанных каталитических комплексов.

На основании полученных данных может быть рекомендована принципиальная схема, представленная на рис. 3.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено влияние концентрации кислоты и размера частиц на степень извлечения

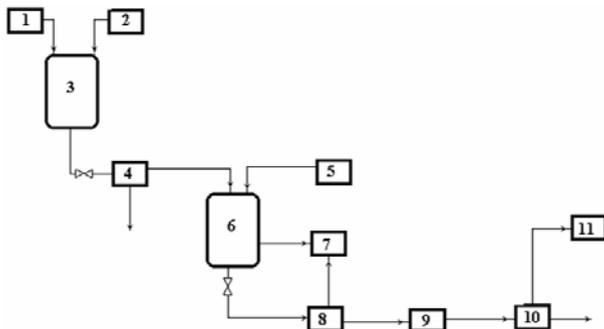


Рис. 3. Принципиальная схема извлечения Ni:

1 – шаровая мельница; 2, 5 – емкость; 3, 6 – реактор периодического действия; 4, 8 – фильтрующая центрифуга; 7 – сборник раствора; 9 – вакуумная барабанная сушилка; 10 – печь; 11 – скруббер

никеля из отработанного катализатора. Показано, что увеличение концентрации соляной кислоты более 25 % (масс) приводит к снижению количеств выщелачиваемого металла.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бобович, Б. Б. Переработка отходов производства и потребления / Б. Б. Бобович, В. В. Девяткин. – М.: Интермет инжиниринг, 2000. – 495 с.
2. Колосницын, В. С. Извлечение никеля из отработанных катализаторов паровой конверсии метана растворами серной кислоты / В. С. Колосницын [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, вып. 4. – С. 551–555.
3. Денисов, С. А. Выбор оптимального экстрагента при кислотном выщелачивании соединений никеля / С. А. Денисов. – Дзержинск, 1998. – Деп. в ВИНТИ.
4. Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч; под общ. ред. А. Т. Пилипенко. – 5-е изд., испр. и доп. – Киев: Наук. думка, 1987. – 828 с.
5. Пат. 2190673 РФ, МПК 7 С 22 В 7/00, 23/00. Способ извлечения никеля из отработанного никельсодержащего катализатора / В. Ф. Желтобрюхов, С. М. Москвичев, С. М. Леденев, Р. Б. Гаджиев; ВолгГТУ. – 2002.
6. Горичев, И. Г. Руководство по неорганическому синтезу: учеб. для студ. вузов / И. Г. Горичев [и др.]. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1997. – 319 с.

R. B. Gadgiev, S. M. Moskvichev, O. O. Tuzhikov, I. L. Gonik, B. Buravov, V. F. Zheltobryukhov

EXTRACTION OF NICKEL OUT OF DEAD-CATALYST OF MORPHOLINE PRODUCTION BY SOLUTION OF CHLORINE HYDRIDE

Volgograd State Technical University

Abstract. Within the work the way of processing of dead-catalyst by solution of chlorine hydride is being analyzed. The research results of extraction of nickel out of dead-catalyst of morpholine production are shown. The efficiency of the suggested way is demonstrated.

Keywords: nickel, catalyst, extraction.

Е. А. Зауэр

**ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: zea@vstu.ru

Сравнением рассчитанных полуэмпирическими квантово-химическими методами теплот образования для 51 полициклического ароматического углеводорода с их экспериментальными значениями в кристаллическом состоянии показано, что наилучшая корреляция между ними наблюдается при использовании метода РМЗ.

Выведено уравнение линейной регрессии, которое может быть использовано для прогнозирования теплот образования в кристаллическом состоянии полициклических ароматических углеводородов.

Ключевые слова: энтальпия образования, кристаллическое состояние, полуэмпирический квантово-химический метод, полициклические ароматические углеводороды.

В предыдущих работах для производных тиофена [1] и адамантана [2–4], для полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [5] в газовом состоянии, а также для производных тиофена и алкилпроизводных адамантана в конденсированном состоянии [6, 7] была установлена хорошая корреляция между значениями эн-

тальпий образования, полученными экспериментально и рассчитанными полуэмпирическими квантово-химическими методами (РМЗ и АМ1), описываемая с помощью уравнений линейной регрессии. Последние были использованы для прогнозирования теплот образования соединений перечисленных выше групп.

Целью данной работы является применение упомянутых расчетных методов для определения энтальпий образования ПАУ в конденсированном состоянии. Для решения поставленной цели были использованы имеющиеся в литературе [8–36] экспериментальные данные о теплотах образования 77 соединений данного класса в кристаллическом состоянии и рассчитаны коэффициенты корреляции между экспериментальными значениями энтальпий образования $\Delta_f H^\circ_{(эксп.)}$ этих соединений и значениями $\Delta_f H^\circ_{(расч.)}$, полученными с использованием полуэмпирических квантово-химических методов PM3, AM1 и MNDO, входящих в программный пакет MOPAC. Результаты квантово-химических расчетов этих соединений ранее были представлены в работе [7]. После исключения из массива данных 26 соединений, для которых рассчитанные энтальпии образования существенно отклоняются от их экспериментальных значений в кристаллическом состоянии, по оставшимся соединениям были вычислены коэффициенты корреляции. Они составили 0,9909; 0,9843 и 0,9509 соответственно для PM3, AM1 и MNDO методов. Согласно [36], наилучшим образом с экспериментальными значениями коррелируют данные, полученные с помощью PM3-метода. Связь между экспериментальными и рассчитанными значениями теплот образования может быть представлена в виде уравнения линейной регрессии следующего вида:

$$\Delta_f H^\circ_{расч.} = 1,2917 \Delta_f H^\circ_{эксп.} + 94,95 \text{ (PM3)}.$$

С помощью этого уравнения была выполнена корректировка теплот образования, вычисленных PM3-методом, для их приведения к экспериментальным данным. Результаты расчетов представлены в таблице, из которой видно, что использование уравнения линейной регрессии позволяет снизить среднее абсолютное отклонение между экспериментальными и рассчитанными PM3-методом значениями теплот образования с 133,08 до 9,74 кДж/моль (примерно в 13 раз).

Для сравнения в этой же таблице приведены средние абсолютные отклонения, полученные в работах [36–38] с применением аддитивно-группового метода, также широко используемого для расчетов энтальпий образования соединений. Сравнение показывает, что средние абсолютные отклонения, полученные с использованием предлагаемого метода, близки к отклонениям, полученным в работе [9], и в 1,5 и в 2,1 раза меньше, чем в работах [38, 39] и в работе [37] соответственно.

Таким образом, сравнением рассчитанных полуэмпирическими квантово-химическими методами теплот образования для 51 полициклического ароматического углеводорода с их экспериментальными значениями в кристаллическом состоянии показано, что наилучшая корреляция между ними наблюдается при использовании метода PM3. Выведенно уравнение линейной регрессии, которое может быть использовано для прогнозирования теплот образования в кристаллическом состоянии полициклических ароматических углеводородов.

Результаты квантово-химических расчетов энтальпий образования

Соединение		Энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$), кДж/моль		Абсолютные отклонения (Δ), кДж/моль					
Но- мер	Название	Эксперимен- тальная	Рассчитанная PM3-методом		При расчете PM3-методом		При расчете аддитивно-групповым методом		
			без коррек- тировки	после коррек- тировки	без коррек- тировки	после коррек- тировки	N. Cohen [9]	E. S. Do- malsky & E. D. Hear- ing [36]	A. Salmon & D. Dalmaz- zone [37,38]
1.	Нафталин C ₁₀ H ₈	76,9±22,0 [8] 77,9 [9]	170,18	58,24	93,28	18,66	7,5 –	– 2,7	4,1 –
2.	1,8-Диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	26,10±3,0 [10] 25,9±1,2 [11]	116,45	16,65	90,35	9,46	7,6 –	– 24,40	1,5 –
3.	2-Пентилнафталин C ₁₅ H ₁₈	-41,67	47,76	-36,53	89,43	5,14			
4.	2,6-Диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	-5,73 [36] -5,7±1,7 [11]	91,25	-2,86	96,98	2,87	18,3 –	– 7,43	0
5.	2,7-Диметилнафталин C ₁₂ H ₁₂	-5,4±1,1 [12]	91,55	-2,63	96,95	2,77	18,0 –	– 7,14	0
6.	2-Метилнафталин C ₁₁ H ₁₀	44,9±1,5 [13] 35,0±2,2 [14]	131,53	28,32	86,63	16,58			

Продолжение таблицы

Соединение		Энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$), кДж/моль			Абсолютные отклонения (Δ), кДж/моль				
Но- мер	Название	Экспери- ментальная	Расчитанная PM3-методом		При расчете PM3-методом		При расчете аддитивно-групповым методом		
			без коррек- тировки	после коррек- тировки	без коррек- тировки	после коррек- тировки	N. Cohen [9]	E. S. Do- malsky & E. D. Hear- ing [36]	A. Salmon & D. Dalmaz- zone [37,38]
7.	2,3-Диметилнафталин $C_{12}H_{12}$	-2,3±1,1 [11] - 6,1±1,9 [15]	95,31	– 0,28	– 97,61	– 2,58			
8.	1,4,5,8-Тетраметилнаф- талин $C_{14}H_{16}$	-18,2 ±3,4 [10]	71,62	–18,06	89,82	0,14			
9.	Аценафтен $C_{12}H_{10}$	70,3 [9] 72,0±3,1 [16] 70,0±3,0 [17]	162,51	52,30	92,21	18,00			
10.	Антрацен $C_{14}H_{10}$	129,2 [9] 121,2± 1.8 [8] 116. ± 4.2 [18] 120,0 [19] 107.5 ± 2.8 [20] 127,5± 2.6 [16] 124,3± 2.8 [21]	258,00	126,23	128,80	2,97			
11.	Фенантрен $C_{14}H_{10}$	109.8 ± 1.6 [22] 116.2± 1.4 [8] 110,1± 2.2 [16]	230,23	104,73	120,43	5,07			
12.	Хризен $C_{18}H_{12}$	145.3 ± 2.2 [16]	296,47	156,01	151,17	10,71	13,7	9,26	10,6
13.	Нафтацен $C_{18}H_{12}$	206.7 ± 3.0 [16]	352,87	199,68	146,17	7,03			
14.	1,2-Бензантрацен $C_{18}H_{12}$	170.8 ± 3.3 [16]	311,56	167,69	140,76	3,11	0,9 –	12,0 13,41	0,9
15.	Пирен $C_{16}H_{10}$	125,2± 2.3 [16] 125.5 ± 1.2 [23] 14.7 ± 0.4 [24] 114.7 ± 3.6 [14]	289, 93	150,95	164,73	25,75	15,1 –	– 0,1	9,4
16.	Перилен $C_{20}H_{12}$	182.4 ± 2.7 [16] 182.7 ± 0.46 [24]	343,18	192,17	160,78	9,77	16,3 –	–24,23	20,8
17.	Трифенилен $C_{18}H_{12}$	150. ± 2.9 [16] 151.8 ± 1.5 [25] 141.0 ± 0.46[24]	285,67	147,65	135,67	2,35	3,7	1,44	9,8
18.	Бензо(с)фенантрен $C_{18}H_{12}$	184.9 ± 3.0 [16]	352,19	199,15	167,29	14,25	20,5	38,3	12,9
19.	1,2:3,4-Дибензоантрацен $C_{22}H_{14}$	184.8 ± 8.7 [16]	363,65	208,02	178,85	23,22			
20.	9,10-Дифенилантрацен $C_{26}H_{18}$	308.7 ± 4.5 [16]	491,19	306,76	182,49	1,94	51,8	4,8	28,2
21.	Аценафтилен $C_{12}H_8$	186,7 [9] 190.8 ± 3.5 [16] 193. ± 4. [26] 187. ± 4.6 [17]	305,96	163,36	119,26	23,34	12,2	43,7	0
22.	9,9'-Биантрацен $C_{28}H_{18}$	326.9 ± 4.8 [16]	546,26	349,39	219,36	22,49	35,8	35,2	1,0
23.	5,12-Дигидронафтацен $C_{18}H_{14}$	106. ± 2.7 [16]	230,82	105,19	124,82	0,81	4,5	0,2	4,9
24.	Азулен $C_{10}H_8$	212. [27]	340,35	189,98	128,35	22,02	0,6	–	26,2
25.	4-Метилфенантрен $C_{15}H_{12}$	102,5 [9]	219,95	96,77	117,45	5,73	5,9		
26.	2,7-Диметилфенантрен $C_{16}H_{14}$	36.4 ± 2.3 [28]	151,76	43,98	115,36	7,58	13,0	2,4	9,4
27.	4,5-Диметилфенантрен $C_{16}H_{14}$	88.9 ± 5.9 [29]	217,08	94,55	128,18	5,65	2,2	50,2	43,2
28.	9,10-Диметилфенантрен $C_{16}H_{14}$	47,6 [9]	165,48	54,60	117,88	7,00	4,3	3,8	0,1
29.	3,4,5,6-Тетраметилфенан- трен $C_{18}H_{18}$	27. ± 3. [30] 23,4 [9]	147,02	40,31	120,02	13,31	0	53,4	43,4

Окончание таблицы

Но- мер	Соединение Название	Энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$), кДж/моль Эксперимен- тальная	Абсолютные отклонения (Δ), кДж/моль						
			Рассчитанная PM3-методом		При расчете PM3-методом		При расчете аддитивно-групповым методом		
			без коррек- тировки	после коррек- тировки	без коррек- тировки	после коррек- тировки	N. Cohen [9]	E. S. Do- malsky & E. D. Hear- ing [36]	A. Salmon & D. Dalmaz- zone [37,38]
30.	2,4,5,7-Тетраметил- фенантрен $C_{18}H_{18}$	16,0 ± 3. [30] 12,2 [9]	138,58	33,78	122,58	17,78	6,2	48,2	35,5
31.	1,12-Диметилбенз- (а)антрацен $C_{20}H_{16}$	138,9 ± 2,8 [28]	301,26	159,72	162,36	20,82	0,1	59,0	38,2
32.	7,12-Диметилбенз- (а)антрацен $C_{20}H_{16}$	143,8 [9]	278,19	141,86	134,39	1,94	25,8	63,8	37,0
33.	5,6-Диметилхризен $C_{20}H_{16}$	132,5 [9]	267,15	133,31	134,65	0,81	20,4	51,7	44,0
34.	1,3,5-Трифенилбензен $C_{24}H_{18}$	224,6 ± 5,4 [14] 222. ± 3.4 [16] 220,0 ± 3.4 [16]	405,80	240,65	181,80	16,65			
35.	6,6-Дифенилфульвен $C_{18}H_{14}$	297,4 [9]	448,40	273,63	151,00	23,77		–	–
36.	Флуорен $C_{13}H_{10}$	86,7 ± 4,1 [31] 90.2 ± 2.8 [16] 89.9 ± 1.4 [32]	205,11	85,28	118,41	1,42			
37.	Флуорантен $C_{16}H_{10}$	190,2± 2.8 [16] 189,8± 2.8 [24] 192,0± 5.4 [17]	334,78	185,67	144,58	4,53	0,5 –	28,3	0
38.	1,2'-Динафтилметан $C_{21}H_{16}$	162,0 ± 1,9 [33] 162.0 ± 1.9 [25]	326,68	179,40	164,68	17,40			
39.	1,4-Дифенилбензен $C_{18}H_{14}$	163,0 ± 4,6 [34] 158.8 ± 3.4[16]	301,78	160,12	138,78	2,88			
40.	1,2-Дифенилбензен $C_{18}H_{14}$	179,8 ± 3,1 [16]	316,35	171,40	136,55	8,40			
41.	1,3-Дифенилбензен $C_{18}H_{14}$	161,6±3,1 [16]	304,14	161,95	142,54	0,35			
42.	4,4'-Дифенилбифенил $C_{24}H_{18}$	227. ± 7.0 [16] 227. ± 6.3 [34]	404,57	239,70	177,57	12,70			
43.	Бифенил $C_{12}H_{10}$	86,5±8,0 [16] 100,5±1,5 [8] 90,2±2,8 [16] 98,2± 2.5 [16] 99,4	201,09	82,17	114,59	4,33	0,2	0	7,8
44.	Дифенилметан $C_{13}H_{12}$	71,5±2,2 75,1±2,2 [16]	180,87	66,52	109,37	4,98	9,6 –	0,2 –	14,2 –
45.	Пирациклен $C_{14}H_8$	324,1±3,6 [16] 326,6±3,6 [16]	501,12	314,45	177,02	9,65			
46.	Пирацен $C_{14}H_{12}$	84,7±4,1 [16]	190,63	74,07	105,93	10,63	–	24,23	–
47.	Трифенилметан $C_{19}H_{16}$	167,7± 4,1 [16] 170,8±3,6[16] 162,6±4,7[16]	313,69	169,34	145,99	1,64	0,3	2,9	3,0
48.	Тетрафенилметан $C_{25}H_{20}$	292 [17] 247,2± 4.1 [16]	480,93	298,82	188,93	6,82	0,2	4,0	5,9
49.	Триптицен $C_{20}H_{14}$	217,1 ± 1,3 [35]	355,96	202,07	138,86	15,03			
50.	4-Метил-1,1'-бифенил $C_{13}H_{12}$	58 55,4 [9]	161,87	51,81	103,87	6,19	7,8 –	– 4,55	
51.	9,10-Дигидроантрацен $C_{14}H_{12}$	66,40 [9]	158,09	48,88	91,69	17,52	3,2	1,4	10,1
Среднее абсолютное отклонение, кДж/моль					133,08	9,74	10,52	20,08	14,56

Примечание. Жирным шрифтом отмечены значения теплот образования, использованных при расчете коэффициентов корреляции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Заур, Е. А.* Энтальпии образования производных тиофена / Е. А. Заур // Химия гетероциклических соединений. – 2010. – № 11. – С. 1638–1643.
2. *Заур, Е. А.* Расчет энтальпий образования кислородсодержащих производных адамантана квантово-химическими методами / Е. А. Заур, О. А. Заур // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – № 4. – С. 681.
3. *Заур, Е. А.* Энтальпии образования алкилпроизводных адамантана / Е. А. Заур, О. А. Заур // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. – № 8. – С. 1365–1369.
4. *Заур, Е. А.* Энтальпии образования нитро-, нитрокси- и нитрозоадамантанов / Е. А. Заур, О. А. Заур // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. – № 10. – С. 1663–1665.
5. *Заур, Е. А.* Энтальпии образования полициклических ароматических углеводородов / Е. А. Заур // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82. – № 6. – С. 1135–1144.
6. *Заур, Е. А.* Энтальпии образования алкилпроизводных адамантана в конденсированном состоянии / Е. А. Заур // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 64–68.
7. *Заур, Е. А.* Энтальпии образования производных тиофена в конденсированном состоянии / Е. А. Заур // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 72–76.
8. *Coleman, D. J.* Heats of combustion of biphenyl, bibenzyl, naphthalene, anthracene and phenanthrene / D. J. Coleman, G. Pilcher // Trans. Faraday Soc. – 1966. – V. 62. – P. 821–827.
9. *Cohen, N.* Revised Group Additivity Values for Enthalpies of Formation (at 298 K) of Carbon–Hydrogen and Carbon–Hydrogen–Oxygen Compounds / N. Cohen // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1996. – V. 25. – P. 1411.
10. *Mansson, M.* A calorimetric study of peri strain in 1,8-Dimethylnaphthalene and 1,4,5,8-Tetramethylnaphthalene / M. Mansson // Acta Chem. Scand., Ser. B. – 1974. – V. 28. – P. 677–680.
11. *Good, W. D.* The enthalpies of combustion and formation of 1,8-dimethylnaphthalene, 2,3-dimethylnaphthalene, 2,6-dimethylnaphthalene, and 2,7-dimethylnaphthalene / W. D. Good // J. Chem. Thermodyn. – 1973, 5. – P. 715–720.
12. *Good, W. D.* The enthalpies of formation of selected naphthalenes, diphenylmethanes, and bicyclic hydrocarbons / W. D. Good S. H. Lee // J. Chem. Thermodyn. – 1976. – V. 8. – P. 643–650.
13. *Speros, D. M.* Heats of combustion and formation of naphthalene, the two methylnaphthalenes, cis and trans decahydronaphthalene and related compounds / D. M. Speros, F. D. Rossini // J. Phys. Chem. – 1960. – V. 64. – P. 1723–1727.
14. *Richardson, J. W.* Thermal data on organic compounds. XIX. Modern combustion data for some non-volatile compounds containing carbon, hydrogen and oxygen / J. W. Richardson, G. S. Parks // J. Am. Chem. Soc. – 1939. – V. 61. – P. 3543–3546.
15. *Colomina, M.* Thermochemical properties of naphthalene derivatives. V. Formation enthalpies of 2,3-dimethylnaphthalene and 2,3-dihydroxynaphthalene / M. Colomina, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrión // An. Quim. – 1979. – V. 75. – P. 620–624.
16. *Roux, M. V.* Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / M. V. Roux, M. Temprado, J. S. Chickos, Y. Nagano // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2008. – V. 37. – № 4. – P. 1855–1996.
17. *Boyd, R. H.* The heats of combustion of acenaphthene, acenaphthylene, and fluoranthene. Strain and delocalization in bridged naphthalenes / R. H. Boyd, R. L. Christensen, R. Pua // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – V. 87. – P. 3554–3559.
18. *Mackle, H.* A high-precision aneroid semi-micro combustion calorimeter / H. Mackle, O'Hare, P.A.G. // Trans. Faraday Soc. – 1963. – V. 59. – P. 2693–2701.
19. *Bender, P.* The heats of combustion of anthracene transannular peroxide and dianthracene / P. Bender, J. Farber // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – V. 74. – P. 1450–1452.
20. *Parks, G. S.* Thermal data on organic compounds. XXIII. Modern combustion data for fourteen hydrocarbons and five polyhydroxy alcohols / G. S. Parks, T. J. West, B. F. Naylor, P. S. Fujii, L. A. McClaine // J. Am. Chem. Soc. – 1946. – V. 68. – P. 2524–2527.
21. *Ribeiro da Silva M.A.V.* Calibration and test of an aneroid mini-bomb combustion calorimeter / M.A.V. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, L.M.N.B.F. Santos, L. M. Spencer, S. Lima // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2007. – V. 39. – № 5. – P. 689–697.
22. *Steele, W. V.* Determination of ideal-gas enthalpies of formation for key compounds / W. V. Steele, R. D. Chirico, A. Nguyen, I. A. Hossenlopp, N. K. Smith // Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. (AIChE Symp. Ser.). – 1990. – P. 138–154.
23. *Smith, N. K.* Pyrene: vapor pressure, enthalpy of combustion, and chemical thermodynamic properties / N. K. Smith, R. C. Jr. Stewart, A. G. Osborn, D. W. Scott // J. Chem. Thermodyn. – 1980. – V. 12. – P. 919–926.
24. *Westrum, E. F.* Strain energies and thermal properties of globular and polynuclear aromatic molecules / E. F. Westrum, Jr. S. Wong // AEC Rept. Co-1149-92, Contract AT(11-1)-1149. – 1967. – P. 1–7.
25. *Douslin, D. R.* Thermodynamic properties of organic compounds and thermodynamic properties of fluids / D. R. Douslin, D. W. Scott, W. D. Good, A. G. Osborn // Gov. Rep. Announce. Index U.S. – 1976. – V. 76. – P. 97.
26. *Sadowska, K. W.* Ciepło tworzenia i uwodornienia acenaftylenu / K. W. Sadowska // Przem. Chem. – 1966. – V. 45. – P. 66–67.
27. *Kovats, E.* Die tabellen 4 und 5 enthalten numerische fehler und lanten richtig / E. Kovats, H. Gunthard, A. Plattner // Helv. Chim. Acta. – 1957. – V. 40.
28. *Frisch, M. A.* Strain energies in hydrocarbons from heats to combustion. I. 4,5- and 2,7-dimethylphenanthrenes, 1,12- and 5,8-benzo(c)phenanthrenes and 1',9'- and 3',6-benzanthracenes / M. A. Frisch, C. Barker, J. L. Margrave, M. S. Newman // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – V. 85. – P. 2356–2357.
29. *Frisch, M. A.* A high precision calorimeter for the measurement of small energy differences / M. A. Frisch. – Ph.D. Thesis for University of Wisconsin, 1962. – P. 1–100.
30. *Karnes, H. A.* Strain energies in hydrocarbons from heats of combustion. III. 3,4,5,6- and 2,4,5,7-tetramethylphenanthrenes / H. A. Karnes, B. D. Kybett, M. H. Wilson, J. L. Margrave, M. S. Newman // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – V. 87. – P. 5554–5558.
31. *Sabbah, R.* Thermodynamic study of fluorene and dibenzofuran / R. Sabbah // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1991. – P. 128, P. 350.
32. *Rakus, K.* Thermochemistry and thermal decomposition of 9,9'-bifluorenyl and 9,9'-dimethyl-9,9'-bifluorenyl – the stabilization energy of 9-fluorenyl radicals / K. Rakus, S. P. Verevkin, J. Schatzler, H.-D. Beckhaus, C. Ruchardt // Chem. Ber. – 1994. – V. 127. – P. 1095–1103.
33. *Good, W. D.* The enthalpies of formation of some bridged-ring polynuclear aromatic hydrocarbons / W. D. Good // J. Chem. Thermodyn. – 1978. – V. 10. – P. 553–558.
34. *Balepin, A. A.* Energy effects in polyphenylenes and phenyltetrazoles / A. A. Balepin, V. P. Lebedev, E. A. Miroshnichenko, G. I. Koldobskii, V. A. Ostrovskii, B. P. Larionov, B. V. Gidasov, Yu. A. Lebedev // Svoistva Veshchestv Str. Mol. – 1977. – P. 93–98.
35. *Rodgers, D. L.* The enthalpies of combustion and formation of [2.2]-paracyclophane and triptycene / D. L. Rodgers, E. F. Westrum, Jr.; J.T.S. Andrews // J. Chem. Thermodyn. – 1973. – V. 5. – P. 733–739.

36. Жданов, Ю. А. Корреляционный анализ в органической химии / Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. – Ростов н/Д.: Изд-во Ростов. ун-та, 1966. – С. 19.

37. Domalski, E. S. Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H- N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K / E. S. Domalski, E. D. Hearing // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1993. – V. 22. – № 4. – P. 805–1159.

38. Salmon, A. Prediction of Enthalpy of Formation in the Solid State (at 298.15 K) using Second-Order Group Contri-

butions. Part 1. Carbon-Hydrogen and Carbon-Hydrogen-Oxygen Compounds / A. Salmon, D. Dalmazzone // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2006. – V. 35. – P. 1443.

39. Salmon, A. Prediction of Enthalpy of Formation in the Solid State (at 298.15 K) Using Second-Order Group Contributions–Part 2. Carbon-Hydrogen, Carbon-Hydrogen-Oxygen, and Carbon-Hydrogen-Nitrogen-Oxygen Compounds / A. Salmon, D. Dalmazzone // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2007. – V. 36. – P. 19.

E. A. Zauer

ENTHALPIY OF FORMATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE CONDENSED STATE

Volgograd State Technical University

Abstract. By comparison of the enthalpies of formation calculated by semi-empirical quantum chemical methods for 51 polycyclic aromatic hydrocarbons with their experimental values in a crystalline state it is shown that the best correlation between them is observed when using PM3 method.

The equation of linear regression which can be used for forecasting of enthalpies of formation in a crystalline state of polycyclic aromatic hydrocarbons is removed.

Keywords: the enthalpies of formation, crystalline state, semi-empirical quantum chemical methods, polycyclic aromatic hydrocarbons.

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Н. А. Танкабекян

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОАДАМАНТАН-2-КАРБОНИТРИЛА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Разработан новый одностадийный способ синтеза производных 2-аминоадамантан-2-карбонитрила на основе реакции адамантанона-2, ацетонциангидрина и соответствующего амина в присутствии карбоната калия в качестве катализатора. Обнаружено, что реакция может протекать благодаря впервые открытому взаимодействию адамантанона-2 с производными 2-аминопропан-2-карбонитрила, образующихся из ацетонциангидрина и соответствующих аминов.

Ключевые слова: адамантанон-2, α -аминонитрилы, реакция Штрекера.

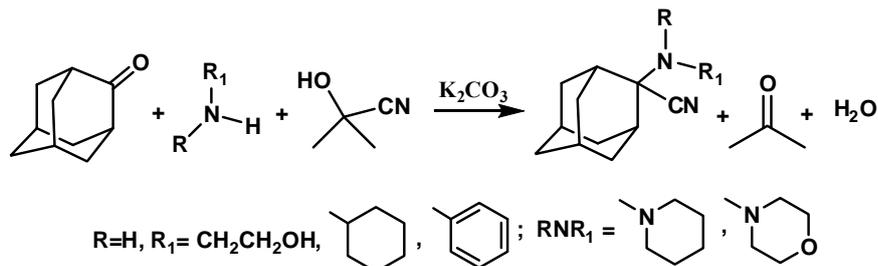
Многие производные адамантана проявляют разнообразные виды биологической активности, некоторые соединения применяются как лекарственные препараты [1]. Уже в ранних работах по синтезу 2-алкил(арил)аминоадамантанов [2] показано проявление широкого спектра фармакологической активности данных соединений. Исследования в области синтеза и исследования активности 2-производных адамантана продолжают по настоящее время [3, 4]. Опубликованные недавно результаты исследований биологической активности гидроксиминоалкилаадамантанов – структурных аналогов ремантадина, также замещенных в положение второй адамантильной группы, показали их значительную противовирусную и иные виды активности [5, 6]. Исходными соединениями

для синтеза аминотильных производных являются соответствующие адамантилсодержащие α -аминонитрилы. Традиционные методы синтеза α -аминонитрилов состоят во взаимодействии карбонильного соединения, амина и цианистого водорода, в качестве источника которого используют цианиды щелочных металлов [7] или силлицианиды [8]. Очевидным недостатком данных методов является использование сильнотоксичных или достаточно труднодоступных реагентов.

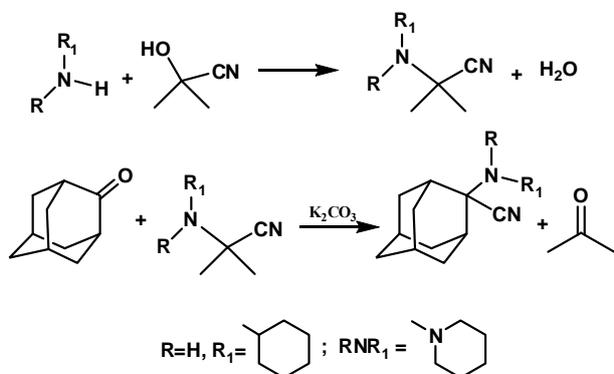
Ранее авторами разработан способ получения адамантилсодержащих аминонитрилов на основе реакции 2-циано-2-гидроксиадамантана (адамантанонциангидрина) с аммиаком, первичными и вторичными аминами, а также гидразинами [9]. Для синтеза адамантилсодержа-

щих α -аминитрилов из малоосновных аминов ряда анилина предложен иной путь, состоящий во взаимодействии соответствующих адамантиленаминов с ацетонциангидрином [10]. Предполагалось, что одностадийный синтез производных 2-аминоадамантан-2-карбонитрила путем прямого взаимодействия амина, адамантанона-2 и ацетонциангидрина невозможен из-за протекания побочной реакции амина с ацетонциангидрином с образованием соответствующих производных 2-аминопропан-2-карбонит-

рила. Сведения о проведении подобных синтезов в литературе также отсутствуют. Однако авторами обнаружено, что вышеописанный одностадийный способ получения адамантилсодержащих нитрилов успешно протекает при смешении адамантанона-2, амина и ацетонциангидрина в мольных соотношениях 1:1.3:1.5 и температуре 100–120 °С в присутствии каталитических количеств карбоната калия без растворителя с выходом производных 2-аминоадамантан-2-карбонитрила 65–80 %.



Данная реакция может быть использована в качестве метода получения как алкил-, так и ариламиноснитрилов с адамантильным радикалом. Удобство разработанного способа синтеза заключается в его одностадийности, использовании небольшого избытка ацетонциангидрина и амина, отсутствии растворителя, возможности проведения всего процесса и перегонки продукта в одной реакционной колбе. С целью объяснения селективного образования производных 2-аминоадамантан-2-карбонитрила проводились отдельные предполагаемые стадии вышеуказанной реакции. Для этого были синтезированы некоторые производные 2-аминопропан-2-карбонитрила по реакции ацетонциангидрина с аминами. Полученные соединения после очистки перегонкой вводились во взаимодействие с адамантаном-2 в присутствии карбоната калия:



Авторами найдено, что данное взаимодействие приводит к образованию целевых про-

дуктов с высоким выходом. Следует отметить, что обнаружить описание этой реакции в литературе не удалось, и она, по-видимому, является новой, неизученной разновидностью реакции Штрекера.

Строение синтезированных соединений подтверждено ЯМР¹H-спектроскопией и элементным анализом. В частности, подтверждением протекания данной реакции является появление сигналов протонов алкильных групп и протонов метиновых (метиленовых) групп у атома азота в области 2,5–3,5 м.д.

Разработанный метод синтеза может быть использован для получения ряда 2-алкил(арил)-аминоадамантан-2-карбонитрилов, гидрирование которых приведет к несимметричным аминам, содержащим 2,2-дизамещенный адамантильный фрагмент [11], а взаимодействие с реактивами Гриньяра – к аминосодержащим адамантилированным кетонам [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-(Циклогексиламино)адамантан-2-карбонитрил. Способ 1. В круглодонную колбу с нисходящим холодильником (установку для перегонки) загружают смесь 5 г (0,033 моль) адамантанона-2, 4,7 г (0,055 моль) ацетонциангидрина, 5 г (0,05 моль) циклогексиламина и 0,1 г карбоната калия и нагревают в течение 2 часов, при этом при 70–75 °С отгоняется эквимолярное количество смеси воды и ацетона. Затем остаток перегоняют в вакууме из той же колбы, собирая фракцию с т. кип. 224–227 °С/20 мм рт. ст. Получают 6,9 г (0,027 моль, 81 %) 2-(цик-

логексиламино)адамантан-2-карбонитрила. т.пл. 93–94 °С. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 0,68 с (1H, NH); 1,05–2,25 м (14H, _{2,2}-Ad; 10H, ); 2,62 м (1H, -CH-N).

Способ 2. Смесь 15 г (0,17 моль) пиперидина и 12 г (0,14 моль) ацетонциангидрина нагревают до 120–130 °С, отгоняя реакционную воду. По окончании реакции продукт перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т.кип. 119–120 °С/ 20 мм. рт. ст. Получают 17,0 г (0,102 моль, 73 %) 2-(N-циклогексиламино)пропан-2-карбонитрила, бесцв. кристаллы, т.пл. 47–50 °С. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,03–1,15 м (4H, 2 CH₂); 1,21–1,32 м (2H, CH₂); 1,35 с (6H, 2 CH₃); 1,52 д (1H, NH, J=0,5); 1,64–1,71 м (2H, CH₂); 1,82–1,84 м (2H, CH₂); 2,58 м (1 H, CHN).

Смесь 3 г (0,02 моль) адамантана-2, 3,7 г (0,022 моль) 2-(N-циклогексиламино)пропан-2-карбонитрила и 0,1 г карбоната калия нагревают в колбе с нисходящим холодильником при 80–100 °С в течение 30–40 минут, при этом отгоняется эквимолярное количество ацетона. По окончании реакции реакционную смесь разгоняют в вакууме, получая 3,5 г (0,014 моль, 67 %) 2-(циклогексиламино)адамантан-2-карбонитрила, т. кип. 225–228 °С (20 мм рт. ст). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 0,67 с (1H, NH); 1,07–2,25 м (14H, _{2,2}-Ad; 10H, ); 2,62 м (1H, -CH-N).

2-(N-Фениламино)адамантан-2-карбонитрил. Смесь 5 г (0,033 моль) адамантана-2, 3,5 г (0,038 моль) анилина, 4,3 г (0,05 моль) ацетонциангидрина и 0,1 г карбоната калия нагревают в колбе с нисходящим холодильником (установке для простой перегонки) до 90–100 °С. Наблюдается вспенивание реакционной массы и отгонка образующегося ацетона. По окончании отгонки ацетона (40–50 мин) реакционную массу выдерживают при 100 °С еще 1 час. После этого перегонкой в вакууме получают 6,3 г (0,025 моль, 75 %) 2-(N-фениламино)адамантан-2-карбонитрила, т.пл. 171–173 °С. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,53–2,30 м (14H, Ad), 3,48 с (1H, NH), 6,74–6,77 м (3H, Ph), 7,05–7,12 м (2H, Ph).

2-(2-Гидроксиэтиламино)адамантан-2-карбонитрил. Аналогично, из 5 г (0,033 моль) адамантана-2, 4 г (0,047 моль) ацетонциангидрина, 2,6 г (0,043 моль) 2-аминоэтанола и 0,1 г карбоната калия после перегонки в вакууме получают 5,7 г (0,026 моль, 79 %) 2-(2-гидроксиэтиламино)адамантан-2-карбонитрила, вязкое масло, т.кип. 190–193 °С (20 мм рт.ст.). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,20 с (1H, NH), 1,43–2,24 м (14H, _{2,2}-Ad), 2,68 с (1H, OH), 3,01 т (2H, CH₂N, J=1,2), 3,59 т (2H, CH₂O, J=1,3).

2-(N-Пиперидино)адамантан-2-карбонитрил. Способ 1. Аналогично, из 5 г (0,033 моль) адамантана-2, 4,3 г (0,05 моль) пиперидина, 5,1 г (0,06 моль) ацетонциангидрина и 0,1 г карбоната калия после выделения получают 6,4 г (0,026 моль, 80 %) 2-(N-пиперидино)адамантан-2-карбонитрила, т.пл. 77–78 °С, т. кип. 210–212 °С (18 мм рт. ст). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,35–2,32 м (14H, _{2,2}-Ad, 6H, 3 -CH₂-), 2,60 уш.с. (4H, 2 -CH₂N-).

Способ 2. Смесь 8,5 г (0,1 моль) пиперидина и 8,5 г (0,1 моль) ацетонциангидрина нагревают до 100 °С в течение часа, после чего реакционная масса расслаивается на две фазы. Нижнюю, водную фазу отделяют, органический слой перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т.кип. 114–115 °С/ 20 мм. рт. ст. Получают 9,9 г (0,065 моль, 65 %) 2-(N-пиперидино)пропан-2-карбонитрила, бесцв. жидкость. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,33–1,47 м (2H, CH₂); 1,40 т (6H, 2 CH₃, J=0,3); 1,52 м (4H, 2 CH₂); 2,49 т (4 H, (CH₂)₂N, J=0,6).

Смесь 4 г (0,027 моль) адамантана-2, 5 г (0,032 моль) 2-(N-пиперидино)пропан-2-карбонитрила и 0,2 г карбоната калия нагревают в колбе с нисходящим холодильником при 100 °С в течение 4 часов, при этом отгоняется ацетон и небольшое количество пиперидина. По окончании реакции реакционную смесь разгоняют в вакууме, получая 5,1 г (0,021 моль, 78 %) 2-(N-пиперидино)адамантан-2-карбонитрила, т.пл. 78–79 °С, т. кип. 211–213 °С (18 мм рт. ст). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,35–2,34 м (14H, _{2,2}-Ad, 6H, 3 -CH₂-), 2,60 уш.с. (4H, 2 -CH₂N-).

2-(N-Морфолино)адамантан-2-карбонитрил. Аналогично способу 1, из 5 г (0,033 моль) адамантана-2, 3,5 г (0,04 моль) морфолина, 4,3 г (0,05 моль) ацетонциангидрина и 0,1 г карбоната калия после выделения получают 6,4 г (0,026 моль, 79 %) 2-(N-морфолино)адамантан-2-карбонитрила, т. кип. 170–180 °С / 15 мм рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,38–2,20 м (14H, _{2,2}-Ad), 2,56 т (4H, (CH₂)₂N, J=0,6), 3,72 т (4H, (CH₂)₂O, J=0,8).

Спектры ЯМР¹H полученных соединений записывались на спектрометре «Varian Mercury-300», рабочая частота – 300 МГц. В качестве растворителя использовался четырехлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС или ТМС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Морозов, И. С. Фармакология адамантанов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград: Волгоградская мед. академия, 2001. – 320 с.

2. А.с. 1018361 СССР МКИ С07С 211/00.А61К31/13 / Зайцева Н. М., Климова Н. В., Лаврова Л. Н., Морозов И. С. (СССР). – 1994.
3. *Попов, Ю. В.* О реакции конденсации адамантана-2 с некоторыми метиленактивными соединениями / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабекян // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 29–32.
4. *Rohde, J. J.* Discovery and Metabolic Stabilization of Potent and Selective 2-Amino-N-(adamant-2-yl) Acetamide 11 β -Hydroxysteroid Dehydrogenase Type 1 Inhibitors / J. J. Rohde, M. A. Pliushchev, B. K. Sorensen // J. Med. Chem. – 2007. – V. 50. – P. 149–164.
5. *Zoidis, G.* Design and synthesis of bioactive adamantan aminoalcohols and adamantanamines / G. Zoidis, N. Kolocouris, J. M. Kelly, S. R. Prathalingam, L. Naesens, E. De Clercq // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2010. – V. 45, № 11. – P. 5022–5030.
6. *Fytas, Ch.* Novel Lipophilic Acetohydroxamic Acid Derivatives Based on Conformationally Constrained Spiro Carbocyclic 2,6-Diketopiperazine Scaffolds with Potent Trypanocidal Activity / Ch. Fytas, G. Zoidis, N. Tzoutzas, M. C. Taylor, G. Fytas, J. M. Kelly // J. Med. Chem. – 2011. – V. 54. – P. 5250.
7. *Orere, D. M.* Conversion of aldehydes and ketones into nitriles containing an additional carbon atom / D. M. Orere, C. B. Reese // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1977. – № 8. – P. 280–281.
8. *Evans, D. A.* Cyanosilylation of aldehydes and ketones. A convenient route to cyanohydrin derivatives / D. A. Evans, L. K. Truesdale, G. L. Carroll // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1973. – № 2. – P. 55–56.
9. *Попов, Ю. В.* Синтез 2-амино-2-цианоадамантиана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 49–52.
10. *Попов, Ю. В.* Синтез 2-фениламино-2-цианоадамантиана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 46–49.
11. *Попов, Ю. В.* Восстановление адамантилсодержащих аминотрилов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабекян // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 32–34.
12. *Попов, Ю. В.* Синтез аминокетонов и гидроксикетонов ряда адамантана / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, В. А. Толкачева, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 69–71.

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, N. A. Tankabekyan

ONE-POT SYNTHESIS OF 2-AMINOADAMANTANE-2-CARBONITRILE DERIVATIVES

Volgograd State Technical University

Abstract. Discovered novel one-pot synthesis of 2-aminoadamantane-2-carbonitrile derivatives by means of adamantanone-2, acetone cyanohydrine and corresponding amine reaction in presence of calcium carbonate as catalyst. It was found, that reaction can proceed due to first time discovered interaction of adamantanone-2 with 2-aminopropane-2-carbonitrile derivatives, synthesized from acetone cyanohydrine and corresponding amines.

Keywords: adamantanone-2, α -aminonitriles, Strecker reaction.

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабеян

РЕАКЦИЯ 2-АДАМАНТИЛИДЕНАЦЕТОНИТРИЛА С РЕАКТИВАМИ ГРИНЬЯРА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru.

Разработан новый метод синтеза непредельных кетонов с адамантиленовой группой по реакции 2-адамантилиденацетонитрила с реактивами Гриньяра. Обсуждаются особенности протекания взаимодействия. Синтезированные соединения могут использоваться, как удобные синтоны для получения спирогетероциклов и аминопроизводных адамантана.

Ключевые слова: производные адамантана, реактивы Гриньяра, непредельные кетоны.

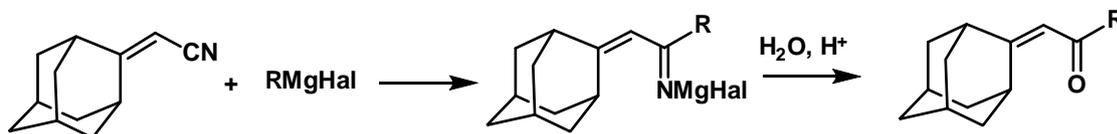
Химия адамантилсодержащих веществ, замещенных в мостиковое положение адамантильной группы, продолжает развиваться, что связано с практически ценными свойствами, проявляемыми рядом соединений данного строения [1, 2]. В продолжение исследований в области синтеза 2-замещенных производных адамантана

[3–6], авторами разработан способ синтеза α,β -ненасыщенных кетонов, содержащих 2,2-адамантиленовую группу. Ранее показано, что конденсация адамантанона-2 с алифатическими кетонами приводит к смеси алкил-2,2-адамантиленметилкетонов и продуктов кротоновой конденсации алифатических кетонов [7]. Это серьезно

усложняет выделение и очистку целевых продуктов. Сами же адамантилсодержащие α,β -ненасыщенные кетоны являются удобными синтонами для получения спирогетероциклических и аминопроизводных адамантана.

Одним из известных методов получения кетонов является взаимодействие металлоргани-

ческих соединений с нитрилами карбоновых кислот [8]. Ранее показано, что данная методика применима и для нитрилов ряда адамантана [9]. Авторами впервые осуществлен синтез α,β -ненасыщенных кетонов, содержащих 2,2-адамантиленовую группу по реакции адамантилиденацетонитрила с реактивами Гриньяра.



R = Me, Ph

Показано, что реакция протекает без побочного присоединения второй молекулы алкил(арил)магнийгалогенида, что приводило бы к образованию третичных аминов, а также без побочного 1,4-присоединения, в общем случае нехарактерного для большинства магнийорганических соединений. Найдено, что 2-адамантилиденацетонитрил менее реакционноспособен по отношению к реактивам Гриньяра, чем обычные нитрилы карбоновых кислот. В частности, обнаружено, что использование тетрагидрофурана в качестве растворителя приводит к очень низкой конверсии исходного нитрила, который остается основным компонентом реакционной смеси даже при четырехкратном избытке метилмагнийиодида. С другой стороны, использование диэтилового эфира или смеси диэтиловый эфир – тетрагидрофуран приводит к образованию целевых продуктов с удовлетворительными выходами. Данный факт может объясняться различием образующихся комплексов реактивов Гриньяра с используемыми растворителями и их различной реакционной способностью при последующем взаимодействии с 2-адамантилиденацетонитрилом.

Состав и строение синтезированных кетонов подтверждены методами спектроскопии ЯМР¹H и масс-спектрометрии. В частности, их строение доказывается наличием сигналов как протонов адамантильной группы, так и вводимых метильной или фенильной групп. Протон метиновой группы обоих соединений резонирует в области 4,9 м.д. В масс-спектрах обоих соединений присутствуют пики, соответствующие их молекулярным ионам, дальнейший распад протекает через отрыв ацильной или фенильной групп.

Разработанный метод синтеза может быть использован для получения ряда алкил(арил)-

2,2-адамантилиденметилкетонов, ценных продуктов для синтеза потенциально биологически активных веществ [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метил-2,2-адамантиленметилкетон. В плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником загружают 1 г (0,042 моль) магния, 20 мл абсолютного диэтилового эфира и порциями прибавляют 5,7 г (0,040 моль) метилиодида, не допуская чрезмерного кипения. После этого смесь нагревают еще 1 час, охлаждают, и в один прием приливают раствор 4,3 г (0,025 моль) 2-адамантилиденацетонитрила в 15 мл диэтилового эфира. Смесь нагревают в течение 6 часов. По окончании реакции по каплям добавляют 5 мл воды, потом 10 мл разбавленной соляной кислоты. Смесь нагревают до разделения слоев, органический слой отделяют, сушат, растворитель отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 144–146 °С/20 мм рт. ст. Получают 2,3 г (0,012 моль, 58 %) метил-2,2-адамантиленметилкетона. т.пл. 39–42 °С. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,20–2,02 м (12H, _{2,2}-Ad); 1,96с (3H, CH₃); 2,52с (1H, Ad); 3,09с (1H, Ad); 4,89с (1H, -CH=). Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), m/e (I_{отн.} %): 190,0 [M⁺] (1), 189,0 (4), 188,0 (100), 187,3 (23), 172,0 (8), 158,0 (5), 146,5 [M - CH₃C(O)] (3).

Фенил-2,2-адамантиленметилкетон. Аналогично, из 1,2 г (0,05 моль) магния, 6,1 г (0,04 моль) бромбензола, 4,3 г (0,05 моль) в 20 мл диэтилового эфира получают раствор фенилмагнийбромида, к которому приливают раствор 4,5 г (0,026 моль) 2-адамантилиденацетонитрила в 15 мл тетрагидрофурана. После выделения получают 4,5 г (0,018 моль, 69 %) фенил-2,2-адамантиленметилкетона, т. кип. 210–213 °С / 20 мм рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,19–1,97 м (12H,

$_{2,2}$ -Ad); 2,49 с (1H, Ad); 3,05 с (1H, Ad); 4,88 с (1H, -CH=); 7,00–7,44 м (5 H, Ph). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,20–2,02 м (12H, $_{2,2}$ -Ad); 1,96с (3H, CH₃); 2,52 с (1H, Ad); 3,09 с (1H, Ad); 4,89 с (1H, -CH=). Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), m/e (I_{отн}, %): 252,2 [M⁺] (48), 251,3 (100), 105,2 (6), 77,2 [C₆H₅] (3).

Спектры ЯМР¹H полученных соединений записывались на спектрометре «Varian Mercury-300», рабочая частота – 300 МГц. В качестве растворителя использовался четырехлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС или ТМС. Хромато-масс-спектрометр «Varian “Saturn 2100 T/GC 3900”», 70 эВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Морозов, И. С. Фармакология адамантанов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград: Волгоградская мед. академия, 2001. – 320 с.
2. Zoidis, G. Design and synthesis of bioactive adamantanolalcohols and adamantanamines / G. Zoidis, N. Kolocouris, J. M. Kelly, S. R. Prathalingam, L. Naesens, E. De Clercq // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2010. – V. 45, № 11. – P. 5022–5030.
3. Попов, Ю. В. О реакции конденсации адамантанона-2 с некоторыми метиленактивными соединениями / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабекян // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 29–32.
4. 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.
5. Попов, Ю. В. Синтез 2-амино-2-цианоадамнтана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимица // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 49–52.
6. Попов, Ю. В. Синтез 2-фениламино-2-цианоадамнтана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимица // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 46–49.
7. Попов, Ю. В. Реакции адамантан-2-она и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, А. И. Дистель // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 42–45.
8. Попов, Ю. В. Синтез аминокетонов и гидроксикетонов ряда адамантана / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, В. А. Толкачева, О. Ю. Зимица // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 69–71.
9. Stamatou, G. Novel 3-(2-Adamantyl)pyrrolidines with Potent Activity Against Influenza A Virus—Identification of Aminoadamantane Derivatives Bearing Two Pharmacophoric Amine Groups / G. Stamatou, An. Kolocouris, N Kolocouris [and others] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2001. – V. 11. – P. 2137–2142.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, O. Yu. Safronova, N. A. Tankabekyan

THE REACTION OF 2-ADAMANTYLIDENEACETONITRIL WITH GRIGNARD REAGENTS

Volgograd State Technical University

Abstract. A novel method for synthesis of unsaturated ketones containing adamantly group are developed. Particularity of reaction proceeding are discussed. The compounds synthesized may be used as synthones for obtaining of spiroheterocycles and amino- derivatives of adamantane.

Keywords: adamantane derivatives, Grignard reagents, unsaturated ketones.

УДК 547.43

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Т. Т. Нгуен

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СПИРТОВ С β -ДИКЕТОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Обнаружено, что взаимодействие β -дикетонатов со спиртами в присутствии наночастиц меди, кобальта или никеля приводит к образованию сложных эфиров.

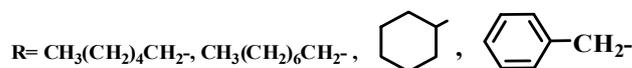
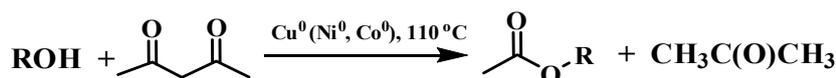
Ключевые слова: наночастицы металлов, β -дикетоны, алкилирование, спирты.

Наночастицы металлов переменной валентности привлекают все больший интерес исследователей в качестве катализаторов и реагентов в органическом синтезе [1–3]. В частности, ультрадисперсная медь и никель применялась для алкилирования 2,4-пентандиона алкилгалло-

генидами [4], что привело к разработке нового метода получения адамантилированных дикетонов без использования 1,3-дегидроадамантина в качестве исходного реагента [5] или предварительного получения β-дикетонатов металлов [6]. С другой стороны, известно, что наночастицы металлов способны катализировать реакции алкилирования кетонов спиртами [7, 8]. Данный факт является несомненной препаративной ценностью. Представлялось интересным использовать это свойство и для алкилирования β-дикетонов, заменив в качестве алки-

лирующих агентов алкилгалогениды на более доступные спирты.

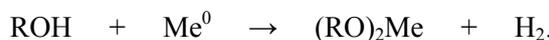
Авторами впервые проведено взаимодействие некоторых спиртов с ацетилацетоном с использованием коллоидных частиц переходных металлов при температуре 110 °С, в ходе реакции наблюдалась отгонка легколетучего соединения. Оказалось, что единственным продуктом взаимодействия оказались не ожидаемые карбонильные соединения, а сложные эфиры уксусной кислоты. Легколетучее соединение, отгонявшееся в ходе реакции, представляло собой ацетон.



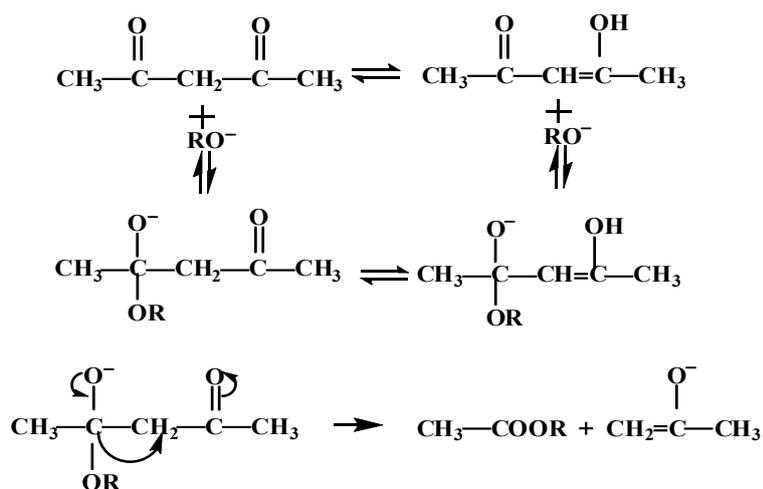
Хотя обнаруженная реакция не является удобным способом синтеза сложных эфиров, с теоретической точки зрения факт их образования является интересным. По литературным данным, подобные реакции с участием β-дикетонов протекают только при 150–250 °С и давлении водорода 100 атм, или в присутствии большого количества щелочи или хлористого водорода (мольное отношение катализатора к дикетону ≥1:1) и длительном нагревании (до 100 ч) при 60 °С [9, 10]. Авторами использованы только ультрадисперсные частицы Ni, Co и Cu в отсутствие кислых или основных катализаторов, реакционная смесь нагревается в течение 8 часов с выходом алкил(арилалкил)аце-

татов до 98 %. При этом никель и кобальт показали себя более активными катализаторами этого взаимодействия, чем медь.

По предложению авторов, используемые металлы в ультрадисперсном состоянии благодаря своей высокой реакционной способности способны в рассматриваемой реакционной системе не только к прямому взаимодействию с 2,4-пентандионом, но и со спиртами с образованием алкоголятов:



В дальнейшем реакция протекает по механизму реакции алкоголиза в присутствии щелочи [11].



По-видимому, в результате подобных превращений образуются ацетон и соответствующие сложные эфиры, а предполагавшееся ранее алкилирование β-дикетонов промежуточно об-

разующимися из спиртов альдегидами осуществиться не может.

Таким образом, впервые обнаружено, что взаимодействие β-дикетонов со спиртами в при-

сутствии ультрадисперсных частиц металлов приводит к получению сложных эфиров. Дальнейшее изучение свойств коллоидных частиц металлов как катализаторов и реагентов органического синтеза представляется актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ультрадисперсные частицы металлов синтезированы химическим восстановлением их солей по методикам [11, 12]. Согласно литературным данным, диаметр полученных частиц никеля составляет 4–16 нм. Выделение осуществлялось центрифугированием, отмывкой диэтиловым эфиром или ацетоном с последующим вакуумированием частиц металлов.

н-Гексилацетат. 3 г (0,051 моль) дисперсного никеля и 12 мл (0,117 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение 1 ч. Добавляют 13,5 мл (0,108 моль) *н*-гексилового спирта и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу отфильтровывают от механических примесей. Продукт выделяют перегонкой. Выход 76 %, т.кип. 168–170 °С (лит. т. кип. 167–169 °С [13]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,845 т (3H, CH₃), 1,258 с (6H, 3CH₂), 1,534 т (2H, CH₂), 1,917 с (3H, CH₃COO), 3,926 т (2H, CH₂O).

н-Октилацетат. 3 г (0,051 моль) дисперсного никеля и 12 мл (0,117 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение 1 ч. Добавляют 15,7 мл (0,1 моль) *н*-октилового спирта и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу отфильтровывают от механических примесей. Продукт выделяют перегонкой. Выход 74 %, т.кип. 210–212 °С (лит. т. кип. 210–211 °С [13]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,832 т (3H, CH₃), 1,237 д (10H, 5CH₂), 1,526 т (2H, CH₂), 1,889 с (3H, CH₃COO), 3,913 т (2H, CH₂O).

Циклогексилацетат (способ 1). 6,4 г (0,1 моль) коллоидной меди и 15 мл (0,146 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение 1 ч. Добавляют 10 мл (0,096 моль) циклогексанола и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу отфильтровывают от механических примесей. Продукт выделяют перегонкой. Выход 70,4 %, т.кип. 172–174 °С (лит. т. кип. 172–173 °С [13]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,169–1,308 м (6H, 3CH₂), 1,71 д (4H, 2CH₂), 1,893 с (3H, CH₃COO), 4,578 с (2H, CH-O).

Циклогексилацетат (способ 2). 3 г (0,051 моль) дисперсного никеля и 12 мл (0,117 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение

1 ч. Добавляют 10 мл (0,096 моль) циклогексанола и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу отфильтровывают от механических примесей. Продукт выделяют перегонкой. Выход 73 %, т.кип. 173–174 °С.

Бензилацетат (способ 1). 3 г (0,051 моль) дисперсных частиц кобальта и 12 мл (0,117 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение 1 ч. Добавляют 10 мл (0,097 моль) бензилового спирта и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу отфильтровывают от механических примесей. Продукт выделяют перегонкой. Выход 98 %, т.кип. 205–207 °С, ρ_{D}^{20} 1,5018 (лит. ρ_{D}^{20} 1,5020 [13]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,847 с (3H, CH₃COO), 4,906 с (2H, CH₂O), 7,089–7,166 м (5H, C₆H₅).

Бензилацетат (способ 2). 3 г (0,051 моль) дисперсных частиц кобальта и 12 мл (0,117 моль) ацетилацетона нагревают при 110 °С в течение 1 ч. Добавляют 10 мл (0,097 моль) бензилового спирта и смесь нагревают при температуре 130–150 °С в течение 8 ч. По окончании реакции реакционную массу отфильтровывают от механических примесей. Продукт выделяют перегонкой. Выход 97 %, т.кип. 205–207 °С, ρ_{D}^{20} 1,5018.

Спектры ЯМР ^1H 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. *Понов, Ю. В.* Гидрирование некоторых непредельных соединений при катализе наночастицами металлов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 39–43.
2. *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(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – С. 38–43. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9).
3. *Мохов, В. М.* О восстановлении нитроароматических соединений гидразингидратом при катализе наночастицами металлов переменной валентности / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 69–72.

4. *Мохов, В. М.* О взаимодействии некоторых алкилгалогенидов с 2,4-пентандионом при катализе наночастицами меди / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, 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. 36–38.

5. *Бутов, Г. М.* Исследование взаимодействия 1,3-дегидроадамтана с алифатическими фторированными в-дикетонами / Г. М. Бутов, Г. Ю. Паршин, Р. У. Кунаев, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 4). – С. 25–27.

6. *Морено-Маньяс, М.* α -Алкилирование и α -арилирование β -дикарбонильных соединений с использованием их комплексов с переходными металлами / М. Морено-Маньяс, Х. Марке, А. Вальрибера // Изв. РАН. Сер. хим. – 1997. – № 3. – С. 418–427.

7. *Alonso, F.* The α -Alkylation of Methyl Ketones with Primary Alcohols Promoted by Nickel Nanoparticles under

Mild and Ligandless Conditions / F. Alonso, P. Riente, M. Yus // *SYNLETT.* – 2007. – № 12. – P. 1877–1880.

8. *Alonso, F.* Alcohols for the α -Alkylation of Methyl Ketones and Indirect Aza-Wittig Reaction Promoted by Nickel Nanoparticles / F. Alonso, P. Riente, M. Yus // *Eur. J. Org. Chem.* – 2008. – P. 4908–4914.

9. *Leland, J. B.* Polarity and Alcoholysis of 1,3-Diketones and β -Keto Esters / Leland J. Beckham, Homer Adkins // *J. Am. Chem. Soc.* – 1934. – V. 56, № 5. – P. 1119–1123.

10. *Leland, J. B.* Alcoholysis of 1,3-Diketones / Leland J. Beckham, Homer Adkins // *J. Am. Chem. Soc.* – 1934. – V. 56, № 12. – P. 2676–2679.

11. *Boudjahem, A.-G.* Study of Support Effects on the Reduction of Ni^{2+} Ions in Aqueous Hydrazine / A.-G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. M. Bettahar // *Langmuir.* – 2004. – V. 20, № 1. – P. 208–213.

12. *Chen, Dong-Hwang.* Synthesis of Nickel Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions / Dong-Hwang Chen, Szu-Han Wu // *Chem. Mater.* – 2000. – № 5, 12. – P. 1354–1360.

13. Alfa Aesar Research Chemicals, Metals and Materials: Каталог химических реактивов. – 2006–2007.

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, T. T. Nghuen

ON THE REACTION OF ALCOHOLS WITH β -DIKETONES IN PRESENCE OF ULTRADISPERSED METAL PARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract. Discovered, that the reaction of β -diketones with alcohols in presence of copper, cobalt or nickel nanoparticles leads to foundation of esters.

Keywords: metal nanoparticles, β -diketones, alkylation, alcohols.

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Сафронова, Н. А. Танкабемян

**СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИС-ТРИМЕТИЛСИЛИЛАМИДА ЛИТИЯ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Разработаны новые методы синтеза 2-гидрокси-2-карбоксихиладамантанов и замещенных 2,2-спироэпоксиадамантанов на основе реакций адамантанона-2 с использованием в качестве катализатора бис-триметилсилиламида лития. Все стадии процессов получения производных адамантана проводятся в одном реакторе в мягких условиях.

Ключевые слова: производные адамантана, адамантанон-2, бис-триметилсилиламид лития.

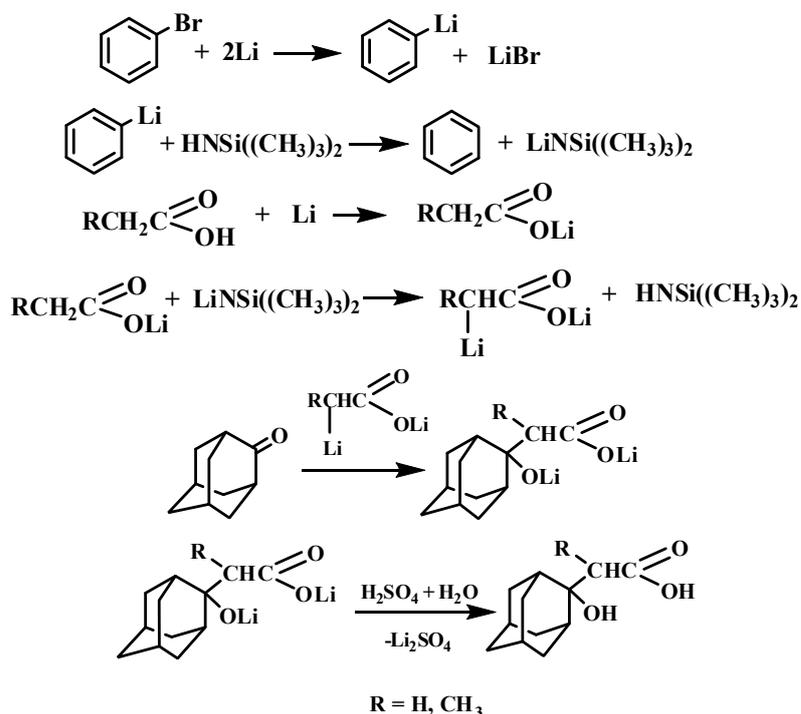
Производные адамантана, замещенные с положением 2, продолжают оставаться объектом широких исследований [1–5] вследствие перспективности их использования в качестве фармакологически активных веществ и синтонов для их получения [6]. Литийорганические соединения наряду с магнийорганическими занимают особое место среди других и широко применяются в качестве металлирующих агентов в разнообразных синтезах. Обычно реакции с их участием проводят в присутствии сильных

оснований, выполняющих роль переносчиков лития и ускоряющих процесс н-бутиллития и литийдиизопропиламида в среде тетрагидрофурана при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7]. Этот метод достаточно трудоемкий, поскольку предполагает предварительную обработку установки азотом, поддержание низкой температуры реакции и сложный этап выделения. Известно например, что адамантанон-2 реагирует с дилитиевой солью тиоамид-дианионов с образованием 2-гидрокси-2-аралкиладамантанов [8]. Ряд перспектив-

ных противовирусных 2-аминопроизводных адамантана синтезирован с использованием диизопропиламида лития в абсолютном тетрагидрофуране при $-80\text{ }^\circ\text{C}$ [9]. С целью упрощения указанного метода для обеспечения функций катализатора авторами был выбран гексаметилдисилазан, не требующий специальной подготовки, позволяющий проводить синтез практически при комнатной температуре и вызывающий меньше усилий на стадии отделения от него целевого продукта.

С целью синтеза функциональных производных получены литиевые соли 2-гидрокси-2-карбоксиялкаладамантанов путем взаимодей-

ствия адамантанона-2 с дилитиевыми солями уксусной или пропионовой кислоты при мольном соотношении реагентов: 1:1,3–1,5. Причем последние синтезированы *in situ* по реакции замещенного ацетата лития с гексаметилдисилазидом лития при мольном соотношении 1:1,2–1,5, получаемым из фениллития и гексаметилдисилазана при их мольном соотношении 1:1,4–1,5. Выделение целевых продуктов производится в результате действия разбавленной серной кислоты. Основной процесс протекает в одном реакторе в среде осушенного тетрагидрофурана при температуре $0\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5–6 часов.



Выход 2-гидрокси-2-карбоксиялкаладамантанов составляет 76 и 87 % соответственно.

Как показали исследования, наиболее удобным способом проведения основной реакции является ее осуществление при избытке гексаметилдисилазана по отношению к бромбензолу для увеличения скорости и полноты реакции переметаллирования. В противном случае активно происходит побочное взаимодействие непрореагировавшего фениллития с адамантаном-2 или ацетатами лития. Одна из этих реакций, связанная с образованием алкоголята 2-фениладамантанолола-2, влечет снижение выхода 2-гидрокси-2-карбоксиялкаладамантанов.

Оптимальным является мольное соотношение гексаметилдисилазан : бромбензол 1,2–1,5:1. Дальнейшее увеличение избытка гексаметилдисилазана не приводит к существенному увеличению выхода целевых продуктов и является

нецелесообразным.

Рационально также добавление избыточного количества ацетата (пропионата) лития относительно гексаметилдисилазида лития и адамантанона-2, так как в этом случае ускоряется реакция переноса атома лития к соли карбоновой кислоты и протекает более полная конверсия адамантанона-2. Достаточным является полуторакратный избыток ацетата (пропионата) лития. Дальнейшее его увеличение также не приводит к росту выхода 2-гидрокси-2-карбоксиялкаладамантанов.

Согласно ПМР-спектроскопии, наряду с целевыми соединениями, как правило, в виде примеси образуется дифенил в области 6,50–7,50 м.д. Один из путей его появления – реакция Вюрца. Также возможно протекание взаимодействия фениллития с бромбензолом. Он загрязняет основные продукты, но при этом вы-

полняет роль промотора и является переносчиком атома лития на карбоновые кислоты.

В числе прочих побочных продуктов, остающихся в органическом слое при выделении целевых, дифенил отделяют от целевых кислот промыванием реакционной массы щелочным раствором. Далее реакцией нейтрализации литиевых адамантилсодержащих солей разбавленной серной кислотой получают 2-гидрокси-2-карбоксилкиладамантаны.

Обнаружено, что применение вместо уксусной и пропионовой других карбоновых кислот из ряда (масляная, изомасляная, валериановая) не приводит к образованию соответствующих гидроксипроизводных. По всей видимости, это обусловлено стерическими препятствиями, возникающими при атаке литийорганическими соединениями адамантанона-2.

Строение синтезированных соединений подтверждено ИК- и ЯМР¹H-спектроскопией. Доказательством прохождения изучаемой реакции выступает наличие интенсивной полосы поглощения на ИК-спектрах карбонильной группы – 1702 см⁻¹ и валентные колебания гидроксильных – 3316 см⁻¹. Также проявляется характерное для кислот поглощение – 1234 см⁻¹, вызванное деформационными колебаниями О-Н и валентными С-О. На ЯМР¹H-спектрах имеются сигналы: метиленовой группы – 2,49 с в 2-гидрокси-2-карбоксиметиладамантане, метиновой – 2,87 кв и метильной – 0,91 д в 2-метил-2-(2-гидрокси)-адамантилуксусной кислоте.

Полученные 2-гидрокси-2-карбоксилкиладамантаны благодаря наличию двух функциональ-

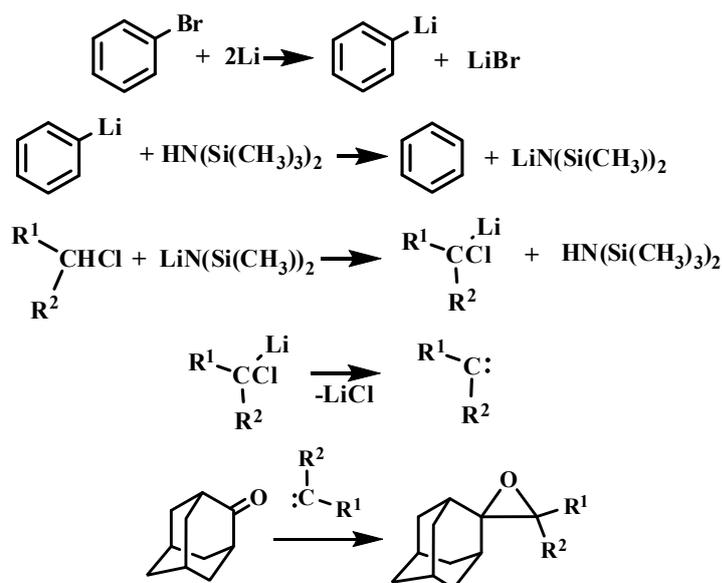
ных групп способны путем последующих превращений образовывать гетероциклические соединения, перспективные в плане фармакологической активности.

Наряду с представленным, авторами проведены реакции конденсации адамантанона-2 с эфирами карбоновых кислот также в присутствии гексаметилдисилазана как переносчика лития и катализатора.

Существует несколько способов синтеза эпоксисоединений. Один из них основан на реакции Дарзана, в которой в качестве исходных реагентов используется кетон и α-галогензамещенные эфиры [10]. В качестве способа получения 2-адамантилоксиранов известна реакция окисления адамантилиденарилалканов [11].

С целью разработки способа синтеза 2-адамантил-3,3-дизамещенных оксиранов осуществлено взаимодействие адамантанона-2 с этиловыми эфирами α-хлоруксусной и α-хлорпропионовой кислот и хлорацетонитрилом при мольном соотношении 1:1,5, проходящее при температуре 0–45 °С в течение 4–5 часов в присутствии гексаметилдисилазида лития, образуемого из фениллития и гексаметилдисилазана, взятых в соотношении 1:1,4–1,5. По окончании реакции после промывания реакционной смеси водой и отгона растворителя продукт перегоняют под вакуумом водоструйного насоса. Выход соответствующих эпоксипроизводных адамантана, представляющих собой слабоокрашенные маслянистые жидкости, 52–57 %.

Механизм протекающей реакции можно представить следующим образом:

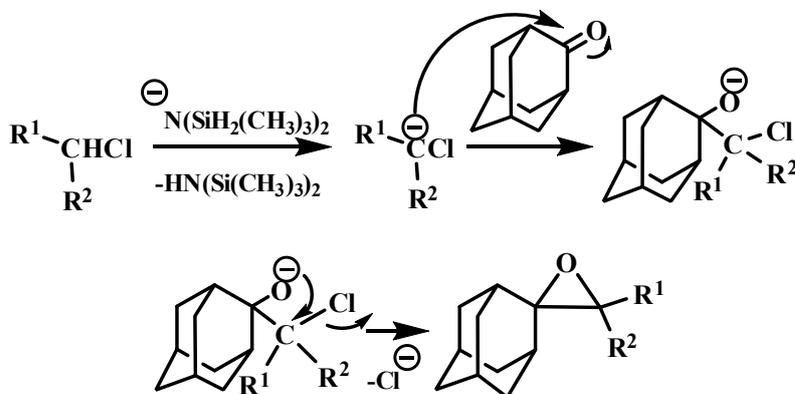


где R² = COOEt; R¹ = H, Me;
R² = H; R¹ = CN.

Согласно представленному пути, реакция проходит через образование карбенов – нейтральных нестабильных частиц с двухкоординационным углеродом, содержащим только шесть валентных электронов. Их генерирование происходит под воздействием сильного основания, ко-

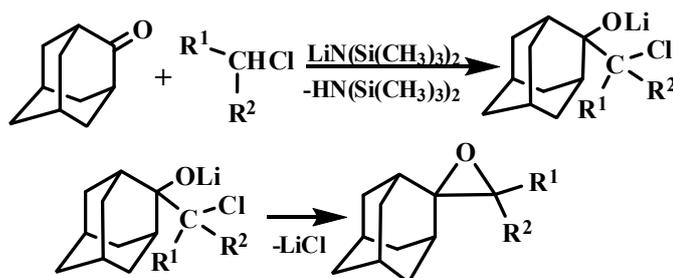
торым выступает гексаметилдисилазид лития.

При этом следует учитывать, что в зависимости от кислотности среды превращения, приводящие к целевому продукту, могут быть разными. В данном случае среда основная, поэтому возможен следующий путь:



Нельзя пренебрегать и вариантом с непосредственным участием катализатора, в кото-

ром промежуточным продуктом является алколят:



Поскольку во всех случаях конечным является одно гетероциклическое соединение, то ни один из них отвергнут быть не может.

Структура синтезированных соединений подтверждена ЯМР¹H- и ИК-спектроскопией. В ЯМР¹H-спектрах присутствуют сигналы протонов адамантильной группы: 1,19–2,39 м.д., метильной группы в случае 2-карбэтокси-2-метил-3-(2-адамантил)оксирана: 1,41 м.д., метиновой группы у 2-карбэтокси-3-(2-адамантил)оксирана и 2-циано-3-(2-адамантил)оксирана: 3,10 и 3,09 м.д. соответственно, сложноэфирной группы в первых двух веществах: 1,23 м.д. – CH₃ и 4,10 м.д. – OCH₂. Для них же на ИК-спектрах характерно присутствие карбоксильной группы – 1720–1750 см⁻¹. ИК-спектры всех продуктов включают колебания мостиковой циклической группы в области 1060–1200 см⁻¹. В случае 2-циано-3-(2-адамантил)оксирана проявляется сигнал нитрильной группы – 2242 см⁻¹, интенсивность которого сильно уменьшена по причине соседства с кислородсодержащей функциональной группой.

Таким образом, авторами разработан удобный одностадийный способ получения эпоксипроизводных адамантана на основе адамантана-2, этиловых эфиров α-хлоруксусной, пропионовой кислот и нитрила хлоруксусной кислоты под действием гексаметилдисилазида лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Гидрокси-2-адамантилуксусная кислота. К 1,7 г (0,243 моль) интенсивно перемешиваемого мелко нарезанного металлического лития в 20 мл тетрагидрофурана порционно прибавляют 10,5 г (0,067 моль) бромбензола с такой скоростью, чтобы не допустить проявления сильного экзотермического эффекта. Перемешиваемую смесь нагревают до 45 °С в течение 30–40 минут, затем охлаждают до комнатной температуры и постепенно приливают 12,4 г (0,077 моль) гексаметилдисилазана. Смесь выдерживают 1–1,5 часа, после чего добавляют 6 г (0,0090 моль) ацетата лития, получаемого из 16,1 г (0,269 моль) уксусной кислоты и 1,25 г

(0,179 моль) лития. Реакционную массу перемешивают 1–1,5 часа. Затем к ней приливают раствор 5 г (0,033 моль) адамантанона-2 в 10 мл тетрагидрофурана. При перемешивании смесь нагревают в течение 2 часов. После ее охлаждения литийорганические соединения разлагают большим избытком воды. Смесь разделяют на слои: водный экстрагируют эфиром, органический – водным раствором натриевой щелочи. Объединенные водные экстракты обрабатывают разбавленной серной кислотой до слабо кислой реакции. Выпавший осадок фильтруют. После осушки получают 5,3 г (0,025 моль) 2-гидрокси-2-адамантилуксусной кислоты. Выход 76 %, т.пл. = 124–127 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,32–2,15 м (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$); 2,50 с (2H, $-\text{CH}_2$).

2-Гидрокси-2-(1-карбокситил)адамантан.

Аналогично, после приготовления гексаметилдисилазида лития в среде 20 мл тетрагидрофурана из 1 г (0,143 моль) лития, 8 г (0,05 моль) бромбензола и 8,5 г (0,05 моль) гексаметилдисилазана и выдерживания реакционной массы в течение 1,5 часа в нее добавляют 2,6 г (0,032 моль) литиевой соли пропионовой кислоты, полученной из 7,7 г (0,104 моль) пропионовой кислоты и 0,5 г (0,065 моль) лития. Спустя 1,5 часа при перемешивании к ней приливают 3 г (0,020 моль) адамантанона-2 в 7 мл тетрагидрофурана. По окончании реакции и выделения получают 3,9 г (0,017 моль) 2-гидрокси-2-(1-карбокситил)адамантана. Выход 87 %, т.пл. 158–162 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,91 д (3H, $-\text{CH}_3$); (1,31–2,18 м 14H, $_{2,2}\text{-Ad}$); 2,87 кв (1H, $-\text{CHC}(\text{O})$, $J=0,9$).

2-Карбэтокси-3-(2',2'-спироадамантилиден)оксиран. К 0,4 г (0,057 моль) интенсивно перемешиваемого магнитной мешалкой мелконарезанного металлического лития в смеси 10 мл тетрагидрофурана и 10 мл диэтилового эфира постепенно добавляют 4,2 г (0,027 моль) бромбензола, не допуская бурного кипения реакционной массы вследствие выделения тепла. После ее нагревают в течение 30–40 минут, затем охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 4,3 г (0,027 моль) гексаметилдисилазана. Окрашенную в зеленый цвет смесь выдерживают 1–1,5 часа, после чего вносят 2 г (0,013 моль) адамантанона-2 в 7 мл тетрагидрофурана и нагревают ее 2 часа. После добавляют 2,5 г (0,02 моль) этилового эфира α -хлоруксусной кислоты и перемешивают реакционную массу 1–1,5 часа. Продукт перегоняют под вакуумом водоструйного насоса. Получают 1,7 г (0,007

моль) 2-карбэтокси-(2',2'-спироадамантилиден)оксирана в виде светлоокрашенной маслянистой жидкости. Выход 54 %, т.кип. 190–194 °С/20 мм рт.ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,245–2,380 м, (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$); 3,102 с (1H, $\text{CHC}(\text{O})$); 4,108 кв (2H, OCH_2 , $J=1,4$); 1,221 т (3H, ester CH_3 , $J=0,6$).

ИК спектр, cm^{-1} : 1750 $-\text{C}=\text{O}$, 1192 \triangle .

2-Карбэтокси-2-метил-3-(2',2'-спироадамантилиден)оксиран. Аналогично, после приготовления гексаметилдисилазида лития в среде 20 мл тетрагидрофурана из 0,5 г (0,071 моль) лития, 5,6 г (0,036 моль) фенолброма и 7 г (0,044 моль) гексаметилдисилазана и выдерживания реакционной массы в течение соответствующего времени к ней приливают раствор 2,5 г (0,017 моль) адамантанона-2 в 7 мл тетрагидрофурана. Спустя 1,5 часа при перемешивании в нее добавляют 5 г (0,037 моль) этилового эфира α -хлорпропионовой кислоты. По окончании реакции и выделения получают 1,9 г (0,0076 моль) светложелтого вязкого продукта. Выход 57 %, т.кип. 182–185 °С/20 мм рт.ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,229 т (3H, ester CH_3 , $J=0,6$); 1,406 с (3H, CH_3); 1,609–2,063 м (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$); 4,094 м (2H, ester OCH_2). ИК спектр, cm^{-1} : 1726 $-\text{C}=\text{O}$, 1126 \triangle .

2-Циано-3-(2',2'-спироадамантилиден)оксиран. Аналогично, после приготовления гексаметилдисилазида лития в среде 20 мл тетрагидрофурана из 0,4 г (0,057 моль) лития, 4,2 г (0,027 моль) фенолброма и 5 г (0,031 моль) гексаметилдисилазана и выдерживания реакционной массы в течение соответствующего времени к ней приливают 2 г (0,013 моль) адамантанона-2 в 7 мл тетрагидрофурана. Спустя 1,5 часа при перемешивании в нее добавляют по каплям 1,5 г (0,02 моль) нитрила α -хлоруксусной кислоты. По окончании реакции и выделения получают 1,3 г (0,007 моль) светлого маслянистого продукта. Выход 52 %, т.кип. 174–177 °С/20 мм рт.ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,195–2,397 м, (14H, $_{2,2}\text{-Ad}$); 3,095 с (1H, CHCN). ИК спектр, cm^{-1} : 2242 $-\text{CN}$, 1060 \triangle .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Попов, Ю. В. Синтез аминокетонов и гидроксикетонов ряда адамантана / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, В. А. Толкачева, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 69–71.

2. Попов, Ю. В. Синтез 2-амино-2-цианоадамантана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и техноло-

гия элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 49–52.

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

4. *Попов, Ю. В.* О реакции конденсации адамантано-на-2 с некоторыми метиленактивными соединениями / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабе́кян // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 29–32.

5. *Попов, Ю. В.* Восстановление адамантилсодержащих соединений / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабе́кян // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 32–34.

6. *Морозов, И. С.* Фармакология адамантанов / И. С. Мо-

розов; Волгоградская мед. академия. – Волгоград, 2001. – 320 с.

7. *Adam, W.* Direct a-lithiation of Phenoxyacetic Acid and Electrophilic Substitution / W. Adam // J. Org. Chem. – 1978. – Vol. 43, № 4. – P. 772–773.

8. *Murai, T.* Thioamide dianions derived from N-arylmethyl thioamides: Generation and application as carbon nucleophiles adjacent to the nitrogen atom / T. Murai // Pure Appl. Chem. – 2010. – Vol. 82, № 3. – P. 541–554.

9. *Stamatiou, G.* Novel 3-(2-Adamantyl)pyrrolidines with Potent Activity Against Influenza A Virus—Identification of Aminoadamantane Derivatives Bearing Two Pharmacophoric Amine Groups / G. Stamatiou, An. Kolocouris, N. Kolocouris [and others] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2001. – V. 11. – P. 2137–2142.

10. *Хасснер, А.* Органические синтезы, основанные на именных и неименных реакциях / А. Хасснер // Пергамон. – 1994. – С. 443.

11. *Miyashita, K.* Oxiranes having an acridane structure as novel chemiluminescent precursor: synthesis and chemiluminescent studies / K. Miyashita, M. Minagava, Y. Ueda, N. Hoshino // Tetrahedron. – 2001. – V. 57. – P. 3361–3367.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, O. Yu. Safronova, N. A. Tankabekyan

SYNTHESIS OF 2-SUBSTITUTED ADAMANTANE DERIVATIVES USING LITHIUM BIS-TRIMETHYLSILYLAMIDE

Volgograd State Technical University

Abstract. A novel methods for synthesis of 2-hydroxy-2-carboxyalkyladamantanes and substituted 2,3-spirooxyadamantanes basing on reactions of adamantanone-2 using lithium bis-trimethylsilylamide are developed. All stages of obtaining adamantane derivatives proceeds in one reactor in mild conditions.

Keywords: adamantane derivatives, adamantanone-2, lithium bis-trimethylsilylamide.

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Д. Н. Небыков, Чан Буй Фук

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ НА НАНОЧАСТИЦАХ НИКЕЛЯ В ИЗОПРОПАНОЛЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Найдено, что наночастицы никеля, полученные восстановлением безводного хлорида никеля (II) боргидридом натрия в изопропанолe, являются дешевым и доступным катализатором, позволяющим проводить гидрирование алкенов в мягких условиях. Разработан новый способ гидрирования ненасыщенных соединений водородом при атмосферном давлении и невысоких температурах. В качестве исходных гидрируемых веществ использованы некоторые алкены линейного строения, циклогексен, производные стирола и норборнена, енамины, а также пинены и камфен. Обнаружено селективное гидрирование ненасыщенных углерод-углеродных связей без восстановления некоторых функциональных групп.

Ключевые слова: наночастицы металлов, гидрирование алкенов, катализ, ненасыщенные связи углерод-углерод.

Реакция гидрирования кратных углерод-углеродных связей является одной из фундаментальных реакций в органической химии. Следует отметить, что данный процесс осуществляется преимущественно по классическому

методу гетерогенно-каталитического гидрирования, с использованием в качестве катализаторов из группы палладия и платины [1]. В качестве катализатора наиболее широко используется более доступный никелевый катализатор,

но для этого нужны повышенные температура и давление. Для гидрирования в мягких условиях хорошие результаты показывает родий, рутений, платина и палладий [2].

На современном этапе все чаще начинают применяться катализаторы в виде наночастиц или их коллоидных растворов, что открывает множество новых возможностей в области химического синтеза. В настоящее время публикуется ряд работ по поиску путей гидрирования органических субстратов в присутствии наночастиц металлов. В частности, проведено восстановление ряда нитроаренов с использованием наночастиц никеля, кобальта и железа [3]. Для восстановления стирола и его производных на наночастицах никеля используют температуру до 130 °С и давление порядка 30 бар [4], или 35 °С и давление 2 атм [5]. Гидрирование некоторых непредельных соединений и нитроаренов осуществлено над наночастицами палладия при атмосферном давлении водорода [6], при этом наночастицы палладия синтезированы восстановлением хлорида палладия (II) боргидридом натрия.

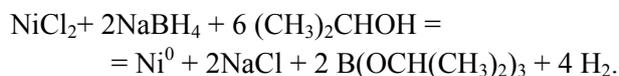
Осуществлено гидрирование алкенов наночастицами никеля и с использованием спиртов в качестве донора водорода [7], при этом реакция протекает в очень мягких условиях. Наночастицы никеля были получены восстановлением хлорида никеля литием в присутствии 4,4'-дитрет-бутилбифенила в тетрагидрофуране. Приводятся сведения о попытках гидрирования некоторых олефинов на указанном катализаторе при миллиграммовых нагрузках исходных реагентов и значительном избытке катализатора относительно гидрируемого субстрата [8]. Наночастицы железа, полученные восстановлением солей железа реактивами Гриньяра, гидрируют алкены водородом при давлении 10–20 бар [9].

Проведение процессов гидрирования газообразным водородом в лабораторных условиях при применении обычных катализаторов (никель Ренея) затруднено вследствие необходимости повышенных температур и давлений, а использование высокоактивных и селективных комплексов родия, рутения или палладия неоправданно дорого. По такой же причине неудобно использовать и нанокатализаторы группы палладия и платины.

Целью настоящих исследований являлся поиск дешевых, легко изготавливаемых катализаторов, позволяющих проводить гидрирование

олефинов в мягких условиях. Ранее авторами было успешно осуществлено гидрирование некоторых непредельных соединений при катализе коллоидным никелем в среде тетрагидрофурана, при этом в качестве восстановителя для получения катализатора выступал алюмогидрид лития [10, 11]. Однако применение тетрагидрофурана при масштабировании синтеза затруднительно в связи с его летучестью и пожароопасностью. Для достижения заданной цели была разработана усовершенствованная методика жидкофазного гидрирования непредельных соединений при барботаже газообразного водорода при атмосферном давлении. При этом в качестве катализатора использовались наночастицы никеля, которые получались восстановлением хлорида никеля (II) боргидридом натрия в изопропиловом спирте. В качестве субстрата использовались некоторые алкены нормального строения, циклогексен, производные стирола, норборнена-5, α -пинен, β -пинен и камфен. Применение спиртов вместо тетрагидрофурана позволяет расширить возможности изучаемого метода гидрирования, так как появляется возможность варьирования температуры кипения растворителя для более легкого разделения реакционной смеси перегонкой. Кроме того обнаружено, что применение даже относительно легкокипящего изопропанола вместо тетрагидрофурана позволяет существенно снизить унос растворителя и гидрируемого субстрата при длительном барботаже водорода.

Каталитический раствор готовится в реакционном объеме непосредственно перед гидрированием из суспензии боргидрида натрия в изопропанол и безводного хлорида никеля (II) в мольном соотношении, равном 2 : 1, по реакции:

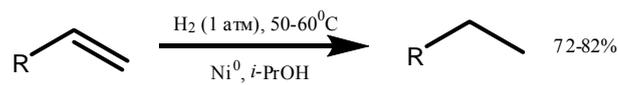


Количество боргидрида натрия рассчитывается исходя из количества получаемого катализатора, и следовательно, влияния гидридов бора на гидрирование олефина не происходит.

К каталитическому раствору (5–7 % масс. никеля относительно алкена) прибавляется гидрируемый олефин и через реакционную массу барботируется избыток газообразного водорода при атмосферном давлении в течение 4–6 часов при температуре 40–60 °С (в зависимости от субстрата). Катализатор в ходе реакции коагулирует и образуются агломераты час-

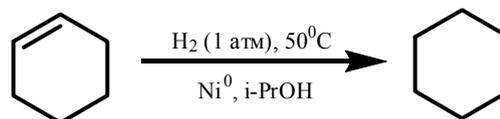
тиц никеля, которые затем могут быть отделены центрифугированием или фильтрованием. Для ускорения коагуляции в реакционную массу можно прибавить несколько капель воды. Из фильтрата выделяют целевой продукт перегонкой при атмосферном давлении или в вакууме.

Гидрирование октена-1 и децена-1 осуществлялось при температуре 40–50 °С и барботаже водорода через перемешиваемую гомогенную смесь олефина и раствора наночастиц никеля в тетрагидрофуране в течение 6 часов. Выходы продуктов реакции после отделения катализатора и перегонки составили 72 и 82 % соответственно, анализ методом хромато-масс-спектрометрии показал практически полную конверсию децена-1.

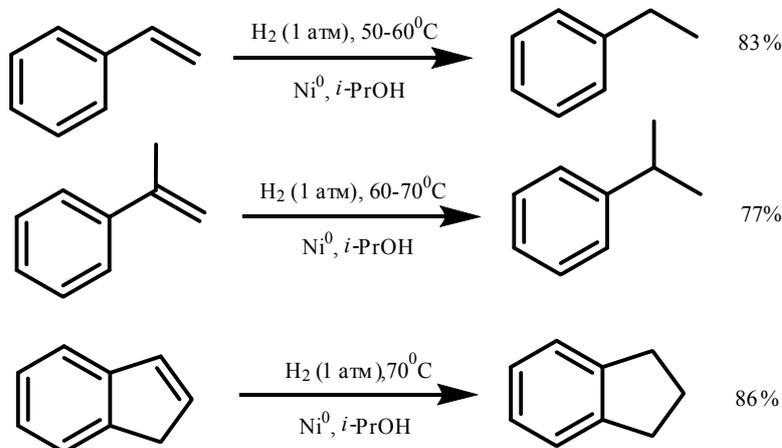


где R = n-C₆H₁₃, n-C₈H₁₇

Так же успешно был подвергнут гидрированию в аналогичных условиях и циклогексен. Согласно данным хромато-масс-спектрометрии, конверсия циклогексена в условиях реакции близка к количественной.

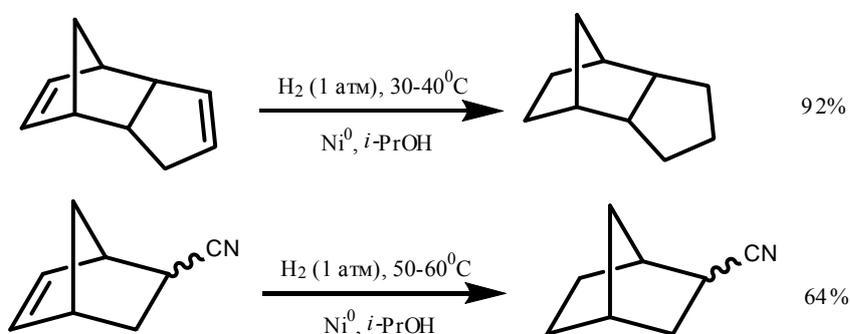


Усовершенствованный метод гидрирования был применен к стиролу, α-метилстиролу и индену. Гидрирования ароматического кольца указанных соединений не наблюдалось.



Известно, что производные стирола гидрируются на катализаторе «никель, нанесенный на наноферрит» при комнатной температуре и давлении около 7 атм [12]. Таким образом, при использовании катализа наноразмерными частицами никеля даже инден гидрируется в более мягких условиях, хотя для его гидрирования на никеле Ренея требуется давление до 120 атм [13].

Разработанная каталитическая система на основе наночастиц никеля показала свою эффективность и при восстановлении производных норборнена. Так, при гидрировании дициклопентадиена образуется продукт исчерпывающего гидрирования – тетрагидродициклопентадиен.



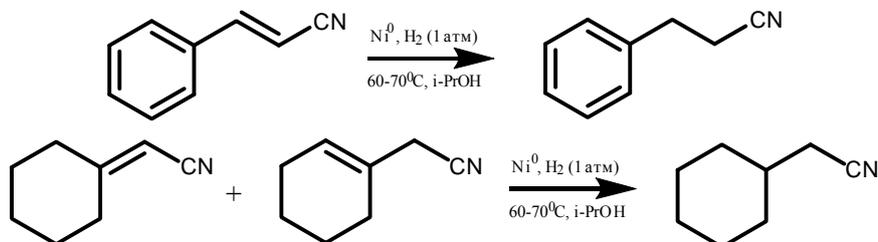
Восстановление протекает уже при комнатной температуре, сопровождается ощутимым экзотермическим эффектом. Для сравнения,

промышленное гидрирование дициклопентадиена на никелевом катализаторе протекает при 3,5 атм [14].

С целью изучения возможности гидрирования функциональных групп и исследования селективности конкурентных реакций восстановления в качестве субстратов был взят 2-цианонорборнен-5. Реакция протекает при температурах 50–60 °С, отмечена меньшая способность данного нитрила к гидрированию по сравнению с дициклопентадиеном.

Изучено влияние электроноакцепторных групп на протекание гидрирования олефинов. В качестве исходных реагентов были взяты нитрил коричной кислоты и продукты конденсации циклогексанона с ацетонитрилом.

В обоих случаях были получены насыщенные нитрилы, продуктов гидрирования нитрильной группы в условиях реакции обнаружено не было.

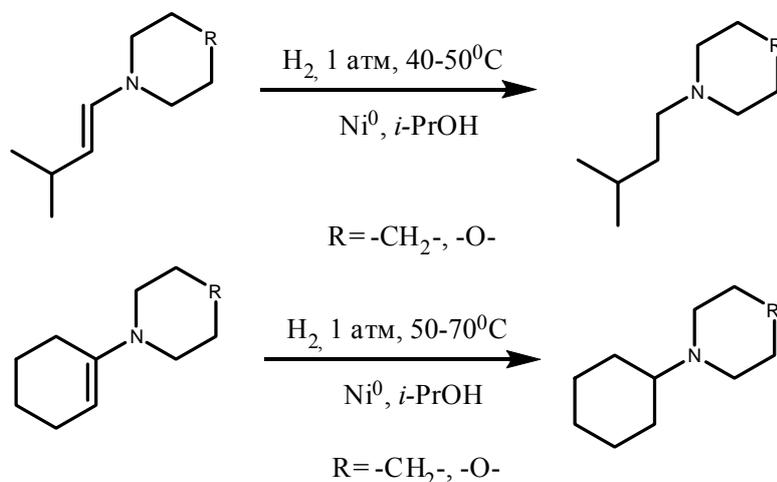


Примечательно, что хотя при конденсации циклогексанона и ацетонитрила образуется смесь α,β - и β,γ -ненасыщенных нитрилов, гидрированию подвергаются оба, образуя один продукт. Таким образом, введение стерически незатрудненных функциональных групп в молекулу алкена не приводит к заметному уменьшению их реакционной способности к гидрированию в рассматриваемых условиях.

гидрирования не позволяет восстановить функциональные группы в используемых условиях реакции, он весьма перспективен для селективного гидрирования кратных связей с сохранением функциональных заместителей и может найти применение в тонком органическом синтезе.

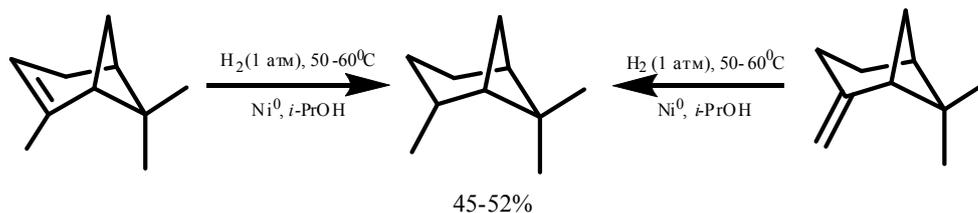
Таким образом, хотя разработанный метод

Новый метод гидрирования показал хорошие результаты и при гидрировании енаминов альдегидов и кетонов, выходы продуктов составили 84–93 %.

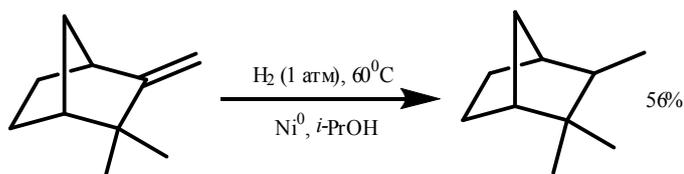


Ранее указывалось на неожиданные результаты гидрирования α - и β -пиненов на наночастицах никеля [10]. Замена растворителя и способа приготовления катализатора не привели к повышению выхода пинана. Хромато-масс-спектрометрия реакционной смеси показала не-

полную конверсию исходных олефинов (48–56 %). Тем не менее вновь показано, что при использовании коллоидного никелевого катализатора гидрированию подвергается как экзо-, так и эндоциклическая двойная связь.



Близкий результат был получен и при гидрировании камфена – конверсия его составила 55%.



Строение синтезированных веществ доказано методом спектроскопии ЯМР¹H, а также в некоторых случаях хромато-масс спектрометрией. Физико-химические свойства соединений соответствовали литературным данным.

Проведенные исследования показали перспективность дальнейших исследований в области разработки удобных и селективных методов гидрирования кратных углерод-углеродных связей водородом в условиях лаборатории без использования высоких давлений и температур, дорогостоящих катализаторов и оборудования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для гидрирования использовался газообразный водород, полученный с помощью генератора водорода ИВЭЛ-80, осушенный пропусканием через слой концентрированной серной кислоты.

н-Октан. В плоскодонную колбу, снабженную барботером и обратным холодильником загружают суспензию 1,1 г (0,03 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола, после чего постепенно присыпают 1,75 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II), при этом наблюдают образование черного коллоидного раствора. После этого включают барботажа водорода и добавляют 34 г (0,3 моль) октана-1. Реакцию проводят при нагреве до 60 °С в течение 6 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 1 мл воды для ускорения коагуляции катализатора. Осевший осадок отфильтровывают, отделяют органический слой фильтра и с использованием дефлегматора отгоняют изопропанол. Остаток перегоняют при атмосферном давлении, получают 28 г (0,246 моль, 82 %) октана, бесцветная жидкость, т. к. 124–127 °С (лит. т.кип. 124–126 °С [14]). Масс-спектр, m/e (I_{отн} %): 114 (5, M⁺), 85 (25), 71 (20), 57 (33), 43 (100).

н-Декан. Аналогично синтезу н-октана, из суспензии 1,1 г (0,03 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,75 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор никелевого катализатора. Прибавляют 35 г (0,25 моль) децена-1 при барботаже избытка водорода

и 50 °С в течение 8 часов и аналогичного вышеописанному выделению получают 25,2 г (0,18 моль, 72 %) н-декана, бесцв. жидкость, т. к. 171–173 °С (лит. т.кип. 172–174 °С [14]).

Циклогексан. Аналогично, из суспензии 0,5 г (0,014 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 0,9 г (0,007 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор катализатора, загружают 36,8 г (0,40 моль) циклогексена и барботируют водород при 50 °С в течение 6 часов. получают 28 г (0,34 моль, 85 %) циклогексана. Согласно хромато-масс-спектру конверсия циклогексена близка к 100 %. Масс-спектр, m/e (I_{отн} %): 85 [M⁺](100).

Этилбензол. Аналогично, из суспензии 0,18 г (0,014 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 0,9 г (0,007 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор никелевого катализатора. Прибавляют 25 г (0,24 моль) стирола и барботируют избыток водорода при 50 °С в течение 6 часов. После выделения получают 19,5 г (0,187 моль, 78 %) этилбензола, бесцветная жидкость с характерным запахом, т. к. 134–136 °С (лит. т. к. 135–136 °С [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,18 т (3H, CH₃); 2,56 кв (2H, CH₂); 7,02–7,21 м (5H, C₆H₅).

Изопропилбензол. Аналогично, из суспензии 1,1 г (0,03 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,82 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор катализатора. Прибавляют 17,7 г (0,15 моль) α-метилстирола и барботируют водород при 50 °С в течение 6 часов. После выделения получают 14,4 г (0,12 моль, 80 %) изопропилбензола, бесцв. жидкость с характерным запахом, т. к. 152–155 °С (лит. т. к. 152–154 °С [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,17 т (6H, 2CH₃); 2,79 м (1H, CH); 6,97–7,12 м (5H, C₆H₅).

Индан. Аналогично, из суспензии 1 г (0,028 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,7 г (0,013 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор никелевого катализатора. Прибавляют 24,2 г (0,21 моль) индена и барботируют избыток водорода при 50 °С в течение 6 часов. После выделения получают 20,5 г (0,174 моль, 83 %) индана, бесцв. жидкость,

т. к. 176–177 °С (лит. т. к. 175–177 °С [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,90 м (2H, CH₂); 2,74 т (4H, 2CH₂); 6,90–7,01 м (4H, C₆H₄).

Тетрагидродициклопентадиен (трицикло-[5.2.1.0^{2,6}]декан). Из суспензии 1 г (0,028 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,8 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор никелевого катализатора. Прибавляют 26,4 г (0,2 моль) дициклопентадиена. Реакцию проводят при барботаже избытка водорода при 40 °С в течение 6 часов. Получают 24,9 г (0,19 моль, 95 %) тетрагидродициклопентадиена, бесцв. крист. вещество, т.к. 192–193 °С (по лит. данным т. к. 193 °С [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,20 т (2H, CH₂); 1,25–1,58 м (10H, 5 CH₂); 2,02 с (2H, 2 CH); 2,27 с (2H, 2 CH).

2-Цианонорборнан. Из суспензии 1 г (0,028 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,8 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор никелевого катализатора. Прибавляют 15,75 г (0,15 моль) 2-цианонорборнена-5 и барботируют избыток водорода при 50 °С в течение 8 часов. После выделения получают 11,2 г (0,105 моль, 70 %) 2-цианонорборнана, бесцв. кристаллы с характерным запахом, т.к. 191–193 °С. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 0,93–1,04 м (2H, CH₂); 1,17–1,53 м (6H, 3CH₂); 2,24–2,37 м (2H, 2CH); 2,52–2,68 м (1H, CHCN).

Нитрил гидрокориичной кислоты. Из суспензии 1,1 г (0,03 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,82 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор катализатора. Прибавляют 12,9 г (0,1 моль) нитрила кориичной кислоты и барботируют избыток водорода при 60 °С в течение 9 часов. После выделения получают 8,5 г (0,065 моль, 65 %) нитрила гидрокориичной кислоты, бесцв. жидкость, т. к. 115–117 °С/10мм рт. ст. (лит. т. к. 114–116/10 мм рт. ст. [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 2,43 т (2H, CH₂CN); 2,62 т (2H, CH₂-Ar); 6,98–7,25 м (5H, C₆H₅). Масс-спектр, m/e (I_{отн} %): 132 (1 %), 131 (14 %), 91 (100 %), 67 (100 %), 65 (10 %).

Нитрил циклогексилуксусной кислоты. Из суспензии 1 г (0,028 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,8 г (0,014 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор никелевого катализатора. Прибавляют 12,1 г (0,1 моль) смеси α,β- и β,γ-ненавыщенных продуктов конденсации циклогексанона и ацетонитрила и барботируют избыток водорода при 65 °С в течение 10 часов. После выделения получают 8,4 г (0,068 моль, 68 %) нитрила циклогексилуксусной кислоты, бесцв. жидкость, т.к.

110–112 °С/20мм рт. ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,15–1,75 м (10H, 5CH₂); 1,97 м (1H, CH); 2,38 д (2H, CH₂CN).

N-Изобутилпиперидин. Из суспензии 0,58 г (0,016 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1 г (0,0077 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор наночастиц никеля. После этого добавляют 14,1 г (0,1 моль) 2-метил-3-(N-пиперидино)пропена и включают барботаж водорода. Реакцию проводят при нагреве до 50 °С в течение 5 часов. После выделения получают 12,7 г (0,09 моль, 90 %) N-изобутилпиперидина, бесцветная жидкость, т. к. 162–164 °С. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 0,49 т (6H, 2 CH₃); 1,04 с (2H, CH₂); 1,17 с (4H, 2CH₂); 1,34–1,41 м (1H, CH); 1,60 д (2H, CH₂N); 1,91 т (4H, (CH₂)₂N).

N-Изобутилморфолин. Из суспензии 0,6 г (0,017 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1 г (0,0077 моль) безводного хлорида никеля (II) получают черный коллоидный раствор наночастиц никеля. После этого добавляют 15,7 г (0,11 моль) 2-метил-3-(N-морфолино)пропена и включают барботаж водорода. Реакцию проводят при 40 °С в течение 5 часов. По окончании реакции добавляют 2 мл воды, при этом коллоидный катализатор коагулирует и отфильтровывается. Из фильтрата отгоняют изопропанол, остаток перегоняют при атмосферном давлении, получают 14,6 г (0,102 моль, 93 %) N-изобутилморфолина, бесцветная жидкость, т. к. 166–168 °С (по лит. данным т. к. 167 °С [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 0,83 т (6H, 2 CH₃); 1,65–1,73 м (1H, CH); 1,97 д (2H, CH₂N); 2,26 с (4H, (CH₂)₂N); 3,52 т (4H, (CH₂)₂O).

N-Циклогексилпиперидин. Из суспензии 0,58 г (0,016 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1 г (0,0077 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор наночастиц никеля. После этого добавляют 16,5 г (0,1 моль) 1-(N-пиперидино)циклогексена-1 и включают барботаж водорода. Реакцию проводят при 60 °С в течение 6 часов. По окончании реакции добавляют 3 мл воды, при этом коллоидный катализатор коагулирует и отфильтровывается. Из фильтрата отгоняют изопропанол, остаток перегоняют при атмосферном давлении, получают 15,4 г (0,092 моль, 92 %) N-циклогексилпиперидина, бесцветная жидкость, т. к. 233–238 °С (по лит. данным т. к. 231–234 °С [15]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,06–1,71 м (16H, 8 CH₂); 2,12 м (1H, CHN); 2,36 т (4H, CH₂N).

N-Циклогексилморфолин. Аналогично, из суспензии 0,58 г (0,016 моль) боргидрида натрия

в 20 мл изопропанола и 1 г (0,0077 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор наночастиц никеля. После этого добавляют 26,7 г (0,15 моль) 1-(N-морфолино)циклогексена-1 и включают барботаж водорода. Реакцию проводят при 50 °С в течение 5 часов. После выделения получают 21,3 г (0,126 моль, 84 %) N-циклогексилморфолина, бесцветная жидкость, т. к. 140–142 °С/25 мм рт. ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,03–1,77 м (10H, 5 CH₂); 2,05 м (1H, CHN); 2,40 т (4H, 2CH₂N); 3,48 т (4H, 2CH₂O).

Пинан (гидрирование α-пинена). Из суспензии 0,36 г (0,01 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 0,65 г (0,005 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор катализатора. После этого прибавляют 34,4 г (0,25 моль) α-пинена и барботируют водород при 50 °С в течение 5 часов. Получают 15,5 г (0,113 моль, 45 %) пинана (хромато-масс-спектр). Масс-спектр, m/e (I_{отн} %): 138 (3 %, M⁺), 95 (91 %), 81 (93 %), 67 (100 %), 55 (58 %), 41 (34 %).

Пинан (гидрирование β-пинена). Из суспензии 0,5 г (0,014 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1 г (0,008 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор катализатора. Прибавляют 27,2 г (0,2 моль) β-пинена и барботируют водород при 50 °С в течение 5 часов. Получают 14,3 г (0,104 моль, 52 %) пинана, бесцветная жидкость с характерным запахом. Согласно хромато-масс-спектру выход пинана 47 % (хромато-масс-спектр). Масс-спектр, m/e (I_{отн} %): 138 (8 %, M⁺), 95 (88 %), 81 (100 %), 67 (47 %), 41 (34 %).

2,2,3-Триметилнорборнан. Из суспензии 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 прибавляют 25 г (0,184 моль) камфена и барботируют избыток водорода при температуре 50 °С в течение 6 часов. Согласно хромато-масс-спектру, получают 56 % 2,2,3-триметилнорборнана (остальное – непрореагировавший камфен). Масс-спектр, m/e (I_{отн} %): 138 (18, M⁺), 109 (67), 95 (100), 82 (30), 67 (47), 41 (53).

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»).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Augustine, R. L.* Catalytic Hydrogenation / R. L. Augustine. – New York: Marcel Dekker, 1965. – Chapt. 4.
2. *Rylander, P. N.* Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals / P. N. Rylander. – New York: Academic Press, 1967. – Chapt. 84.
3. *Мохов, В. М.* О восстановлении нитроароматических соединений гидразингидратом при катализе наночастицами металлов переменной валентности / 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. 69–72.
4. *Deghedri, L.* Nanosized bimetallic Ni-Sn and Ni-Zr catalysts prepared by SOMC/M route. Characterization and catalytic properties in styrene selective hydrogenation / L. Deghedri, J.-M. Basset, J.-P. Candy, J.-A. Dalmon, A.-C. Dubreuil, L. Fischer // Chemical Engineering Transactions. – 2009. – V. 17. – P. 31–36.
5. *Belykh, L. B.* 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. Shmidt // Inorganic Synthesis And Industrial Inorganic Chemistry. – 2010. – V. 83, №. 11. – P. 1778–1786.
6. *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.
7. *Alonso, F.* Highly selective hydrogenation of multiple carbon–carbon bonds promoted by nickel (0) nanoparticles / F. Alonso, I. Osantey, M. Yus // Tetrahedron. – 2007. – V. 63. – P. 93–102.
8. *Alonso, F.* The NiCl₂-Li-Arene (cat.) Combination as Reducing System, Part 9: Catalytic Hydrogenation of Organic Compounds using the NiCl₂-Li-(Naphthalene or Polymer-Supported Naphthalene) (cat.) Combination / F. Alonso, P. Candela, C. Gomez, M. Yus // Adv. Synth. Catal. – 2003. – V. 345, №. 1+2. – P. 275–279.
9. *Rangheard, C.* At the frontier between heterogeneous and homogeneous catalysis: hydrogenation of olefins and alkynes with soluble iron nanoparticles / C. Rangheard, C. de Julian Fernandez, Pim-Huat Phua, J. Hoorn, L. Lefort, J. G. de Vries // Dalton Trans. – 2010. – V. 39. – P. 8464–8471.
10. *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(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 38–43.
11. *Понов, 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.
12. *Polshettiwar, V.* Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol / V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma // Green Chem. – 2009. – № 11. – P. 127–131.

13. *Topchiev, A.V.* Synthesis of Alkylindanes / A.V. Topchiev, E.S. Pokrovskaya, T. G. Stepanyseva / Russ. Chem. Bull. – 1959. – Vol. 8, № 11. – P. 1887–1893.
14. *Schleyer, P.* Adamantane // P. Schleyer, M. M. Donaldson, R. D. Nicholas, C. Cupas // Organic Syntheses. – Vol. 5. – P. 16.
15. Alfa Aesar. Research Chemicals, Metals and Materials. – 2006–2007.

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, D. N. Nebykov, Chan Bui Fuk

**THE INVESTIGATION OF ALKENES HYDROGENATION ON NICKEL
NANOPARTICLES IN ISOPROPANOL BY HYDROGEN AT ATMOSPHERIC PRESSURE**

Volgograd State Technical University

Abstract. Found, that nickel nanoparticles, obtained by sodium borohydride reduction of anhydrous nickel chloride (II) in isopropanol are cheap, easy preparing catalyst, allowing hydrogenation of alkenes in mild conditions. A novel method for hydrogenation of unsaturated substances by hydrogen at atmospheric pressure and near room temperatures is discovered. As hydrogenated substances were used some linear alkenes, cyclohexene, styrene and norbornene derivatives, enamines, also pinenes and camphene. Selective hydrogenation of unsaturated carbon-carbon bonds without reduction of several functional groups was observed.

Keywords: metal nanoparticles, alkene hydrogenation, catalysis, unsaturated carbon-carbon bonds.

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

ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ КАТАЛИЗЕ КОЛЛОИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Обнаружено, что альдегиды и кетоны могут быть гидрированы в спирты водородом при атмосферном давлении при катализе наночастицами никеля. Найдено, что не изопропанол, использовавшийся в качестве растворителя, а именно водород является гидрирующим агентом в данном взаимодействии. Исследованная реакция может быть использована в органическом синтезе в качестве технологически доступного и дешевого способа гидрирования карбонильных групп.

Ключевые слова: наночастицы никеля, катализ, гидрирование, карбонильная группа, спирты.

Процессы гидрирования широко применяются в органическом синтезе и химической технологии. Восстановление (гидрирование) карбонильной группы является одним из широко используемых методов получения спиртов и других соединений, содержащих гидроксильную группу. Известен ряд методов лабораторного и промышленного восстановления карбонильной группы: использование комплексных гидридов металлов [1], водорода в присутствии катализаторов [2], перекрестное гидрирование низшими спиртами [3, 4]. Из них наиболее технологичны и промышленно применимы методы с использованием газообразного водорода, как наиболее дешевого и доступного для промышленного использования гидрирующего агента. Однако применение водорода требует присутствия катализаторов, процессы как правило протекают при повышенных давлениях водорода.

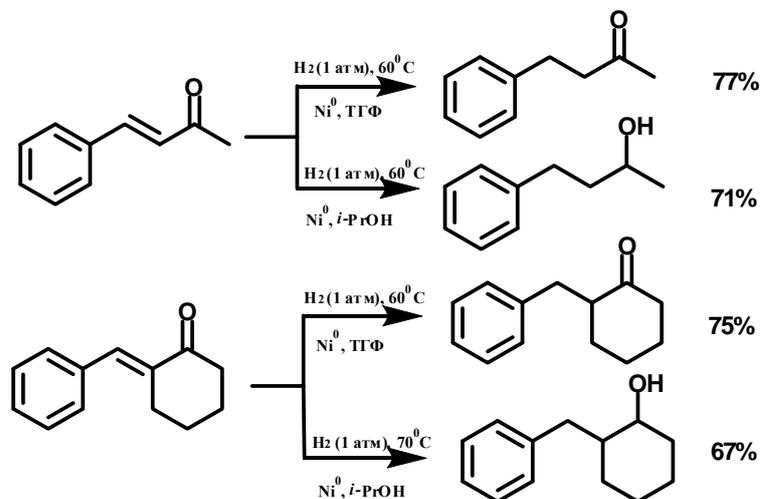
В ряде работ в качестве катализаторов гидрирования и алкилирования [5] были использо-

ваны наночастицы металлов переменной валентности в виде их коллоидных растворов. В частности, успешно гидрируются алкены различного строения [5–8], восстанавливается нитрогруппа у гомологов нитробензола [9]. При этом водород вступает в реакцию с алкенами при невысоких температурах и атмосферном давлении. Сведения об использовании наночастиц металлов для гидрирования связи C=O водородом в литературе отсутствуют. Таким образом, изучение вероятности гидрирования карбонильной группы с использованием высокодисперсных каталитических систем представляется актуальным.

Использование в качестве катализатора наночастиц никеля, полученных в растворе тетрагидрофурана по методу [7] оказалось малоприменимым для гидрирования карбонильной группы. С другой стороны, получение ультрадисперсного никеля по реакции восстановления хлорида никеля (II) боргидридом натрия в изо-

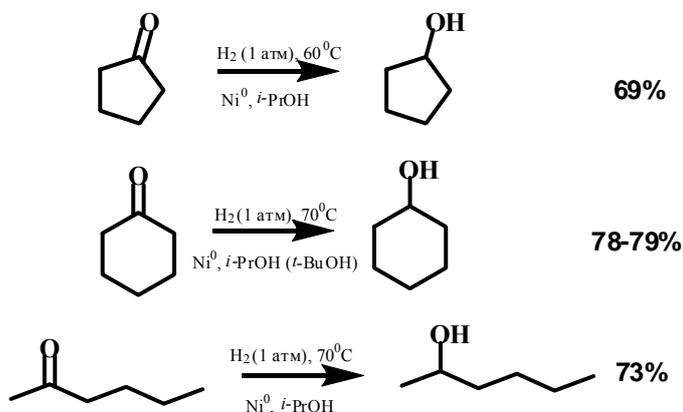
пропаноле привело к образованию спиртов при простом барботаже водорода через коллоидный раствор катализатора в изопропанол и гидрируемом кетоне за 6–8 часов при температуре

60–80 °С. Интересно различие хемоселективности применения указанных каталитических систем на примере бензальацетона и 2-бензальциклогексанола, показанное на схеме:



Различие в селективности катализатора, полученного различными путями, может быть применено для направленного гидрирования либо непредельной связи, либо как кратных связей С-С, так и карбонильной групп.

Найдено, что наночастицы никеля в изопропанол успешно катализируют гидрирование циклических и ациклических кетонов в соответствующие спирты.

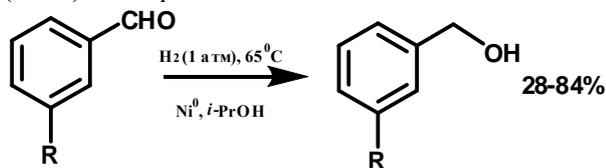


Известно, что наночастицы металлов катализируют реакцию перекрестного гидрирования [3] при использовании вторичных спиртов в качестве гидрирующего реагента. Необходимо было подтвердить, что в проведенных реакциях гидрирующим агентом является водород, а не изопропанол, используемый как растворитель. Для этого в качестве растворителя при гидрировании циклогексанола был взят трет-бутанол, не способный к дегидрированию с образованием кетона. Показано, что в аналогичных условиях и при использовании трет-бутанола циклогексанол образуется с близким выходом. Следовательно, гидрирование изопропанолом не носит определяющего характера

и гидрирующим агентом является именно водород. Кроме этого, в ходе реакции не обнаружено образования ацетона, получаемого при перекрестном гидрировании изопропанолом [3]. Найдено, что способность к гидрированию карбонильной группы несколько ниже, чем у связи С=С. Состав и строение полученных с выходами 67–79 % алканолов подтверждены методом спектроскопии ЯМР¹Н, свойства известных соединений соответствовали литературным данным.

Показано, что разработанная каталитическая система пригодна для гидрирования и ароматических альдегидов. Так, незамещенный бензальдегид в течение 6 часов при 65–70 °С образует бензиловый спирт с выходом около 80 %. С дру-

гой стороны, м-нитробензальдегид в указанных условиях образует 3-нитробензиловый спирт с невысоким выходом, что связано с его низкой (28 %) конверсией исходного альдегида.



9-Антраценкарбальдегид в реакцию не вступает, что, возможно, объясняется определенными стерическими препятствиями на стадии адсорбции на катализаторе.

Таким образом, разработан метод гидрирования карбонильных соединений в мягких условиях водородом при атмосферном давлении на доступном катализаторе, который может быть использован и в лабораторных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензилацетон. В плоскодонную колбу, снабженную барботером и обратным холодильником загружают суспензию 0,5 г (0,014 моль) алюмогидрида лития в 20 мл осушенного тетрагидрофурана, после чего постепенно присыпают 3,6 г (0,028 моль) безводного хлорида никеля (II), при этом наблюдают образование черного коллоидного раствора. После этого включают барботаж водорода и добавляют 22 г (0,151 моль) бензальацетона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 6 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 1 мл воды для ускорения коагуляции катализатора. Осевший осадок отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и отгоняют тетрагидрофуран. Остаток перегоняют, получают 13,2 г (0,116 моль, 77 %) бензилацетона, бесцв. жидкость, т.кип. 233–236 °С (лит. т.кип. 235–237 °С [8]). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,90 с (3H, CH₃); 2,53 т (2H, CH₂-C(O)); 2,70 т (2H, CH₂-Ar); 6,92–7,08 м (5H, C₆H₅).

4-Фенилбутанол-2. 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 14,6 г (0,1 моль) бензальацетона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 8 часов. По окончании реакции и аналогичного предыдущему примеру выделения получают 10,4 г (0,071 моль, 71 %) 4-фенилбутанол-2, бесцв. жидкость, т.кип. 155–157 °С/25 мм рт.ст. (лит. т.кип. 128–130 °С /12 мм рт.ст. [8]). Спектр

ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,09 т (3H, CH₃); 1,59 м (2H, CH₂-CO); 2,52 м (2H, CH₂-Ar); 3,62 м (1H, CH-O); 4,36 с (1H, OH); 6,91–7,12 м (5H, C₆H₅).

2-Бензилциклогексанон. Аналогично, из 0,5 г (0,014 моль) алюмогидрида лития в 20 мл осушенного тетрагидрофурана и 3,6 г (0,028 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор катализатора. После этого включают барботаж водорода и добавляют 20 г (0,11 моль) 2-бензальциклогексанона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 7 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 15,7 г (0,082 моль, 75 %) 2-Бензилциклогексанон, бесцв. жидкость, т.кип. 185–187 °С/20 мм рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,19–1,93 м (6H, 3 CH₂); 2,19 т (1H, CH); 2,10–2,50 м (4H, CH₂C(O), CH₂-Ar); 6,98–7,30 м (5H, C₆H₅).

2-Бензилциклогексанол. 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 18,6 г (0,1 моль) 2-бензальциклогексанона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 10 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 12,7 г (0,067 моль, 67 %) 4-фенилбутанол-2, бесцв. жидкость, т.кип. 195–198 °С/20 мм рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 0,93–1,57 м (8H, 4 CH₂); 2,19 т (1H, CH); 2,38–2,68 м (2H, CH₂-Ar); 3,15 кв (1H, CH-O); 4,32 уш. с (1H, OH); 6,99–7,08 м (5H, C₆H₅).

Циклопентанол. 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 15,8 г (0,2 моль) бензальацетона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 8 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 10,4 г (0,14 моль, 69 %) циклопентанола, бесцв. жидкость, т. кип. 140–142 °С, n_D²⁰ 1,4532 (лит. т. кип. 139–141 °С, n_D²⁰ 1,4530 [8]).

Циклогексанол (способ 1). Аналогично, из суспензии 0,58 г (0,016 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1 г (0,0077 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор наночастиц никеля. После этого включают барботаж водорода и добавляют 19,6 г (0,2 моль) циклогексанона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 8 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 15,8 г (0,158 моль, 79 %) циклогексананола, бесцв. жидкость, кристаллизуется ниже 25 °С, т.кип. 160–162 °С (лит. т. кип. 160–161 °С, т.пл. 23–24 °С [8]).

Циклогексанол (способ 2). Из суспензии 0,4 г (0,011 моль) боргидрида натрия в 15 мл трет-бутанола и 0,65 г (0,005 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор катализатора. После этого включают барботажи водорода и добавляют 14,7 г (0,15 моль) циклогексанона. Реакцию проводят при 60 °С в течение 9 часов. После выделения получают 11,7 г (0,117 моль, 78 %) циклогексанола, бесцв. жидкость, кристаллизуется ниже 25 °С, т.кип. 159–161 °С.

Гексанол-2. Аналогично, из суспензии 0,72 г (0,02 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 1,3 г (0,01 моль) безводного хлорида никеля (II) получают раствор наночастиц никеля. После этого включают барботажи водорода и добавляют 20 г (0,2 моль) метилбутилкетона. Реакцию проводят при 55 °С в течение 8 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 14,9 г (0,146 моль, 73 %) циклогексанола, бесцв. жидкость, т.кип. 138–140 °С, n_D^{20} 1,4136 (лит. т.к. 137–139 °С, n_D^{20} 1,4140 [8]).

Бензиловый спирт. 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 барботажи водорода и добавляют 10,6 г (0,1 моль) бензальдегида. Реакцию проводят при 60 °С в течение 6 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 9,1 г (0,084 моль, 84 %) бензинового спирта, бесцв. жидкость, т.кип. 204–206 °С, n_D^{20} 1,5396 (лит. т.кип. 205 °С, n_D^{20} 1,5400 [8]).

3-Нитробензиловый спирт. Аналогично, из 0,4 г (0,011 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 0,65 г (0,005 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор катализатора. После этого включают барботажи водорода и добавляют 8 г (0,053 моль) 3-нитробензальдегида. Реакцию проводят при 60 °С в течение 8 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают нитробензиловый спирт, содержание по хромато-масс-

спектру 28 %. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$ %): 154 (4 %), 153 (38 %), 136 (40 %), 107 (35 %), 89 (64 %), 77 (100), 51 (53).

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. – Vol. 5. – P. 25–38.
3. Alonso, F. Nickel Nanoparticles in Hydrogen Transfer Reactions / F. Alonso, P. Riente, M. Yus // Acc. Chem. Res. – 2011. – Vol. 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. 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(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 32–36.
6. 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. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 39–43.
7. 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(92) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 38–43.
8. 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.
9. Мохов, В. М. О восстановлении нитроароматических соединений гидразингидратом при катализе наночастицами металлов переменной валентности / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 69–72.
10. Alfa Aesar. Research Chemicals, Metals and Materials. – 2006–2007.

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

HYDROGENATION OF CARBONYL-CONTAINING SUBSTANCES, CATALYZED BY COLLOIDAL NICKEL PARTICLES BY HYDROGEN AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Volgograd State Technical University

Abstract. Discovered, that aldehydes and ketones can be hydrogenated into alcohols by hydrogen at atmospheric pressure and catalysis by nickel nanoparticles. Found, that not isopropanol, used as solvent, but hydrogen is a hydrogenating agent in this reaction. The reaction investigated may be used as a technologically simple and cheap method for carbonyl group hydrogenation in organic syntheses.

Keywords: nickel nanoparticles, catalysis, hydrogenation, carbonyl group, alcohols.

УДК 547.412.407

Ю. В. Попов, К. Ф. Красильникова, В. П. Юрин, Ю. Л. Зотов, И. Д. Перов
ВЫДЕЛЕНИЕ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА ИЗ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ
ПОСЛЕ РЕКТИФИКАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Предложено выделение 1,2-дихлорэтана из кубовых остатков ректификации винилхлорида в присутствии трет-бутилпирокатехина, что позволяет существенно снизить количество жидких хлорорганических отходов, вернуть продукт в рецикл. Это существенно оптимизирует технологические, экономические и экологические параметры процесса.

Ключевые слова: 1,2-дихлорэтан, винилхлорид, трет-бутилпирокатехин, ректификация, хлорорганические отходы.

В производстве промышленных хлорорганических продуктов утилизация отходов является актуальной проблемой [1, 2]. В производстве винилхлорида из этилена в качестве промежуточного продукта получают 1,2-дихлорэтан (1,2-ДХЭ), который превращают в винилхлорид термическим или термокаталитическим крекингом. В результате образуются винилхлорид и тяжелые остатки, представляющие собой смесь хлорированных углеводородов, не находящихся целевого применения и являющихся отходом производства. Основным компонентом этого отхода, наряду с тяжелыми хлорированными, в том числе и непредельными соединениями, является непрореагировавший 1,2-ДХЭ, извлечение которого для повторного использования приведет к повышению технологических, экономических и экологических показателей производства винилхлорида в целом.

Описанный в литературе метод выделения 1,2-ДХЭ из смесей хлорированных углеводородов экстрактивной дистилляцией в присутствии одного или более органических соединений [3] использует систему из трех колонн ректификации, одна из которых работает под вакуумом, а также основан на применении дефицитных и дорогостоящих экстрагентов, которые перед вторичным использованием необходимо тщательно очищать. Кроме того, возможно коксообразование в первых двух колоннах.

Среди других методов для выделения 1,2-ДХЭ из смесей с хлоруглеводородами, предложено частичное или полное гидрирование примесей при повышенном давлении в присутствии палладиевого катализатора [4] при температуре до 250 °С. Предложена очистка и выделение 1,2-ДХЭ на двух колоннах [5], из которых вторая работает под разрежением от 5 до 40 кПа, что усложняет аппаратное оформление и эксплуатацию процесса. Известен процесс отгона 1,2-ДХЭ в присутствии добавок, например, сульфомассы и нафталина [6], или жидких хлорпарафинов с плотностью 0,98–1,02 г/см³ [7]. Эти способы характеризуются высокой коррозионной активностью среды, значительным количеством применяемых добавок.

В описанных процессах образуются трудно утилизируемые отходы, процессы имеют сложное аппаратное оформление и повышенное коксообразование. Причиной коксообразования является присутствие в кубовых остатках непредельных соединений, в том числе тяжелых хлорсодержащих олефинов.

Для решения поставленной задачи и устранения недостатков известных методов авторами разработан более технологичный и экономичный способ выделения 1,2-ДХЭ из кубовых остатков ректификации в производстве винилхлорида с пониженным коксообразованием.

Выделение 1,2-ДХЭ из кубовых остатков ректификации винилхлорида, производимого термическим крекингом 1,2-ДХЭ, ведут путем дистилляции в присутствии добавки 1 %-ного раствора трет-бутилпирокатехина (ТБК) в 1,2-ДХЭ в количестве 2–4 % от массы кубовых остатков [8]. Присутствие трет-бутилпирокатехина ингибирует процессы полимеризации и уплотнения, приводящие к образованию кокса в процессе отгона 1,2-ДХЭ.

Кубовые остатки производства винилхлорида из 1,2-ДХЭ представляют собой жидкий хлорорганический отход, получаемый после выделения винилхлорида из продуктов термического крекинга 1,2-ДХЭ. Усредненный состав кубовых остатков приведен в табл. 1.

Как следует из таблицы, основным компонентом кубовых остатков является 1,2-ДХЭ, выделение и возврат которого в рецикл повышает технологические и экономические показатели производства винилхлорида.

Таблица 1

Состав кубовых остатков

Компонент	Массовая доля, %
1,2-дихлорэтан	90,0–92,0
1,1,2-трихлорэтан	0,05–0,07
1,2-дихлорпропан	0,01–0,02
Высококипящие, в том числе непредельные, хлорорганические соединения	Остальное

Трет-бутилпирокатехин (ТБК), ($C_{10}H_{14}O_2$) – твердое вещество с фенольным запахом, растворимое в жидких органических средах, является ингибитором нежелательной полимеризации. Это уменьшает коксообразование и создает лучшие условия для удаления 1,2-ДХЭ. Варианты экспериментов и полученные результаты приведены в табл. 2.

Как следует из данных, приведенных в таб-

лице, выделение 1,2-ДХЭ из кубовых остатков в присутствии ТБК более технологично и экономически выгодно, по сравнению с известными методами, например, с использованием других известных добавок, так как предполагает использование минимальных количеств добавки при значительно больших выходах выделяемого целевого продукта.

Таблица 2

Результаты опытов по выделению 1,2-ДХЭ из кубовых остатков ректификации винилхлорида

Наименование	№ образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Кубовые остатки, г	100	100	100	100	100	100	100	100
1 % р-р ТБК в 1,2-ДХЭ, г	–	–	3	4	5	–	–	–
ХП-30, г	–	–	–	–	–	–	1	3
Сульфомасса, г	2	4	–	–	–	–	–	–
Нафталин, г	1	2	–	–	–	–	–	–
Отгон, % масс.	89,0	90,6	93,2	94,0	92,1	85,3	88,0	86,9
Кокс, смолы, % масс.	11,0	9,4	6,8	6,0	8,9	14,7	12,0	13,1

Кроме того, снижение выходов кокса и смол, являющихся трудноутилизуемыми хлорорганическими отходами, придает данному методу экологическую направленность.

Этот метод может быть использован как на действующих предприятиях для оптимизации технологических, экономических и экологических показателей производства винилхлорида, так и на вновь проектируемых и строящихся предприятиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились на лабораторной установке, состоящей из перегонной колбы, прямого холодильника и приемной емкости. Обогрев проводился лабораторным колбонагревателем. В перегонную колбу загружались кубовые остатки и ТБК в количествах, приведенных в табл. 2. Для удобства дозирования ТБК вводили в виде 1 %-ного раствора в 1,2-ДХЭ. Включался обогрев и реакционная масса отгонялась до сухого остатка, представляющего собой кокс и неперегоняемые смолы. После охлаждения отгон и остаток взвешивались. По аналогичной методике проведены опыты с известными добавками. Результаты опытов иллюстрируются данными, приведенными в табл. 2.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ускач Я. Л. Совершенствование технологии получения хлористого бензила / Я. Л. Ускач, С. Б. Зотов, Ю. В. Попов, Е. В. Варшавер, Л. Н. Занавескин // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 68–70.
2. Ускач Я. Л. Совершенствование технологии получения трихлорэтилена / Я. Л. Ускач, С. Б. Зотов, Ю. В. Попов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 93–97.
3. Пат. 4121978 США, МПК C07C 17/386. Method of separating chlorinated aliphatic hydrocarbons from mixtures/ Jacques Becuwe [at al.]. – Заявлено 20.10.1976; опубликовано 20.10.1978.
4. Пат. 4145367 США, МПК C07C 17/25. Process for purifying 1,2-dichloroethane/ Theodore S. Boozalis [at al.]. – Заявлено 06.02.1975; опубликовано 20.03.1979.
5. Пат. 4747914 США, МПК C07C 17/38. Process for the purification of 1,2-dichloroethane / Peter Schwarzmaier [at al.]. – Заявлено 27.05.1986; опубликовано 31.05.1988.
6. Пат. 2009115 Российская Федерация, МПК C07C 17/38. Способ выделения 1,2-дихлорэтана/ Юрин В. П. [и др.]. – Заявлено 19.06.1991; опубликовано 15.03.1994.
7. Пат. 2243203 Российская Федерация, МПК C07C 19/045. Способ выделения 1,2-дихлорэтана/ Белай А. В. [и др.]. – Заявлено 04.06.2003; опубликовано 27.12.2004.
8. Пат. 2448941 Российская Федерация, МПК C07C 19/045. Способ выделения 1,2-дихлорэтана/ Попов Ю. В. [и др.]. – Заявлено 30.11.2010; опубликовано 27.04.2012.

Y.V.Popov, K.F.Krasnikova, Y.L.Zotov, V.P.Yurin, I.D.Perov
**ALLOCATION OF 1,2-DICHLORETHANE FROM THE VAT RESIDUE
 OF DISTILLATION OF VINYLCHLORIDE**
Volgograd State Technical University

Abstract. This method of allocation of 1,2-dichloroethane from the vat residue of rectification of vinyl chloride in the presence of t-butylpirocatechol allows to return the product to recycling, and to reduce the amount of organochlorine waste significantly. This method significantly optimizes technological, economic and ecological process parameter.

Keywords: 1,2-dichloroethane, vinyl chloride, t-butylpirocatechol, distillation, organochlorine waste.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 678.675'126.002.68

*Н. А. Рахимова, Е. Д. Молдавская, А. И. Рахимов, В. С. Авилова***МОДИФИКАЦИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКАПРОАМИДА*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: organic@vstu.ru

Проведен полифторалкоголиз олигомеров аминокaproновой кислоты, полученных из отходов производства поликапроамида. Изучены свойства полученных модифицированных олигомеров. Проведена модификация олигомерных отходов полифторалкилхлорсульфитом.

Ключевые слова: олигокапроамид, отход, поликапроамид, полифторалкоголиз, полифторированный спирт.

Переработка и утилизация отходов промышленного производства – одно из основных направлений деятельности современных экологов. Загрязнения воды, почвы и атмосферы продуктами хозяйственной деятельности человека приводит к ухудшению общей экологической обстановки в мире и может стать причиной экологического кризиса. В связи с этим своевременное решение проблемы утилизации промышленных отходов на сегодняшний день – одна из приоритетных задач современного общества.

Значительное место среди твердых полимерных отходов занимает поликапроамид, который образуется при производстве и переработке волокон в изделия. Количество отходов, образующихся при производстве и переработке ПКА-волокна достигает 15 % (из них при производстве – 11–13 %) [1]. Производство поликапроамида сопровождается выделением олигомерных отходов, представляющих собой смесь олигомеров ϵ -аминокaproновой кислоты. По данным компании А. Г. Циммер, в ходе полимеризации только 90 % капролактама превращается в поликапроамид [2] из-за образования значительного количества отходов. Так, например, только на предприятии ОАО «Сибур Волжский» количество олигомерных отходов достигало 20 тонн ежемесячно [3], а на Новокуйбышевском ОАО «Азот» отходы значительно превышают это количество [4].

Олигомеры аминокaproновой кислоты обладают рядом ценных свойств, таких как маслостойкость, гидрофобность, высокие адгезионные свойства [5]. Кроме того, олигокапроамиды обладают способностью образовывать комплексные соединения с различными веществами и вступать в реакцию сополимеризации с другими лактамами, что дает возможность создавать новые соединения на основе олигокапроамида, обладающие различными полезными свойствами. Так, например, введение полифторалкильных групп увеличивает гидрофобность олигомерных покрытий [6].

Возможность модификации олигокапроамида полифторированными спиртами обусловлена тем, что спирты имеют в своей структуре протонодонорные HCF_2 - и HO -группы, вступающие в ассоциативные взаимодействия с протоноакцепторными амидными группами в олигомере [7].

Основными направлениями переработки и использования отходов ПКА можно назвать измельчение, термоформование из расплава, деполимеризацию, переосаждение из раствора, различные методы модификации и обработку текстильных материалов. Возможность, целесообразность и эффективность применения тех или иных отходов обусловлены в первую очередь их физико-химическими свойствами [1].

Из существующих способов переработки олигомерных отходов особого внимания заслуживает их химическая модификация с целью получения материалов с новыми свойствами.

Примером высокоэффективного использования отходов ПКА является создание на их

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0798).

основе материала АТМ-2 – конструкционного антифрикционного материала на основе капроновой смолы, обладающего высокими прочностью, износостойкостью [1].

Олигомерные отходы производства поликапроамида, образующиеся на предприятии ОАО «Сибур-Волжский», были разделены на три фракции, отличающиеся температурой плавления,

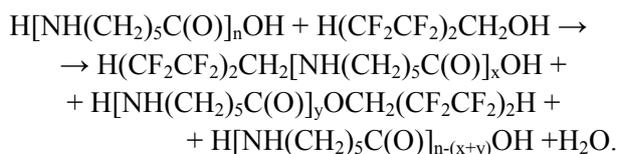
молекулярной массой, содержанием азота и отношением к органическим растворителям (табл. 1). В ИК-спектре олигомеров присутствуют следующие полосы поглощения, ν , см^{-1} : 3312 с (ν_{NH} в замещенных амидах), 3116 ср (ν_{NH_2}), 2920 о.с.ш. (ν_{CH_2}), 1600 с (амид II), 1674 с (амид I), 1494 с, 1300 ср. (амид III), 1212 ср. (амид III).

Таблица 1

Характеристика олигомеров $\text{H}[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})]_n\text{OH}$, выделенных из отходов производства поликапроамида

Отношение к различным растворителям	Температура плавления, °С	Средняя молекулярная масса	Содержание азота, % вес
Плохо растворим в изопропиловом спирте	195–196	12000	15,10–15,30
Растворим в горячей воде (выпадает в осадок при охлаждении)	220–225	20000	15,06–15,32
Нерастворим в горячей воде	230–235	30000	17,30–17,83

Авторами была проведена модификация 1,1,5-тригидроперфторпентанолом олигомерной фракции с молекулярной массой 20000, содержание которой в отходах составляет около 50 %. Можно предположить, что реакция этого спирта с олиго-ε-капроамидом протекает по схеме алкоголиза и гидролиза:



На это указывает выделение воды (температура 140–150 °С), участвующей в процессе гидролиза. Выделено три фракции с различным содержанием фтора. Наибольшее содержание фтора имеют олигомеры 1 и 2, для которых со-

держание фтора составляет 6,35–6,5 % (табл. 2) при достаточно высоком содержании азота (олигомер 2).

Наиболее важным свойством водорастворимых полифторсодержащих олигомеров и полимеров является снижение вязкости водных растворов при незначительной концентрации [8, 9]. Поэтому была определена растворимость исходного олигокапроамида и полифторированных олигомеров в дистиллированной воде при комнатной температуре, а также вязкость полученных растворов. Значения времени истечения растворов олигокапроамида через трехрожковый капиллярный стеклянный вискозиметр ВПЖ-1 диаметром 1,52 мм при температуре 30 °С и значения относительной вязкости приведены в табл. 3.

Таблица 2

Элементный состав фракций модифицированного олигокапроамида

Олигомер	Растворимость в ПФС2	Содержание азота, % вес	Содержание фтора, % вес
Олигомер 1	Нерастворимый в ПФС2	7,58–7,61	6,5
Олигомер 2	Плохо растворимый в ПФС2	9,40–9,78	6,35
Олигомер 3	Хорошо растворимый в ПФС2	6,39–6,72	1,79

Таблица 3

Время истечения и относительная вязкость растворов олигомеров

Олигомер	Концентрация, г/л	Время истечения, τ, с	Относительная вязкость $\eta_{\text{отн}} = \tau/\tau_0$
Исходный олигокапроамид	0,0174	4,29	1,185
Фторированный олигокапроамид 1 – нерастворимый в ПФС2	0,0235	4,16	1,149
Фторированный олигокапроамид 2 – плохо растворимый в ПФС2	0,0091	3,85	1,064
Фторированный олигокапроамид 3 – хорошо растворимый в ПФС2	0,0053	4,01	1,108
Дистиллированная вода	–	3,62	–

Как видно из таблицы, введение октафторпентильной группы в олиго-ε-капроамид снижает вязкость его водного раствора: олиго-ε-капроамид 1 с содержанием фтора 6,5 % и азота 7,58–7,62 % при концентрации 0,0235 г/л имеет относительную вязкость водного раствора ниже, чем вязкость водного раствора неполифторалкилированного олигомера со значительно меньшей концентрацией (в 1,5 раза). Полученный результат согласуется с данными по снижению вязкости водных растворов полифторалкилированного сополимера акриламида с акрилатом натрия. Это объясняется влиянием полифторалкильной группы на кластерную структуру водного раствора [8, 9].

Таким образом, полифторалкилированные олиго-ε-капроамиды могут использоваться для снижения вязкости водных растворов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Клинов, А. С.* Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: учебное пособие / А. С. Клинов, П. С. Беляев, М. В. Соколов. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 80 с.
2. *Раймер, Д.* Последние достижения в производстве высококачественных нитей из полиамида 6 / Д. Раймер // Химические волокна. – 2005. – № 4. – С. 34.
3. *Фисечко, Р. В.* Модификация литьевых композиций на основе олигомерных каучуков отходами производства поликапроамида / Р. В. Фисечко, Н. А. Медведев, Н. А. Сторожакова, А. И. Рахимов // Известия ВолгГТУ : межвуз.
- сб. науч. ст. № 1(10) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 78.
4. *Рахимова, Н. А.* Модификация поверхности стали отходами производства поликапроамида / Н. А. Рахимова [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 86.
5. *Сторожакова, Н. А.* Полифторалкилирование олигомеров Е-аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 1). – С. 117–120.
6. *Сторожакова, Н. А.* Модификация полифторированными спиртами – теломерами поли-ε-капроамида и его свойства: автореф. дис. ... канд. хим. наук 02.00.03 / Н. А. Сторожакова. – Защищена 2.10.1998 г. – Волгоград, 1998. – 23 с.
7. *Рахимов, А. И.* Ассоциация полифторированных спиртов с амидами карбоновых кислот / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 1). – С. 39–41.
8. *Рахимов, А. И.* Полифторированный сополимер акриламида с акрилатом натрия. Получение и свойства / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 103–107.
9. *Рахимов, А. И.* Влияние полифторалкильных групп в сополимере акриламид-акрилат натрия на свойства его низкоконцентрированных водных растворов / А. И. Рахимов, Д. А. Вершинин, А. В. Мирошниченко, О. С. Рахимова // Фторные заметки (Fluorine notes). – 2011. – № 4.

N. A. Rakhimova, E. D. Moldavskaya, A. I. Rakhimov, V. S. Avilova

EXTRACTION, IDENTIFICATION AND POLYFLUOROALKOHOLIZATION OF OLYGOMERS FROM WASTE OF POLYCAPROAMIDE MANUFACTURE

Volgograd State Technical University

Abstract. Polyfluoroalkoholization of oligocaproamides which was made from polycaproamide wastes was carried out. The properties of these modified oligomers was studied. The modification of oligomer wastes by polyfluoroalkylchlorinosulfite was carried out.

Keywords: oligocaproamide, waste, polycaproamid, polyfluoroalkoholization, polyfluoroalkohol.

УДК 620.22; 691

А. И. Рахимов, А. Ю. Марышев, Н. А. Рахимова, М. А. Марышева, Д. В. Азаров

СТРОИТЕЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Волгоградский государственный технический университет

E- mail: organic@vstu.ru

В работе показано, что введение в строительные композиционные материалы окисленного изотактического полипропилена, содержащего полярные функциональные группы, в качестве модификатора приводит к улучшению структуры и физико-механических показателей материалов.

Ключевые слова: изотактический полипропилен, строительные материалы, окисление, функционализированный полипропилен.

С каждым годом на рынке строительных материалов появляются все новые и новые виды изделий либо усовершенствованные ранее известные. Материалы становятся прочнее, лег-

че, долговечнее, однако стоимость таких изделий непомерно растет ввиду применения дорогостоящих технологий и модификаторов. Зачастую при улучшении одного или нескольких показателей материала снижаются другие.

Наиболее существенными недостатками строительных материалов являются низкие прочность, стойкость к растрескиванию, а также высокая хрупкость, то есть низкая долговечность материала. Для улучшения этих показателей все чаще стали применять полимеры в качестве модификаторов строительных материалов и изделий. В первую очередь это относится к асфальтобетонным покрытиям, кровельным материалам [1], антикоррозионным составам [2], герметикам [3] и т. д.

В качестве полимерных модификаторов могут быть использованы не только дорогостоящие полимеры, но и их модифицированные отходы. Модификатором могут выступать окисленные отходы полипропилена. Они содержат преимущественно изотактическую фракцию, свойства которой (высокие температура плавления и вязкость, отсутствие полярных функциональных групп) не позволяют использовать их в качестве добавки к строительным материалам напрямую, без модификации. Согласно данным ИАЦ «Кортес» [4], внутреннее потребление полипропилена в России в период с 2006 по 2010 годы выросло на 66 % и составило 744,2 тыс. тонн. Потребление отечественного полипропилена за рассматриваемый период увеличилось в 2,1 раза. По данным этого же ресурса, мощность производства полипропилена в России к 2015 году может превысить 2 млн.т/год, что в 3,2 раза больше по сравнению с 2010 годом. Соответственно вырастет и количество отходов его производства.

Целью данного исследования является изучение влияния окисленных отходов изотактического полипропилена на структуру и свойства строительных материалов.

Ранее [5, 6] авторами была описана технология и рассмотрены особенности окисления отходов изотактического полипропилена кислородом воздуха в среде ароматического углеводорода до функционализированного полимера с пониженной молекулярной массой, содержащего гидроксильные и карбонильные группы. Такой окисленный изотактический полипропилен (ОИПП) был введен в состав композиции для покрытия спортивных сооружений [7], содержащей бутадиен-стирольный

каучук, низкомолекулярный спирт и катализатор уретанообразования, что привело к улучшению физико-механических показателей материала [7]. Данные улучшения объясняются структурными изменениями композиции с введением в ее состав ОИПП. Такая композиция наряду с хорошими упруго-эластичными свойствами, присущими каучуковым покрытиям, сочетает в себе высокие прочностные характеристики полипропилена [7]. Кроме того, функциональные группы в структуре ОИПП прекрасно связывают между собой другие ингредиенты композиции, делая структуру материала более однородной. На рис. 1 представлена микрофотография, полученная методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В отсутствие добавки ОИПП в композиции имеются неоднородности. Введение добавки ОИПП в композицию способствует упорядочению и связыванию ингредиентов материала и получению однородного состава без пустот и прочих дефектов (рис. 2).

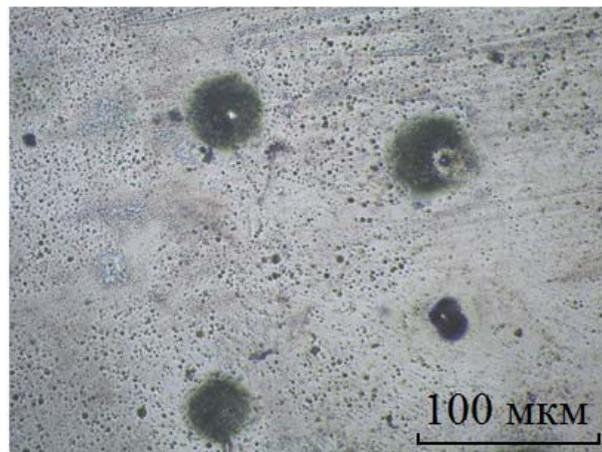


Рис. 1. СЭМ-микрофотография покрытия без добавки ОИПП

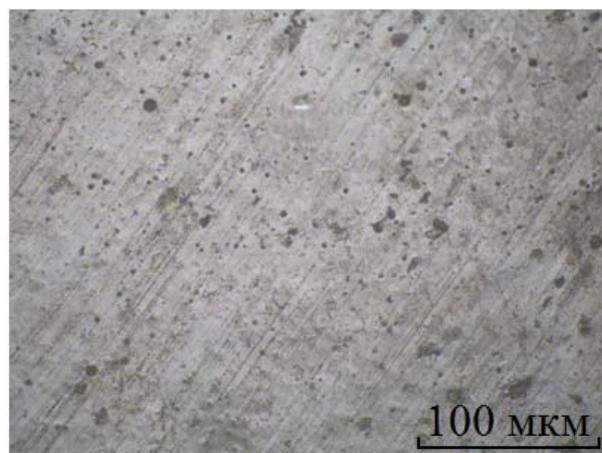


Рис. 2. СЭМ-микрофотография покрытия с добавкой ОИПП

Кроме композиции для спортивных покрытий ОИПП, содержащий *o*-ксилол в количестве 0,5–1% массовых, вводили в состав битумно-полимерного вяжущего БПВ 60/90 в качестве модификатора. Соотношение компонентов вяжущего представлено в табл. 1.

Композицию получали следующим образом: БПВ нарезали кусочками и размягчали при 60 °С и вводили рыхлый ОИПП и нагревали полученную суспензию до 110 °С в течение часа до получения раствора. Полученный образец отверждался при комнатной температуре в течение 5 дней и подвергался испытаниям, согла-

сно требованиям ГОСТ Р 52056-2003. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 1

Состав полимерного компонента

№/ обр.	Состав, мас.%
	Модификатор ОИПП
1	3
2	5
3	10
4	15

Таблица 2

Характеристики образцов битумно-полимерного вяжущего

Показатели	Образцы вяжущего				Требования ГОСТ Р 52056-2003 ПБВ60/90
	1	2	3	4	
Глубина проникания иглы, 0,1 мм					
при 25°С	67	72	75	75	60
при 0°С	40	41	47	45	32
Температура размягчения, °С	55	57	55	60	54
Температура хрупкости по Фраасу, °С	-21	-26	-27	-33	- 20
Растяжимость, см					
при 25°С	25	33	70	68	25
при 0°С	12	15	19	16	11
Эластичность, см					
при 25°С	84	87	93	87	80
при 0°С	70	72	89	84	70
Когезия, кг/см ²	9	10	14	13	–
Интервал пластичности, °С	72	75	87	85	–

Из анализа данных этой таблицы следует, что введение в битумно-полимерную композицию ОИПП до 10 % массовых улучшает физико-механические свойства композиции в сравнении с БПВ 60/90 по ГОСТ Р 52056-2003. Дальнейшее увеличение концентрации модификатора в БПВ не приводит к улучшению свойств.

Таким образом, использование в качестве модификатора окисленных отходов ИПП в строительных материалах приводит к улучшению структуры получаемых материалов и композиций и физико-механических показателей изделий без существенного увеличения затрат на производство [8, 9].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Патент РФ 2181733 МПК С08L95/00,С08L23/20. Битумно-полимерное вяжущее / Нехорошев В. П. и др. – Оpubл. 2704.2000.

2. Патент РФ 2184754 МПК С09D191/00,С09D5/08, С09D123/30. Антикоррозийная композиция / Нехорошев В. П. и др. – Оpubл. 10.07.2002.

3. Патент РФ 2309969 МПК С09К3/10,С08J3/20, С08L23/22, С08L23/16. Термопластичный герметизирующий материал и способ его получения / Нехорошев В. П. и др. – Оpubл. 10.11.2007.

4. Электронный ресурс: <http://www.rupec.ru/upload/iblock/7fa/fvektj-op-jqfae.pdf>

5. 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.

6. Рахимов, А. И. Особенности жидкофазного окисления *o*-, *n*- ксилолов в присутствии соединений с реакционноспособными СН- группами / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 57–59.

7. Рахимов, А. И. Особенности формирования композиционных материалов на основе окисленного полипро-

пилена 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.

8. *Рахимов, А. И.* Сополимеры стирола с дициклопентадиеном и гидроксилсодержащим низкомолекулярным бутадиеновым каучуком. Синтез и свойства / 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. 95–97.

9. *Рахимов, А. И.* Композиции на основе арилированного гидроксилсодержащего бутадиен-изопренового олигомера ПДИ-1К / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 117–120.

A. I. Rakhimov, A. J. Maryshev, N. A. Rakhimova, M. A. Marysheva, D. V. Azarov

BUILDING COVERAGE BASED ON WASTE POLYPROPYLENE

Volgograd State Technical University

E- mail: organic@vstu.ru

Abstract. It is shown that the introduction of composite materials in the construction of the oxidized isotactic polypropylene containing a polar functional group, as a modifier leads to improving the structure and physical and mechanical properties of materials.

Keywords: isotactic polypropylene, building materials, the oxidation of functionalized polypropylene.

А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, В. П. Медведев, Д. В. Азаров

**СТРОИТЕЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ
БУТАДИЕН-ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА СО СТИРОЛОМ
И ОТХОДАМИ ОЛИВКОВОГО МАСЛА**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Показана возможность получения строительных покрытий на основе сополимеров каучука ПДИ-1К со стиролом и эфирами линолевой и линоленовой кислот, содержащихся в отходах производства оливкового масла, отличающихся высокими физико-механическими показателями, таких как прочность на разрыв и относительное удлинение.

Ключевые слова: каучук ПДИ-1К, стирол, ИК-спектр, отходы оливкового масла, эфиры линолевой и линоленовой кислот, пластификатор, композиция для покрытия.

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 отмывки, 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 была показана возможность получения композиционных материалов на основе сополимеров бутадиен-изопреновых (бутадиеновых) каучуков со стиролом и дициклопентадиеном в среде передатчика цепи – толуола в присутствии оксипероксида. Оксиперок-

сид (α, α' -диоксибензилпероксид) был использован как инициатор сополимеризации непредельных соединений, содержащихся в жидких продуктах пиролиза прямогонных бензинов с пределами выкипания 130–190 °С [1]. Также показана возможность сополимеризации каучука с индивидуальными мономерами (стирол, дициклопентадиен) в присутствии перекисных инициаторов [2–4]. Однако существенным минусом проведения сополимеризации в толуоле является необходимость выделения сополимера из раствора. Выделение проводили вакуумной перегонкой, что усложняет и повышает стоимость конечного продукта. Поэтому был предложен вариант проведения сополимеризации в среде пластификатора. Пластификатор является неотъемлемой частью композиций для покрытий на стадии промышленной переработки.

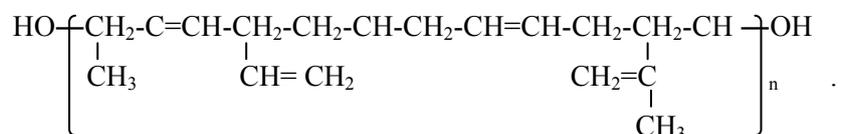
В качестве пластификатора были использованы масло-мягчитель «нетоксол» [5], хлорпарафин марки ХП-470 [6] и дибутилфталат [7].

В настоящей статье рассмотрена возможность использования в качестве пластификатора отходов оливкового масла, которые накапливаются в больших количествах во многих европейских странах и образуются при транспортировке и хранении оливкового масла в Российской Федерации. Поэтому возникла необходимость в их переработке. В настоящее время в основном производится захоронение этих отходов, и лишь малая часть перерабатывается в биомассу, которая используется как топливо [8].

Отходы производства оливкового масла

представляют собой водную эмульсию с высоким содержанием эфиров полиненасыщенных карбоновых кислот, таких как линолевая $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOR})$ и линоленовая $(\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_7\text{COOR})$. На следующем этапе при получении композиций для покрытий к сополимеру (после удаления воды) добавляли полиизоцианат (в соотношении $\text{NCO}:\text{OH} = 1:1$), низкомолекулярный спирт (глицерин) и катализатор уретанообразования (дибутилдилауринат олова).

В исходном бутадиен-изопреновом каучуке ПДИ-1К основным компонентом, участвующим в процессах сополимеризации, является полибутадиеновые фрагменты (80 %) следующей структуры:



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 $\text{CH}_2=\text{CH}$ фрагменте [9, 10]. Кроме того, в ИК-спектре присутствует широкая сильная полоса поглощения валентных колебаний НО-группы (3328 см^{-1}).

В качестве контролируемых полос поглощения в процессе сополимеризации бутадиен-изопренового олигомера были выбраны полосы поглощения, ответственные за валентные колебания СН-группы в $\text{CH}_2=\text{CH}$ фрагменте (3100 см^{-1}) и 1,2-конфигурации, которая обладает большей реакционной способностью в связи с пространственной доступностью CH_2 -группы двойной связи к атаке свободными радикалами, участвующими в процессе прививки [11, 12].

Сополимеризацию проводили при различных соотношениях каучук – стирол в течение 2 часов при $120 \text{ }^\circ\text{C}$, иницируя процесс перекисью дитретбутила. В результате сополимеризации происходит самопроизвольное отделение образующегося сополимера от водной фазы.

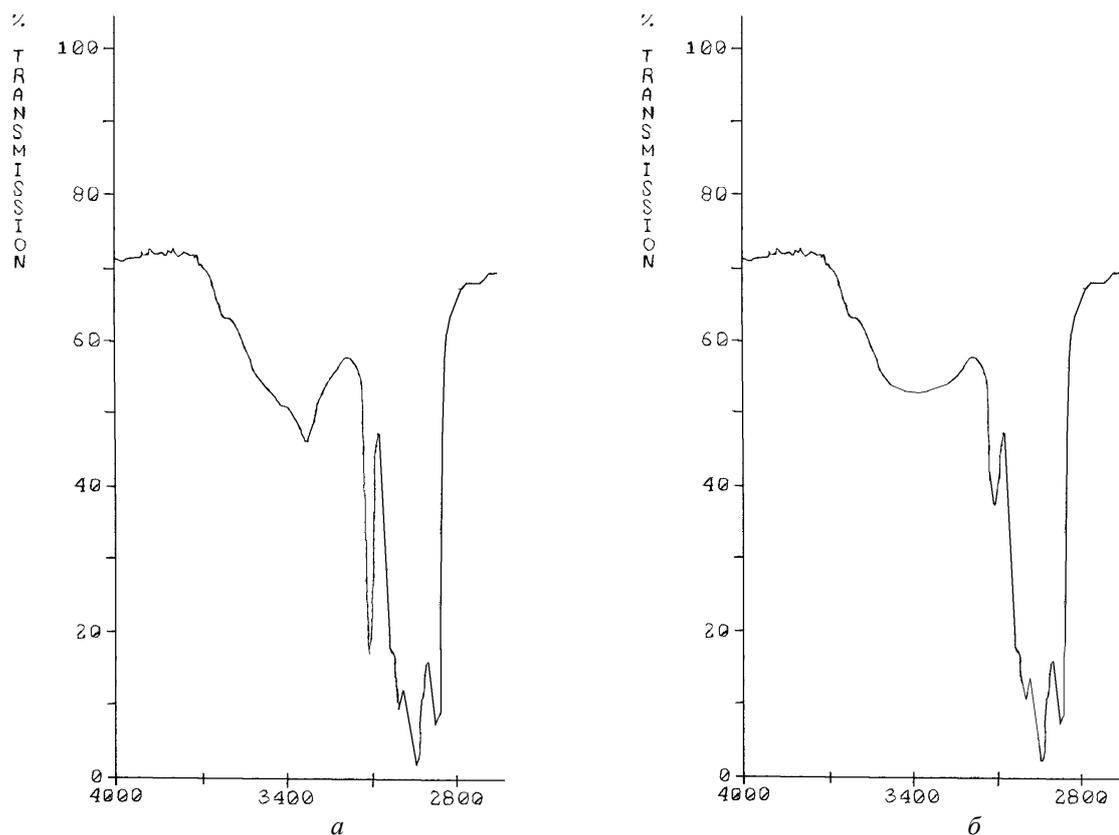
В структуре сополимеров бутадиен-изопренового каучука со стиролом в среде отходов оливкового масла сохраняются положения ука-

занных выше полос поглощения исходного олигомера. При этом интенсивность контролируемых полос поглощения для 1,2-конфигурации активно участвующих в сополимеризации с сопряженными системами двойных связей эфиров линолевой и линоленовой кислот существенно снижается (см. рисунок).

Как видно из табл. 1, наибольшее изменение интенсивности полосы поглощения имеет в области 3100 см^{-1} (38–49 %), что подтверждает участие в сополимеризации наиболее пространственно доступной $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группы в 1,2-конфигурации (интенсивность поглощения для 1,4-цис- и 1,4-транс-конфигураций меняется незначительно).

В спектре этого сополимера присутствует также интенсивная полоса поглощения в области НО-группы (концевая группа исходного бутадиен-изопренового олигомера), что связано с общей структурой, в которую входят также стирольные звенья (1516 см^{-1}). По-видимому, в передаче радикальной цепи в данном случае принимает активное участие все неопределённые структуры – молекулы стирола и эфиров полиненасыщенных кислот (линолевая и линоленовая).

Полученные гидроксилсодержащие сополимеры использованы в рецептурах резинотехнических изделий путем реакции концевых гидроксильных групп с полиизоцианатом [13, 14]. Результаты испытания полученных образцов представлены в табл. 2.



Фрагмент ИК-спектров:

a – исходный бутадиен-изопреновый каучук ПДИ-1К; *б* – сополимер каучука со стиролом в среде отходов оливкового масла

Таблица 1

Изменение интенсивности полос поглощения при образовании сополимера

Используемый пластификатор	Изменение интенсивности поглощения в %			
	1,4-цис- конфигурация 720 см ⁻¹	1,4-транс- конфигурация 958 см ⁻¹	1,2-конфигурация 3100 см ⁻¹	C ₆ H ₅ 1516 см ⁻¹
Отходы оливкового масла	-5	-4	-49	+15
Нетоксол	-6	-9	-42	+7
ХП-470	-7	-4	-48	+12
Дибутилфталат	-7	-12	-38	+5

Таблица 2

Физико-механические показатели покрытий на основе сополимеров, полученных в различных пластификаторах

Свойства образцов	Отходы оливкового масла	Нетоксол	ХП-470	Дибутилфталат	ПДИ-1К
Твердость по Шору А, усл.ед.	57	42	45	40	35
Относительное удлинение, %	170	50	110	130	160
Прочность на разрыв, кгс/см ²	18	4	7	2	1,5

Как видно из данных таблицы, образец, полученный на основе сополимера каучука со стиролом в дибутилфталате, имеет недостаточно высокий уровень физико-механических по-

казателей по сравнению с образцом, полученным отверждением каучука ПДИ-1К без пластификатора, и, как следствие, его производство нецелесообразно. Применение отходов оливко-

вого масла в качестве пластификатора позволяет получать образцы с повышенными физико-механическими показателями. Твердость, по Шору А, составила 57 усл.ед. по сравнению с образцом, полученным на классическом пластификаторе (ХП-470) – 45 усл.ед. Прочность на разрыв (18 кгс/см^2) значительно превышает значение прочности на разрыв образца с использованием ХП-470 в более чем 2,5 раза, в случае сравнения образцов, полученных в нетоксоле, – в 4,5 раза, в дибутилфталате – в 9 раз. Также следует отметить высокое значение показателя относительного удлинения (170 %), что говорит о высокой эластичности покрытия и, следовательно, можно предполагать больший срок службы строительных покрытий.

Таким образом, показана возможность получения строительных покрытий с высокими физико-механическими показателями на основе сополимеров бутадиен-изопренового каучука со стиролом в среде отходов производства оливкового масла.

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. Сулягин // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 24–28.
2. *Рахимов, А. И.* Соплимеры 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. Пат. 2451694 Россия. МПК С08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Рахимов А. И., Ганицев М. П., Рахимова Н. А., Марышева М. А., Желтобрюхов В. Ф. – Заявлено 10.06.2011; опубл. 27.05.2012.
4. Пат. 2454434 Россия. МПК С08F 240/00. Способ получения модифицированных нефтеполимерных смол / Рахимов А. И., Ганицев М. П., Рахимова Н. А., Марышева М. А., Желтобрюхов В. Ф. – Заявлено 10.06.2011; опубл. 27.06.2012.
5. ТУ 38.101999-84. Масло-мягчитель «Нетоксол».
6. ТУ 6-01-16-90. Хлорпарафин ХП-470А.
7. ГОСТ 8728-88. Пластификаторы. Технические условия.
8. Электронный ресурс: <http://www.wwf.ru/resources/news/article/1293>
9. *Field, J. E.* Effect of Polymerization Temperature on Properties and Structure of Polydienes / J. E. Field, D. E. Woodford, S. D. Gehman. – 1946. – V. 17. – P. 386.
10. *Treumann, W. B.* Infrared spectroscopy / W. B. Treumann, F. T. Wall // J. analyt. chem. – 1949. – V. 21. – P. 1161.
11. *Рахимов, А. И.* ИК-спектральный анализ сополимеризации 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 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 117–120.
12. *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 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 114–117.
13. *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.
14. *Рахимова, Н. А.* 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.

A. I. Rakhimov, M. P. Ganitsev, V. P. Medvedev, D. V. Azarov

ARCHITECTURAL COATINGS BASED ON A COPOLYMER OF BUTADIENE-ISOPRENE RUBBER WITH STYRENE AND UNSATURATED COMPOUNDS IN THE WASTE OLIVE OIL

Volgograd State Technical University

Abstract. The possibility of obtaining building coatings based on copolymer rubber PDI-1K with styrene and esters of linoleic and linolenic acids in the mid waste olive oil, has a high physical and mechanical properties such as tensile strength and relative elongation.

Keywords: rubber PDI-1K, styrene, IR spectrum, the waste olive oil, esters of linoleic and linolenic acids, plasticizer, coating composition.

УДК 678.675:546.133.1

И. А. Хардина, Т. П. Алейникова

СИНТЕЗ N-ХЛОРПОЛИКАПРОАМИДА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: aleynikova_tp@vstu.ru

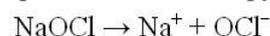
Найдены условия N-хлорирования поликапроамида и поликапроамидных кордных нитей водным раствором гипохлорита натрия. Показано, что N-хлорированные поликапроамидные нити и импрегнированные N-хлорированные поликапроамидные нити обладают повышенной адгезией к резине на основе изопренового и бутадиенового каучуков.

Ключевые слова: поликапроамид, поликапроамидные кордные нити, N-хлорирование поликапроамида, гипохлорит натрия, активный хлор, N-хлорированные поликапроамидные нити, импрегнированные N-хлорированные поликапроамидные нити, адгезия к резине.

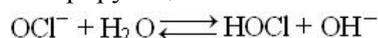
N-Хлорполиамиды, содержащие в макромолекулах полярные реакционные N-Cl группы, являются перспективными реагентами для синтеза кислород-, серу- и азотсодержащих соединений, не уступая по активности низкомолекулярным N-галогенированным амидам и имидам [1]. Хлорирование полиамидов по атому азота проводилось с использованием раствора хлора в хлороформе, водного раствора хлорноватистой кислоты и раствора монооксида хлора в четыреххлористом углероде [1, 2]. Так как полиамиды в кислотных средах подвержены гидролизу по связям C-N, реакции проводили при температурах минус 20±20 °С в течение 12–40 часов. Используемые хлорирующие агенты являются токсичными соединениями, что затрудняет их применение в данном процессе. Поэтому целью работы является выбор доступного хлорирующего агента и опре-

ределение оптимальных условий проведения процесса хлорирования.

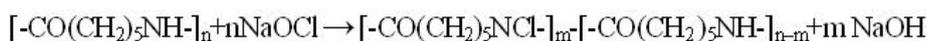
В качестве объекта исследования был выбран поликапроамид (ПКА) с молекулярной массой 25000. Авторами предложено в качестве хлорирующего агента ПКА использовать гипохлорит натрия (ГПХ) [3–5]. Выбор ГПХ обусловлен его высокой химической активностью, доступностью, нетоксичностью и неаллергенностью. В водных растворах ГПХ диссоциирует на ионы:



Гипохлорит-ион в водной среде подвергается гидролизу с образованием слабой хлорноватистой кислоты ($pK_a = 7,537$), которая и выполняет роль хлорирующего агента:



Модификация ПКА осуществлялась по следующей схеме:



N-Хлорирование проводилось при разных мольных соотношениях ПКА и ГПХ, температурах 40±80 °С. В качестве дисперсионной среды использовали воду в массовом соотношении вода:ПКА не менее 3:1. Авторами установлено, что количество введенного хлора в макромолекулу зависит от соотношения исходных реагентов и температуры процесса. На рис. 1 представлены зависимости изменения содержания активного хлора ($\text{Cl}_{\text{акт}}$) в ПКА при разных мольных соотношениях реагентов и температуре процесса 40 °С. Содержание $\text{Cl}_{\text{акт}}$ в полимере определялось йодометрическим анализом [6]. Минимальное количество $\text{Cl}_{\text{акт}}$, введенное в макромолекулу, составляло 3,8 % (15,8 % от теоретического при полном замещении атомов водорода в звене на хлор) при эквимольном соотношении ПКА и ГПХ, максимальное количе-

ство $\text{Cl}_{\text{акт}}$ – 11,8 % (49 % от теории) при мольном соотношении 1:3 соответственно. Использо-

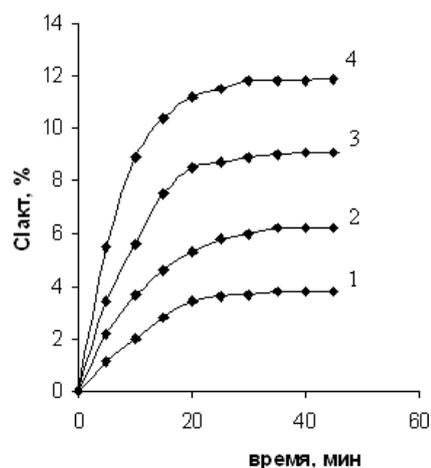


Рис. 1. Зависимость содержания $\text{Cl}_{\text{акт}}$ в N-хлорПКА от соотношения ПКА и ГПХ при температуре реакции 40 °С: 1 – 1:1; 2 – 1:1,5; 3 – 1:2; 4 – 1:3

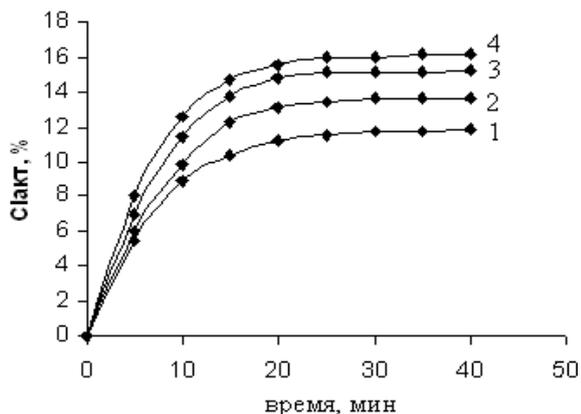
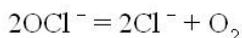


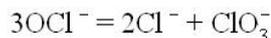
Рис. 2. Зависимость содержания Cl_{акт} в N-хлорПКА от температуры реакции при мольном соотношении ПКА и ГПХ 1:3: 1 – 40 °С; 2 – 60 °С; 3 – 70 °С; 4 – 80 °С

зование четырехкратного мольного избытка ГПХ не приводило к повышению содержания Cl_{акт} в полимере. Продолжительность процесса N-хлорирования – 25–35 минут. Увеличение времени реакции практически не приводило к изменению содержания Cl_{акт} в полимере. Таким образом, варьируя соотношение исходных реагентов, можно регулировать введение необходимого количества Cl_{акт} в ПКА.

Влияние температуры на процесс N-хлорирования изучали, используя трехкратный мольный избыток ГПХ. На рис. 2 приведены зависимости содержания Cl_{акт} в ПКА от времени при температурах процесса 40÷80 °С. С повышением температуры количество введенного Cl_{акт} в ПКА увеличивается с 11,8 % при 40 °С до 16,2 % (67 % от теории) при 80 °С. Повышение температуры до 90 °С приводило к снижению содержания Cl_{акт} в полимере до 15 %. По-видимому, это объясняется протеканием в реакционной среде (рН≥9,0) при повышенных температурах [7] реакций разложения ГПХ с образованием хлорид-иона по реакции:



и диспропорционирования с образованием хлорид- и хлорат-ионов:



Структуру синтезированного N-хлорполикапроамида подтверждали методом йодометрического титрования, элементарным анализом на хлор, ИК-спектроскопией и термогравиметрическим анализом (ТГА). В ИК-спектрах модифицированных образцов наблюдалось снижение интенсивности полос поглощения N-H связей при 1528 см⁻¹ (полоса амид II) и при 3100 и 3300 см⁻¹, а также появление полосы поглощения карбонильной группы при 1690 см⁻¹ (по-

лоса амид I). По данным ТГА, модифицированный ПКА менее термостоек, чем исходный ПКА. Так, T₁₀ и T₅₀ модифицированного ПКА составляли 310 и 410 °С соответственно, что на 80 и 25 °С ниже, чем у ПКА.

Разработанный метод модификации ПКА был апробирован на поликапроамидных кордных нитях марки 252 КНТС-187 текс×1×2. N-Хлорирование нитей проводили действием 15 %-ного водного раствора ГПХ при модуле ванны 1:20. Модуль ванны обусловлен полной смачиваемостью нитей. На рис. 3 приведены результаты исследования изменения содержания Cl_{акт} в нитях при проведении реакции в интервале температур 20÷90 °С в течение 15 минут. Как следует из данных рисунка, конверсия N-H групп в N-Cl группы увеличивается с повышением температуры и достигает наибольшего значения – 62 % (Cl_{акт} 15 %) при 80–85 °С. Увеличение продолжительности реакции до 30 минут привело к повышению конверсии N-H групп до 66 % (Cl_{акт} 16 %). При дальнейшем увеличении времени процесса конверсия практически не изменялась.

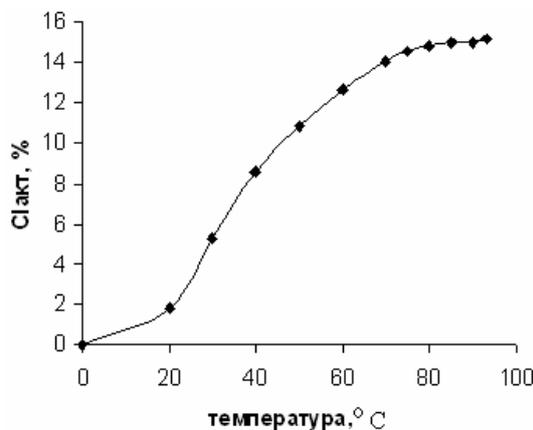


Рис. 3. Зависимость содержания Cl_{акт} в N-хлорПКА нитях от температуры реакции при модуле ванны 1:20 и времени 15 мин

Таблица 1

Влияние модуля ванны на содержание Cl_{акт} в N-хлор ПКА нитях и конверсию N-H групп в ПКА нитях (температура – 80 °С, время реакции – 30 мин)

Модуль ванны	Содержание Cl _{акт} , %	Конверсия N-H групп, %
1 : 10	12,4	51,5
1 : 15	14,5	60,2
1 : 20	16,0	66,4

Было изучено влияние модуля ванны на реакцию N-хлорирования ПКА. Как следует из

данных табл. 1, модуль ванны оказывает существенное влияние на конверсию N-H групп в полимере. Так, снижение модуля ванны от 1:20 до 1:10 привело к уменьшению конверсии N-H групп на 15 %. При этом содержание $Cl_{акт}$ изменилось с 16 до 12,4 %. Увеличение модуля ванны больше 1:20 не приводило к повышению содержания $Cl_{акт}$.

Таким образом, показано, что оптимальными условиями N-хлорирования ПКА нитей являются: температура – 80 °С, время реакции – 30 мин и модуль ванны – 1:20.

Авторами была изучена возможность использования N-хлорированных ПКА кордных нитей в резиновых смесях на основе изопренового и бутадиенового каучуков и исследована их адгезия к резине. Рецептuru резиновой смеси приведена в табл. 2. Вулканизацию резиновой смеси в присутствии исходных (стандартных) ПКА нитей, N-хлорированных ПКА нитей, а также N-хлорированных ПКА нитей, импрегнированных 2 %-ным раствором натурального каучука в хлороформе, проводили при 150 °С в течение 30 мин. Адгезию определяли измерением прочности связи между кордом и резиной Н-методом при 20 °С. Прочность связи для стандартной нити составляла $6,1 \pm 0,4$ кгс, для N-хлорированной нити – $7,9 \pm 0,3$ кгс, для импрегнированной N-хлорированной нити – $9,5 \pm 0,4$ кгс. Таким образом, адгезия к резине N-хлорированной нити увеличивается на 29 % по сравнению со стандартной нитью, а адгезия импрегнированной N-хлорированной нити – на 56 %. Наблюдаемое возрастание адгезии можно объяснить физическими и химическими взаимодействиями на границах раздела: N-хлорированная нить – адгезив – резина. Натуральный каучук, нанесенный на N-хлорированную нить, создает постепенный переход от нити к резине [8, 9]. Каучук может взаимодействовать с нитью за счет действия ван-дер-ваальсовых сил, образования двойного электрического слоя, обусловленного различной полярностью адгезива и нити и диффузии каучука в поверхностный слой нити. Кроме того, возможно также затекание сырой резиновой смеси между волокнами нитей, что в свою очередь улучшает взаимодействие резины с поверхностью модифицированной кордной нити. К химическому взаимодействию, по-видимому, можно отнести взаимодействие модифицированной нити с каучуком и/или резиновой смесью по реакциям присоединения по двойным связям и аллильно-

го хлорирования в процессе формирования резинокордной системы.

Таблица 2

Рецептура резиновой смеси

Компоненты	Содержание, масс. %
Каучук СКИ-3	40
Каучук СКД	60
Окись цинка	3,0
Альтакс	1,8
Сера	2,0
Нафтам-2	1,5
Наполнители:	
П-324	55
Т-900	22,5
Мягчитель АСМГ	7,4
Стеариновая кислота	1,0
N-нитрозодифениламин	1,0

Таким образом, найдены условия N-хлорирования ПКА и ПКА кордной нити при действии ГПХ. Показано, что адгезия N-хлорПКА нитей и импрегнированных N-хлорПКА нитей к резине увеличивается по сравнению с немодифицированными ПКА нитями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 15 %-й водный раствор ГПХ, плотность $1,27 \text{ г/см}^3$. ПКА кордные нити предварительно промывали от замасливателя выдерживанием в смеси растворителей хлороформ – толуол 1:1 по объему. Содержание активного хлора в растворе ГПХ и N-хлорированных ПКА и ПКА кордных нитях определяли йодометрическим анализом [6]. Точность определения $Cl_{акт}$ 1,5–2,0 %. Конверсию N-H групп в N-Cl группы рассчитывали по найденному значению $Cl_{акт}$ и теоретическому содержанию $Cl_{акт}$ в звене полимера при полной конверсии N-H групп, составляющему 24,1 %. Прочность связи между кордом и резиной определяли на разрывной машине «РМИ-60» как среднее значение 12 измерений. ИК-спектры поглощения N-хлорированного ПКА сняты на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в вазелиновом масле. ТГА проводили на дериватографе «Paulik Paulik Erdey» при нагреве образцов ПКА и N-хлорПКА от 20 до 500 °С со скоростью 10 град/мин.

Синтез N-хлорполикапроамида. В реактор с мешалкой, термометром и делительной во-

ронкой поместили 4 г (0,0354 моль-экв) порошкообразного ПКА, прилили 12 мл дистиллированной воды и при перемешивании и температуре 80 °С по каплям добавили 41,5 мл (0,1062 моль) 15 %-ного водного раствора ГПХ. Реакционную массу выдерживали при перемешивании в течение 30 мин. После этого продукт отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 30 °С. Получили 4,8 г N-хлорПКА с содержанием $Cl_{\text{акт}}$ 16,2 % (67,2 % от теории).

Синтез N-хлорполикапроамидной нити. В круглодонную колбу поместили 1 г (0,0088 моль-экв) ПКА кордной нити, прилили 20 мл (0,052 моль) 15 %-ного водного раствора ГПХ (модуль ванны 1:20) и выдерживали при температуре 80 °С в течение 30 мин. Затем колбу охлаждали, извлекали нить, промывали водой, ацетоном и сушили до постоянной массы. Получили 1,2 г N-хлорПКА нити с содержанием $Cl_{\text{акт}}$ 16 % (66,4 % от теории).

Импрегнирование N-хлорполикапроамидных нитей проводили выдерживанием N-хлорПКА нитей в 2 %-ном растворе натурального каучука в хлороформе при 50 °С в течение 2 часов с последующим высушиванием в вакуум-сушильном шкафу при 30 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Schutzenberg, H. N-Chloro-nylons as polymer reagents / H. Schutzenberg [et al.] // J. Macromol. Sci. – 1973. – A 7. – № 5. – P. 1085–1095.
2. Schutzenberg, H. N-Chloro-nylons as polymer reagents / H. Schutzenberg [et al.] // Amer. Chem.Soc. Polym. Prepr. – 1972. – V. 13. – № 2. – P. 866–871.
3. 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-В97.
4. Хардина, И. А. Присоединение N-хлорлактамов к аллилбензолу / И. А. Хардина [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. тр. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 3). – С. 69–74.
5. Хардина, И. А. Исследование процесса модификации отходов производства поликапроамида гипохлоритом натрия / И. А. Хардина, И. А. Мещерякова, О. И. Тужиков // Процессы и оборудование экологических производств: тез. докл. III Межреспубл. науч.-технич. конф., Волгоград, 5–6 декабря 1995. – Волгоград, 1995. – С. 60.
6. Пилипенко, А. Т. Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 1 / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – 480 с.
7. Третьяков, Ю. Д. Неорганическая химия: в 3 т. Т. 2 / Ю. Д. Третьяков. – М.: Академия, 2004. – 368 с.
8. Воюцкий, С. С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров / С. С. Воюцкий. – Л.: Химия, 1969. – 336 с.
9. Дружинина, Т. В. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование: уч. пособие / Т. В. Дружинина. – М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2006. – 472 с.

I. A. Khardina, T. P. Aleynikova

N-CHLOROPOLYCAPROAMIDE SYNTHESIS

Volgograd State Technical University

Abstract. The conditions of polycaproamide and polycaproamide threads N-chlorination with aqueous solution of sodium hypochlorite are worked out. N-Chloropolycaproamide threads and impregnated N-chloropolycaproamide threads are characterized with the improved adhesion to rubber based on isoprene and butadiene elastomers.

Keywords: polycaproamide, polycaproamide threads, polycaproamide N-chlorination, sodium hypochlorite, active chlorine, N-chloropolycaproamide threads, impregnated N-chloropolycaproamide threads, adhesion to rubber.

УДК 678.7-139

Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков, К. С. Устинова

СОПОЛИМЕРЫ ФОСФОР- И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТОВ С Пониженной ГОРЮЧЕСТЬЮ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: bachtina@vstu.ru

Представлены результаты исследования радикальной сополимеризации фосфорсодержащего диметакрилата ФОМ-II (основной компонент – ди(β -метакрилоил- α -хлорметилэтокси)метилфосфонат) с 3-метакрилоксипропил-триметоксисиланом (МЕМО) и свойств (со)полимеров данных мономеров. Сополимеры обладают достаточно высокой твердостью, теплостойкостью, стойкостью к термоокислительной деструкции и пониженной горючестью, представляют интерес в качестве связующих при получении композиционных материалов.

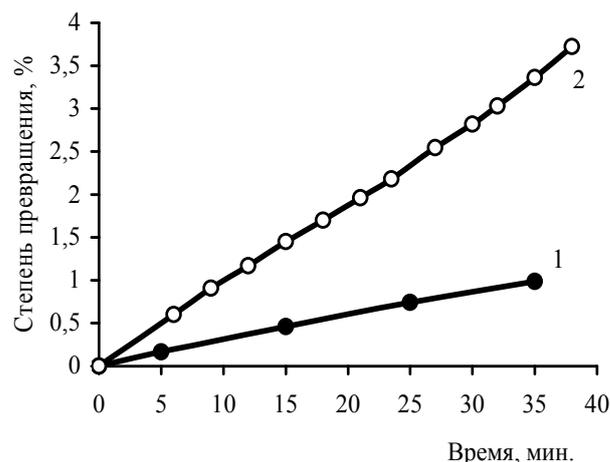
Ключевые слова: радикальная сополимеризация, фосфорсодержащий ди-метакрилат, 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан, свойства сополимеров, пониженная горючесть.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0798).

Фосфорсодержащие метакрилаты (ФМ) представляют интерес в качестве сомономеров при получении органических стекол, композиционных материалов на основе непереломных олигомеров, триплексных композиций, заливаемых компаундов электротехнического назначения [1–3]. Введение ФМ наряду с использованием инертных наполнителей в состав полимерных материалов позволяет значительно понизить их горючесть. Для получения композиционных материалов с высоким уровнем свойств большое значение имеет величина адгезии полимерного связующего и субстрата. Известно, что для повышения адгезии к ряду материалов в качестве одного из компонентов связующих применяют 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (ММО) [4,5]. Кроме того, имеются отдельные сведения об использовании кремнийсодержащих или фосфоркремнийсодержащих соединений для снижения горючести полимерных материалов [6, 7].

В данной работе представлены результаты исследования сополимеризации фосфорсодержащего диметакрилата ФОМ-II (ди(β -метакрилоил- α -хлорметилэтокси)метилфосфонат; содержание фосфора – 7,4 %, хлора – 17,0 %), синтезированного в присутствии ранее разработанной системы катализатор – ингибитор [8, 9], с ММО.

Для оценки полимеризационной активности указанных сомономеров исследована кинетика их радикальной сополимеризации на начальной стадии дилатометрическим методом в присут-



Влияние содержания инициатора ПБ на кинетику сополимеризации ФОМ-II (95 % масс.) с ММО (5 % масс.), $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$:
1 – ПБ – 0,5 % масс., 2 – ПБ – 1,0 % масс

ствии пероксида бензоила (ПБ) (см. рисунок). Так как фосфорсодержащий диметакрилат ФОМ-II не подвергался очистке после синтеза, то полимеризуемые мономерные смеси содержали катализатор синтеза – гексаметилфосфортриамид и ингибитор полимеризации – 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол (ионол). Ранее установлено, что названный катализатор практически не влияет на скорость полимеризации ФМ в присутствии пероксида бензоила, а ионол ингибирует процесс на начальной стадии [10]. Найденные значения индукционного периода и рассчитанные величины скорости ингибированной сополимеризации на стационарном участке при различном соотношении сомономеров представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние состава сомономерной смеси на индукционный период и скорость сополимеризации ФОМ-II с ММО (70 °C)

Состав, % масс.		Содержание инициатора, % масс.	Индукционный период, мин	Скорость сополимеризации $\times 10^2$, % / мин
ФОМ-II	ММО			
95	5	0,5	40	2,82
95	5	1	25	8,35
90	10	1	20	9,01
85	15	1	20	9,42

Из представленных данных следует, что с увеличением концентрации инициатора индукционный период уменьшается. Повышение температуры оказывает аналогичное влияние. С увеличением содержания ММО наблюдается рост скорости сополимеризации. По истечении индукционного периода и после начального линейного участка кинетических зависимо-

стей скорость сополимеризации значительно увеличивается в связи с проявлением гелевого эффекта. Из-за экзотермического характера процесса такое повышение скорости может привести к перегревам и возникновению дефектов в образцах.

Для изучения влияния природы и соотношения сомономеров на свойства сополимеров

были получены образцы радикальной сополимеризацией в массе в присутствии ПБ (1 % масс.) с поэтапным подъемом температуры с целью предотвращения образования внутренних дефектов от 60 до 120 °С.

Синтезированные блочные фосфоркрем-

нийсодержащие сополимеры представляют собой бесцветные или слабоокрашенные органические стекла. Результаты исследования свойств сополимеров: теплостойкости, твердости, водопоглощения, стойкости к термоокислительной деструкции представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства сополимеров ФОМ-II с МЕМО

Состав сополимера, % масс.		Теплостойкость по Вика, °С	Твердость по Бринеллю, МПа	Водопоглощение за 30 суток, % масс.	Стойкость к термоокислительной деструкции		
ФОМ-II	МЕМО				t _{10%} , °С	t _{50%} , °С	Коксовый остаток при 500 °С, %
95	5	176	140	2,70	265	310	19 (9,1 при 700°)
90	10	180	160	4,68	265	319	22,5
85	15	195	170	4,84	260	325	27,1

С увеличением содержания в сополимере доли звеньев кремнийсодержащего метакрилата наблюдается увеличение теплостойкости, твердости и водопоглощения образцов. При исследовании стойкости полимеров к термоокислительной деструкции дериватографическим методом установлено, что температура начала термоокислительной деструкции сополимера ФОМ-II с кремнийсодержащим метакрилатом МЕМО составляет 180–190 °С, что находится на уровне гомополимера ФОМ-II. На участке интенсивной потери массы образ-

цов скорости термоокислительной деструкции примерно одинаковые. Однако при достижении температуры 500 °С фосфорхлорсодержащий сополимер с содержанием МЕМО 15 % имеет наиболее высокий коксовый остаток (27 %), что должно способствовать снижению горючести.

Огнестойкость образцов фосфоркремнийсодержащих сополимеров оценивалась методом определения кислородного индекса (ГОСТ 12.1.044-89). Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Кислородный индекс сополимеров ФОМ-II с МЕМО

№	Состав сополимеров, % масс.		Содержание элементов в полимерах, %			Кислородный индекс, %
	ФОМ-II	МЕМО	P	Cl	Si	
1	95	5	7,03	16,15	0,56	31,5
2	90	10	6,66	15,30	1,13	30,0
3	85	15	6,29	14,45	1,69	29,0

Представленные данные показывают, что синтезированные сополимеры обладают пониженной горючестью, однако необходимо отметить, что введение кремния в состав макромолекул сополимеров не оказало значительного влияния на величину кислородного индекса. По сравнению с горючим полиметилметакрилатом (ПММА), имеющим аналогичные области применения, сополимеры ФОМ-II с МЕМО более теплостойки, обладают твердостью на уровне данного полимера, уступают ему по водостойкости и имеют более высокий показатель огнестойчивости – кислородный индекс (у ПММА – 17,5 %).

Синтезированные сополимеры могут представлять интерес в качестве связующих при получении композиционных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *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.
2. *Новаков, И. А.* Особенности (со)полимеризации фосфорсодержащих метакрилатов и полимерные материалы на их основе / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Л. И. Греков // Панорама современной химии России.

Синтез и модификация полимеров: сб. обзорных ст. – М.: Химия, 2003. – С. 87–108.

3. *Новаков, И. А.* О возможностях применения фосфорсодержащих метакрилатов для получения полимерных материалов с пониженной горючестью / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Ю. В. Ветютнева // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – № 6. – С. 26–33.

4. Заявка 94/02540 Междунар. РСТ, МПК 5 С 08 К 3/00, С 08 F 2/46. Высоконаполненные полимерные композиции. Highly filled polymeric compositions / Lucey Michael. – Заявл 22.07.1992; опублик. 03.02.1994.

5. *Lewis, L. N.* Ultraviolet-curable, abrasion-resistant, and weatherable coatings with improved adhesion. Абразиво- и атмосферостойкие покрытия УФ-отверждения с улучшенной адгезией / L. N. Lewis, D. Katatsamberis // J. Appl. Polym. Sci. – 1991. – № 6. – P. 1551–1556.

6. *Покровская, Е. Н.* Механизм и эффективность огнезащиты фосфор- и кремнийорганических соединений / Е. Н. Покровская, А. А. Кобелев, Ю. К. Нагановский // Тез. докл. X Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2009». – Волгоград, 2009. – С. 211.

7. *Зубкова, Н. С.* Использование кремнийорганических производных фосфора в качестве замедлителей горения полимерных материалов / Н. С. Зубкова, Б. С. Сажин, Л. Б. Дмитриева // Успехи в химии и хим. технологии. – 2005. – Т. 19. – № 10. – С. 85–87.

8. Пат. 2284330 РФ, МПК С 07 F 9/09, 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / Новаков И. А., Бахтина Г. Д., Кочнов А. Б. – Заявл 11.07.2005; опублик. 27.09.2006, Бюл. № 27.

9. *Бахтина, Г. Д.* Применение гексаметилфосфортриамида в качестве катализатора синтеза фосфорсодержащих метакрилатов / Г. Д. Бахтина, Ю. В. Ветютнева, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков, К. С. Устинова // Известия ВолГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 24–26.

10. *Бахтина, Г. Д.* Сополимеры метилметакрилата с фосфорсодержащими метакрилатами / Г. Д. Бахтина, Ю. В. Ветютнева, А. Б. Кочнов, А. С. Ленин, И. А. Новаков // Пластические массы. – 2008. – № 4. – С. 9–12.

G. D. Bakhtina, A. B. Kochnov, I. A. Novakov, K. S. Ustinova

COPOLYMERS OF PHOSPHORUS- AND SILICON-CONTAINING METHACRYLATES WITH LOW COMBUSTIBILITY

Volgograd State Technical University

Abstract. Researching results of a radical copolymerization of phosphorus-containing dimethacrylate FOM-II (the main component - di(β -methacryloxy- α -chloromethyl-ethoxy) methylphosphonate) with 3-(methacryloxy)-propyl-trimethoxysilane (MEMO) and copolymer's properties are introduced. Copolymers have sufficiently high hardness, heat and thermal-oxidative degradation resistance, possess low combustibility. They are of interest as binders for producing composite materials.

Keywords: radical copolymerization, phosphorus-containing dimethacrylate, 3-(methacryloxy)-propyl-trimethoxysilane, copolymers properties, low combustibility.

*Хо Нгуен Хиеу Там, Ю. С. Вершинина, Ю. В. Шулевич, Е. В. Брюзгин,
А. В. Навроцкий, И. А. Новаков*

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА
НАТРИЕВОЙ СОЛИ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛ-1-ПРОПАН СУЛЬФОКИСЛОТЫ
И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: viskositat@vstu.ru

Рассмотрен синтез натриевой соли поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислоты (ПАМС) в водной среде по методу ATRP. Полученные значения эффективных гидродинамических радиусов рассеивающих частиц свидетельствуют о незначительной полидисперсности синтезированных полиэлектролитов.

Ключевые слова: натриевая соль поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислоты, радикальная полимеризация, ATRP.

Исследования в области синтеза и изучения свойств «умных полимеров», то есть полимеров, способных обратимо изменять свои свой-

ства в ответ на внешнее воздействие, являются актуальными в химии полимеров последних десятилетий [1–5]. Перспективным полиэлектролитом (ПЭ) этого класса является поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислота (ПАМС) [6, 7]. Водорастворимые полимеры на основе солей 2-акриламидо-2-метил-1-пропан

* Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ (НШ-4761.2012.3 и МК-4763.2012.3) и гранта Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0798).

сульфокислота (ПАМС) [6, 7]. Водорастворимые полимеры на основе солей 2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислоты (АМС), представляющие собой сильноосновные анионные полиэлектролиты, вследствие высокой ионизации сульфонатных групп, и в совокупности с термо- и солестойкостью, находят широкое применение. Растворы полимеров на основе АМС и их натриевые соли используются в качестве буровых растворов, эффективных флокулянтов и добавок при получении бумаги, для создания полиэлектролитных капсул и литиевых источников тока. Получение подобного типа ВМС стало возможным благодаря открытию управляемых методов синтеза полимеров, например, метода радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP – наиболее часто используемое название в зарубежной литературе) [8].

Целью настоящей работы является изучение процесса полимеризации натриевой соли 2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислоты по методу ATRP и определение молекулярно-массовых характеристик ПЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер 2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислоту производства фирмы «Aldrich» нейтрализовали раствором NaOH до значения pH = 7. Полученную натриевую соль мономера (Na-АМС) использовали для полимеризации. В качестве инициатора использовали этиловый эфир 2-бром-2-метилпропионовой кислоты (98 %, «Aldrich»). В качестве каталитической системы использовали соединения: бромид меди (I) (98 %, «Aldrich») и бипиридин (99 %, «Aldrich»). Мольные соотношения мономер:инициатор: CuBr:бипиридин составляли 200:1:1:2.

Полимеризацию осуществляли при температуре 25 °С при перемешивании с постоянной скоростью (в термостатируемом шейкере) в атмосфере инертного газа. Время полимеризации варьировали от двух до десяти часов. Для определения степени превращения мономера Na-АМС использовали гравиметрический метод. По истечении установленного времени полученный полимер высаживали в изопропиловый спирт и сушили до постоянной массы в эксикаторе над P₂O₅. Для исследования молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеры дополнительно очищали диализом с последующей лиофильной сушкой.

Теоретическую молекулярную массу полимеров рассчитывали по формуле:

$$M_w^{теор} = \frac{X[M]_0 MM_{АМС}}{100[I]_0} + MM_I, \quad (1)$$

где X – конверсия мономера, $[M]_0$ и $[I]_0$ – начальные концентрации мономера и инициатора, $MM_{АМС}$ и MM_I – молекулярные массы мономера и инициатора.

Молекулярно-массовые характеристики полученных полиэлектролитов определяли методом статического и динамического лазерного рассеяния света с помощью широкоугольного фотометра рассеянного лазерного света «PhotoCor FC» («PhotoCor», США) с He-Ne-лазером мощностью 10 мВт и длиной волны 630 нм в качестве источника света. Растворы перед измерениями тщательно обеспыливали путем фильтрации через мембранные фильтры «Millipore» с размером пор 0,2–0,45 мкм. Инкремент показателя преломления растворов dn/dc определяли с помощью дифференциального рефрактометра «Chromatix KMX-16» фирмы «Milton Roy» с He-Ne-лазером мощностью 2 мВт и длиной волны 630 нм в качестве источника света. При измерениях dn/dc в качестве раствора сравнения использовали растворитель, приведенный в диализное равновесие с раствором.

Среднемассовую молекулярную массу (M_w) определяли по уравнению Дебая:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c \quad (2)$$

где c – массовая концентрация раствора полимера, A_2 – второй вириальный коэффициент, K – оптическая константа, рассчитываемая по формуле (3):

$$K = \frac{4\pi n_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda_0^4 N_a}, \quad (3)$$

где n_0 – показатель преломления растворителя, λ_0 – длина волны падающего света в вакууме, (dn/dc) – инкремент показателя преломления рассеивающих частиц, N_a – число Авогадро, θ – угол рассеяния, $P(\theta)$ – функция, описывающая влияние размеров на интенсивность рассеянного света и определяемая по формуле (4):

$$P(\theta) = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle R_g^2 \rangle_z \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (4)$$

где R_g – радиус инерции рассеивающих частиц, R_θ – отношение Рэлея, рассчитанное по формуле (5) с учетом формулы (6):

$$R_\theta = \alpha (I_{раствор} - I_{растворителя}) \sin \theta, \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{1.41 \cdot 10^{-5} n_{H_2O}^2}{I_{\text{толуола}} n_{\text{толуола}}^2}, \quad (6)$$

где $I_{\text{раствор}}$ – интенсивность рассеянного раствором света, $I_{\text{растворитель}}$ – интенсивность рассеянного растворителем света, n_{H_2O} – показатель преломления воды, $n_{\text{толуол}}$ – показатель преломления толуола.

Значения M_w определяли, экстраполируя значения Ks/R_{90} к нулевой концентрации раствора, без экстраполяции на нулевой угол. При определении молекулярной массы принимали $P(\theta)=1$. Это приводило к ошибке измерений, не превышающей 1,5 %. Ошибка в определении молекулярных масс, определенная по воспроизводимости значений молекулярных масс полистирольных стандартов в независимых экспериментах, не превышала 5–10 % от измеряемой величины.

Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света при исследовании динамического рассеяния лазерного света измеряли при помощи 280-канального коррелометра «PhotoCor» (Photocor, США).

Автокорреляционная функция $g(\tau)$ связана с функцией распределения частиц по коэффициентам диффузии уравнением (7):

$$g(\tau) = \int G(D) e^{-Dq^2\tau} dD. \quad (7)$$

Решение уравнения, относящееся к классу некорректно поставленных задач, проводили методом регуляризации по Тихонову и методом кумулянтов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Контролируемая радикальная полимеризация широко используется для получения полимеров с регулярной структурой и определенными молекулярно-массовыми характеристиками. Среди современных способов осуществления контролируемого радикального синтеза предпочтение сосредоточено на методе ATRP [8, 9, 10]. Универсальность этого подхода для большинства мономеров выступает в качестве основного преимущества метода ATRP, по сравнению, например, с радикальной полимеризацией по механизму обратимого присоединения-фрагментации (Reversible Addition-Fragmentation Transfer, RAFT). Кроме этого в качестве преимуществ полимеризации по методу ATRP необходимо отметить: проведение реакции при комнатных температурах, многообразие выбора и доступность эффективных катализаторов и инициаторов ATRP в зависи-

мости от функциональной группы мономера, которые не приводят к побочным процессам.

В работах [8, 9] были представлены результаты по синтезу натриевой соли ПАМС методом ATRP с использованием трис-[2-(диметиламино)этил] амина и хлорида меди ($CuCl$) в качестве каталитического комплекса в смешанных водно-органических растворителях диметилформамид (ДМФ):вода (50:50) или вода:этанол с использованием в качестве каталитического комплекса $CuBr$ с бипиридином [10]. В результате, через 3 часа конверсия мономера составляла 99 %, а образующиеся полимеры имели коэффициент полидисперсности 1,29 и 1,21 соответственно. Увеличение содержания органической части растворителя приводило к общему снижению скорости полимеризации и уменьшению коэффициента полидисперсности.

Полимеризация АМС по методу ATRP является сложной задачей из-за наличия двух функциональных групп в данном мономере. Акриламидные группы могут образовывать комплекс с галогеном меди и вытеснять лиганд из каталитического комплекса. Кислотные группы могут дезактивировать медь в комплексе. Нейтрализация кислоты АМС является самым простым способом предотвращения подобных реакций.

Протекание процесса существенно зависит не только от содержания свободных кислотных групп, но и от исходной концентрации мономера. По мере увеличения концентрации происходит резкая активация процесса. Такой характер зависимости типичен для радикальной полимеризации (как спонтанной, так и в присутствии инициаторов) ассоциирующихся мономеров в воде и связан с тем, что при высоких концентрациях происходит образование мономерных ассоциатов, в которых создаются благоприятные условия для генерирования иницирующих частиц и последующего роста цепи. На роль ассоциации в автоиницируемой полимеризации указывают, в частности, большие значения порядков реакции по мономеру. Например, для исследуемого [11] процесса эта величина составляет 2,3 при $[АМС]_0 = 50$ масс. % и молярном соотношении АМС : NaOH = 1,2 : 1 при температуре 70 °С.

Группа К. Matyjaszewski [12] для получения ПАМС-Na с контролируемой архитектурой использовала систему $CuCl$ /бипиридин в качестве каталитического комплекса с добавлением нейтрализующего агента три(н-бутил)амина, который включается в структурную единицу мак-

ромолекулы. Авторами отмечено, что в качестве соли для каталитического комплекса целесообразно использовать CuHal ($\text{Hal}=\text{Cl}$ или Br), так как Fe^{+2} легко взаимодействует с полярными группами мономера и в результате быстро теряет свою каталитическую активность. Авторы [13] подчеркивают, что именно для водной среды, а не для органических растворителей, целесообразно применять Cu(I) в комплексе с бипиридином.

В работе [14] было показано, что наиболее эффективными являются системы на основе бромиды меди. Именно эти системы позволили получить полимеры с $M_w/M_n = 1,04-1,05$ и молекулярной массы $M_n = (50-100) \cdot 10^3$. Синтез

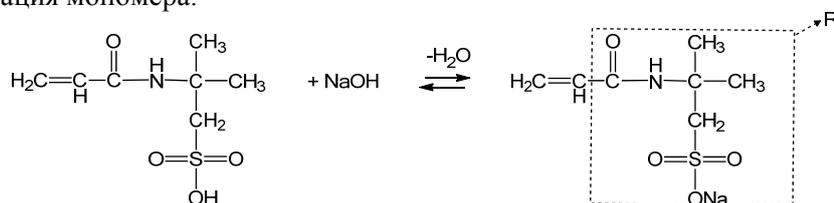
полимеров со значениями $M_w/M_n = 1,04-1,05$ убедительно показал незначительность квадратичного обрыва цепей в формировании ММР.

В результате, принимая во внимание имеющиеся уже результаты по синтезу ПАМС методом ATRP, целесообразно осуществлять полимеризацию мономера в воде, поскольку для гидрофильных мономеров наиболее подходящими являются полярные растворители.

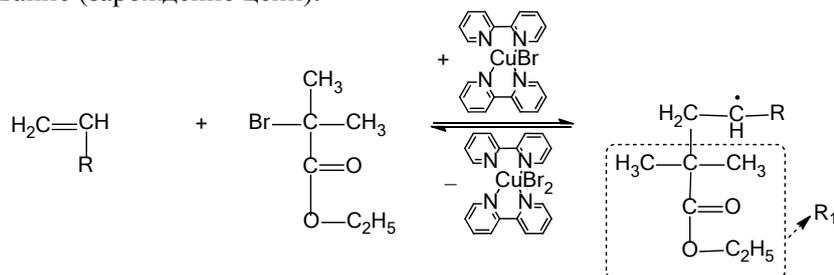
В общем, радикальная полимеризация 2-акриламида-2-метил-1-пропан сульфокислоты по методу ATRP состоит из трех основных стадий: инициирование, рост и обрыв цепи. Предварительно проводится стадия нейтрализации мономера щелочью (схема).

• Стадия 1:

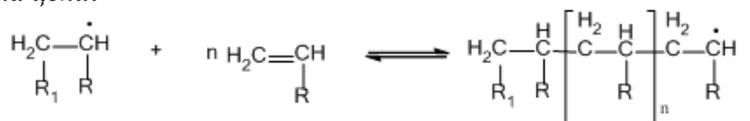
а) нейтрализация мономера:



б) инициирование (зарождение цепи):

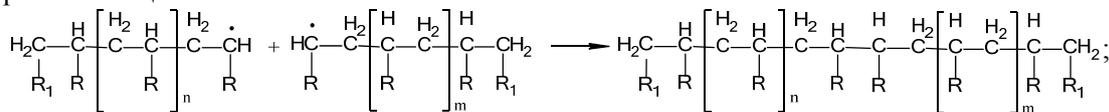


• 2. Стадия роста цепи:

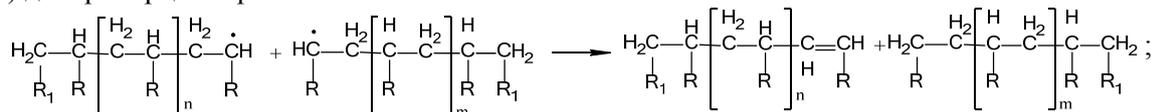


• 3. Стадия обрыва цепи:

а) рекомбинация:



б) диспропорционирование:



в) переход в «спящий режим»:

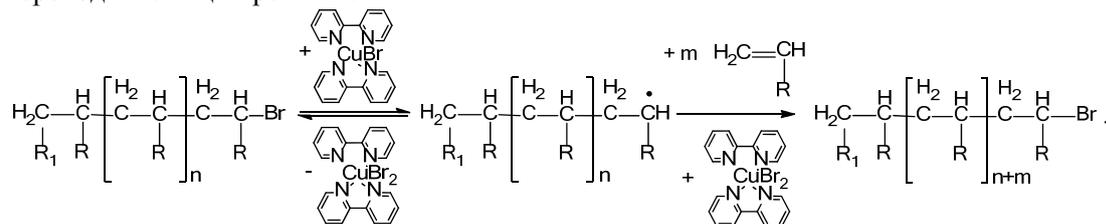


Таблица 1

Влияние времени полимеризации и начальной концентрации мономера на выход полиэлектролита

[M] ₀ , моль/л	Время полимеризации, τ, ч				
	2	4	6	8	10
	χ, %				
0,73	30,49	36,47	44,57	54,98	68,57
1,00	63,69	67,28	68,93	71,26	74,36
1,83	80,77	83,56	89,03	91,59	–

В табл. 1 представлены результаты по синтезу ПАМС по методу ATRP в водном растворе. Видно, что выход продукта полимеризации закономерно увеличивается с увеличением времени полимеризации. Так, при концентрации мономера 0,73 М за 4 часа выход продукта (χ, %) составляет 36,47 %; за этот же период времени при концентрации мономера, равной 1,83 М, выход полиэлектролита достигает 83,56 %.

Таким образом, в зависимости от начальной концентрации мономера, для достижения максимального выхода продукта необходимо от 10 до 24 часов (данные по полной конверсии мономера в таблице не представлены).

Кинетические закономерности различных видов «псевдоживой» полимеризации детально обсуждены в многочисленных обзорах, например, в [13]. Стоит отметить, что характерным признаком «псевдоживого» радикального процесса являются линейная зависимость среднечисловой молекулярной массы полимера от конверсии и узкое ММР. Другим доказательством контролируемого роста макромолекул является линейный рост $\ln([M]_0/[M]_t)$ в зависимости от времени полимеризации.

Действительно, рассчитанные значения изменений концентраций мономера во времени

в логарифмической форме наглядно демонстрируют линейный рост $\ln([M]_0/[M]_t)$ для всех концентраций мономера Na-АМС при разной продолжительности процесса синтеза полимера (рис. 1), что подтверждает контролируемый характер полимеризации.

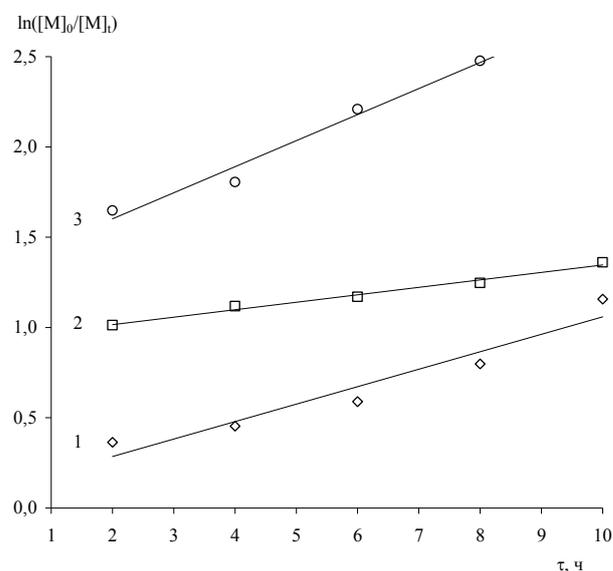


Рис. 1. Зависимость $\ln([M]_0/[M]_t)$ образцов полимеров от времени полимеризации при разных концентрациях мономера Na-АМС:

1 – [M]₀ = 0,73 моль/л, 2 – [M]₀ = 1,00 моль/л, 3 – [M]₀ = 1,83 моль/л

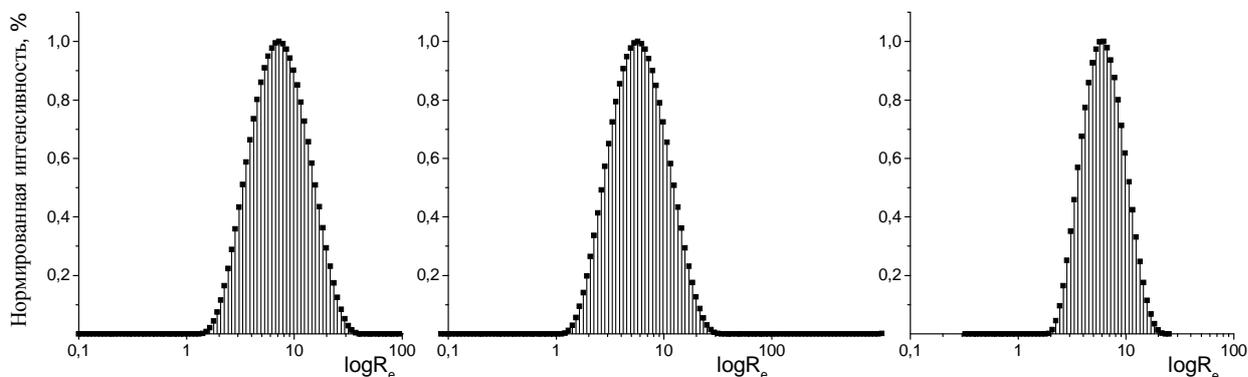


Рис. 2. Восстановленные из автокорреляционных функций гистограммы распределения макромолекул ПАМС по размерам. [M]₀ = 0,73 моль/л, C_{ПЭ} = 0,1 %, угол рассеяния – 90°, t = 25 °С. Время полимеризации, ч:

1 – 2; 2 – 6; 3 – 10

Синтезированные ПЭ были детально исследованы методами динамического и статического светорассеяния. На рис. 2 приведены гistogramмы распределения частиц по размерам, восстановленные из автокорреляционных функций флуктуаций интенсивности рассеянного света, для растворов ПАМС, синтезированных при начальной концентрации мономера 0,73 моль/л и временах полимеризации 2, 6 и 10 часов соответственно.

Приведенные гistogramмы характеризуются мономодальным распределением частиц по размерам с максимумом, соответствующим эффективному гидродинамическому радиусу рассеивающих частиц $R_e \approx 6-7$ нм.

В табл. 2 приведены значения молекулярных масс синтезированных полиэлектролитов, а также значения эффективных радиусов рас-

сеивающих частиц, рассчитанные по методу регуляризации и кумулянтов. Необходимо отметить, что молекулярная масса синтезированных полиэлектролитов значительно превышает расчетную, но здесь необходимо также отметить, что расчетная молекулярная масса представляет собой среднечисленную, а молекулярная масса, получаемая методом светорассеяния – среднемассовую, которая всегда больше среднечисленной. Кроме этого достаточно высокие концентрации мономера могут приводить к тому, что наряду с полимеризацией по методу ATRP в растворе также протекает спонтанная полимеризация по свободнорадикальному механизму. Вклад последней может приводить к завышенным значениям молекулярных масс и должен сопровождаться увеличением полидисперсности синтезированных полиэлектролитов.

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики полиэлектролитов, синтезированных по методу ATRP

[M] ₀ , моль/л	X, %	M _{w(теор)} · 10 ⁻⁵ , г/моль*	M _w · 10 ⁻⁵ , г/моль	Эффективный радиус рассеивающих частиц, нм			
				методом регуляризации		методом кумулянтов	
				г ₁	г ₁	г ₂	г ₃
0,73	30,5	11.6	60.0	7,2	7,7	6,7	6,5
	44,6	16.9	138.3	5,8	5,9	5,5	4,4
	68,7	25.9	340.4	6,2	7,1	6,1	5,9
1,00	63,7	24.0	72.7	6,4	6,7	5,9	5,7
	67,3	25.4	86.0	6,5	6,5	5,6	5,8
	71,3	26.9	158.7	7,7	7,5	6,4	6,4
	74,4	28.0	182.3	7,5	8,1	7,4	7,4

Способность АМС к спонтанной полимеризации в воде обусловлена наличием кислотной и монозамещенной амидной групп. В то же время в работе [13] показано, что спонтанная полимеризация протекает с заметными скоростями при температуре выше 20 °С и значениях рН среды больше 7 в концентрированных водных растворах АМС. Процесс имеет радикальный характер и не проходит в присутствии достаточных количеств ингибиторов. При полной нейтрализации АМС гидроксидом натрия (а также при избытке последнего) мономерные растворы остаются стабильными.

Поэтому можно полагать, что завышенные значения молекулярных масс связаны с формированием ассоциатов мономера, что и приводит к тому, что скорость полимеризации резко возрастает. В этом случае неизбежно снижение контроля над процессом роста цепей, что дол-

жно сопровождаться увеличением коэффициентов полидисперсности синтезированных полиэлектролитов. Однако анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что разница в значениях эффективных радиусов рассеивающих частиц, рассчитанных методами регуляризации и кумулянтов, составляет 5–7 %. Для сравнения, у свободнорадикальной ПАМС разброс в значениях радиусов составляет 15–20 %. Здесь необходимо отметить, что по методу регуляризации эффективный радиус рассеивающих частиц рассчитывается по положению максимума на гistogramме распределения частиц по размерам. При оценке эффективного радиуса рассеивающих частиц методом кумулянтов рассчитывается три значения радиуса. Первый радиус, также как и в методе регуляризации, – по положению максимума на гistogramме распределения частиц по размерам;

значение второго радиуса учитывает ширину распределения; значение третьего радиуса учитывает асимметрию распределения.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что полимеризация натриевой соли 2-акриламида-2-метил-1-пропан сульфокислоты в водном растворе с использованием каталитической системы бромид меди (I) и бипиридина и инициатора этилового эфира 2-бром-2-метилпропионовой кислоты позволяет получать полиэлектролиты со среднемассовой молекулярной массой $(60-340,4) \cdot 10^5$ и эффективным гидродинамическим радиусом рассеивающих частиц $R_e \approx 6-7$ нм. Полученные значения радиусов свидетельствуют о незначительной полидисперсности синтезированных полиэлектролитов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Брюзгин, Е. В. Модифицирование поверхности алюминия гидрофильными полимерами / Е. В. Брюзгин, А. С. Лапшина, А. В. Навроцкий // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 100–103.
2. Королев, К. А. Модифицирование поверхности алюминия поли-N-изопропилакриламидом для управления лиофильными свойствами / К. А. Королев [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 151–155.
3. Новаков, И. А. Комплексы полиэлектролитов с электростатически комплементарными поверхностно-активными веществами / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 10 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 1). – С. 5–16.
4. Брюзгин, Е. В. Привитые полимерные покрытия на поверхности алюминия с комбинированными рН- и термочувствительными свойствами / Е. В. Брюзгин, Т. Н. Ермоцанова, В. М. Рыбецкая, А. В. Навроцкий // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 130–134.
5. Западин А. А. Исследование влияния молекулярной массы поли-N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата на устойчивость водной суспензии Na-монтмориллонита / А. А. Западин, С. С. Дрябина, Е. В. Брюзгин, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 130–134.
6. Вершинина, Ю. С. Изучение молекулярно-массовых характеристик и гидродинамического поведения поли-2-акриламида-2-метил-1-пропан сульфокислоты в водно-солевых растворах различной природы / Ю. С. Вершинина, Ю. В. Шулевич, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 120–125.
7. Вершинина, Ю. С. Взаимодействие поли-2-акриламида-2-метил-1-пропан сульфокислоты с цетилтриметилламмоний бромидом и свойства образующихся комплексов / Ю. С. Вершинина, Ю. В. Шулевич, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 126–129.
8. Xia, J. Controlled “living” radical polymerization. Atom transfer radical polymerization of acrylates at ambient temperature / J. Xia, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 1998. – Vol. 31. – №. 17. – P. 5958–5959.
9. Masci, G. Atom transfer radical polymerization of sodium-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate / G. Masci, L. Giacomelli, V. Crescenzi // Journal of polymer science: part A: polymer chemistry. – 2005. – Vol. 43. – № 13. – P. 4446–4454.
10. Paneva, D. Preparation of well-defined poly[(ethylene oxide)-block-(sodium 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonate)] diblock copolymers by water-based atom transfer radical polymerization // D. Paneva, L. Mespouille, N. Manolova [and oth.] // Macromol Rapid Commun. – 2006. – Vol. 27. – № 17. – P. 1489–1494.
11. Buchholz, T.L. Polar aprotic solvents disrupt interblock hydrogen bonding and induce microphase separation in double hydrophilic block copolymers of PEGMA and PAAMPSA / T.L. Buchholz, Y.-L. Loo // Macromolecules. – 2008. – Vol. 41. – № 12. – P. 4069–4070.
12. McCullough, L. Incorporation of poly(2-acrylamido-2-methyl-N-propanesulfonic acid) segments into block and brush copolymers by ATRP / L. McCullough, B. Dufour, K. Matyjaszewski // J. Polym. Sci. (Part A – Polym. Chem.). – 2009. – V. 47. – P. 5386–5396.
13. Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski, J. Xia // Chem. Rev. – 2001. – Vol. 41. – № 101. – P. 2921–2990.
14. Matyjaszewski, K. Synthesis of well-defined polyacrylonitrile by atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski, S.M. Jo, H. Paik, S.G. Gaynor // Macromolecules. – 1997. – Vol. 30. – № 20. – P. 6398–6400.

Ho Nguyen Hieu Tam, Yu. S. Vershinina, Yu. V. Shulevich, E. V. Bruzgin, A. V. Navrotsky, I. A. Novakov

ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION OF SODIUM SALT OF 2-ACRYLAMIDO-2-METHYL-1-PROPANE SULFONIC ACID AND MOLECULAR-MASS CHARACTERISTICS OF RESULTANT POLYELECTROLYTES

Volgograd State Technical University,

Abstract. The synthesis of sodium salt of poly-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid in aqueous medium using atom transfer radical polymerization has been considered. The obtained meanings of effective hydrodynamic radii indicate small polydispersity of synthesizing polyelectrolytes.

Keywords: poly-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid, radical polymerization, ATRP.

УДК 678.5(076)

*В. Ю. Чухланов, М. А. Ионова***МОДИФИКАЦИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОГО ПОЛИУРЕТАНА
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ****Владимирский государственный университет**

E-mail: malec103@mail.ru

В статье рассматриваются вопросы взаимодействия полиуретанового предполимера и кремнийорганического соединения – полиметилфенилсилоксана для получения защитного лакокрасочного покрытия с улучшенными эксплуатационными свойствами. Изучено влияние модификатора на структуру поверхности отвержденного покрытия.

Ключевые слова: полиуретан, полиметилфенилсилоксан, защитное покрытие.

Введение

Использование полиуретановых полимерных материалов в качестве защитных покрытий представляет в настоящее время значительный интерес для большинства отраслей науки и техники. Эти полимерные материалы характеризуются достаточно высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Однако, несмотря на привлекательные свойства эти покрытия неустойчивы к воздействию многих атмосферных и техногенных факторов. Деструкционные процессы происходят за счет действия ультрафиолетового излучения, атмосферного озона, перепада температур, теплового расширения, проникания влаги внутри материала и т. д.

Кроме того, полиуретановые покрытия обладают и некоторыми эксплуатационными недостатками – высоким влагопоглощением, низкой стойкостью к воздействию высоких температур. В связи с этим интерес представляет использование для органических полимеров модификаторов – кремнийорганических соединений с образованием блок-сополимеров или взаимопроникающих сеток [1–3]. Кремнийорганические соединения и модифицированные ими органические полимеры обладают достаточно высокой устойчивостью не только к повышенным температурам и УФ-излучению, но и к воздействию атмосферной влаги. Это объясняется тем, что при такой модификации возникает сильнейший гидрофобный эффект [4, 5].

Целью представленной работы являлось исследование физико-механических и эксплуатационных свойств полимерного покрытия на основе однокомпонентной полиуретановой композиции, модифицированной полиорганосилоксаном.

Объекты и методы исследования

В ранее опубликованных работах [2, 4] рассматривались ненаполненные защитные компо-

зиции с гидрофобизирующим эффектом на основе однокомпонентного полиуретанового лака модифицированного алкоксисиланами. Опытнo-промышленная эксплуатация данных композиций с 2007 года в составе комплексного защитного покрытия показала высокую эффективность предложенных материалов.

В качестве полиуретанового компонента был выбран полиуретановый предполимер на основе простого полиэфира, полученного на основе глицерина, окиси этилена и окиси пропилена, и полиизоцианата. Содержание свободных NCO-групп в готовом предполимере – 19 %, динамическая вязкость – 4600 мПа*с. Для работы был выбран данный предполимер для получения оптимальных свойств отвержденного покрытия. Наличие большого количества жестких сегментов в строении ПИЦ и его способность к кристаллизации придает отверженному покрытию дополнительную твердость, увеличивает его стойкость к абразивным нагрузкам. Полиэфирная часть, состоящая из короткоцепных сегментальных фрагментов, в целом обладает мягкосегментальным строением, находится всегда в аморфном состоянии и способна к многочисленным релаксационным деформациям за счет большого количества внутримолекулярных водородных связей [6].

В качестве модификатора был выбран кремнийорганический олигомер – полиметилфенилсилоксан с наличием реакционноспособных гидроксильных групп в боковой цепи и характеризующийся в отвержденном состоянии высокой термостойкостью (до 300 °С) и низким влагопоглощением. Ионный характер силоксановой связи, требующий высокой энергии активации, делает макромолекулу особенно стойкой к воздействию повышенных температур: ПМФС сохраняет рабочие характеристики в течение длительного времени при температуре 300 °С. Малый передел вращения и большая длина химических связей позволяют молекуле

кания реакции [9]. Наибольшей скоростью среди побочных реакций обладает реакция отверждения NCO-групп полиуретанового предполимера влагой воздуха вследствие простого строения молекулы воды [10].

Для подтверждения предположения об образовании химических связей Si – O – C в макромолекуле были проведены исследования структуры полученного полимера с помощью Фурье ИК-спектрофотометра. На спектрах отражения покрытий выявлены пики, характеризующие наличие данного типа связей.

По предположениям авторов, сшивки и образование трехмерной структуры происходят в основном за счет химического взаимодействия между изоцианатной группой полиуретановой цепи и гидроксильной группой ПМФС. В спектре модифицированного материала, по сравнению с исходным, появляется пик, характерный для связи Si – O – C ($2260,45 \text{ см}^{-1}$) [12], причем в спектре наблюдаются и другие химические сдвиги, что позволяет говорить именно об образовании химических связей между веществами, а не о механической смеси веществ.

Образованная связь Si – O – C оказывает существенное влияние на структуру поверхности пленки и на ее физико-механические характеристики. В частности, исследование относительной твердости покрытий показало, что введение ПМФС в целом немного увеличивает время от-

верждения полимерного покрытия (рис. 1). Содержание модификатора до пяти процентов в целом существенно не сказывается на его твердости. Однако уже при содержании ПМФС в количестве десяти процентов наблюдается резкое снижение относительной твердости полимерного покрытия более, чем в полтора раза.

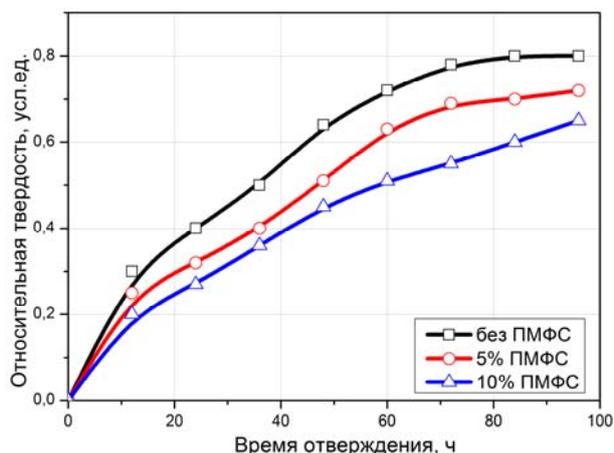


Рис. 1. Влияние времени отверждения и содержания модификатора на относительную твердость покрытия

Одно из наиболее заметных визуальных изменений физических свойств при модификации ПМФС – это появление сильного гидрофобного эффекта. На рис. 2 показано поведение водяной капли на модифицированном и немодифицированном полимерном покрытии.



а



б

Рис. 2. Микрофотография определения гидрофобных свойств композиции: а – без модификатора; б – в присутствии модификатора (10 %)

Сам эффект возникает уже при содержании пяти процентов ПМФС в связующем. Появление гидрофобного эффекта обычно объясняется наличием у ПМФС функциональных групп у атома кремния, за счет которых происходит образование им связей с поверхностью обрабатываемого материала. При этом предположительно молекулы ПМФС ориентируются таким образом, что

неполярные, например, углеводородные, фрагменты оказываются направленными во внешнее пространство, а полярные – к обрабатываемой поверхности. В результате чего последняя оказывается защищенной гидрофобными углеводородными группами и теряет способность смачиваться водой. Поверхность покрытия при этом должна приобретать определенную разветвленность.

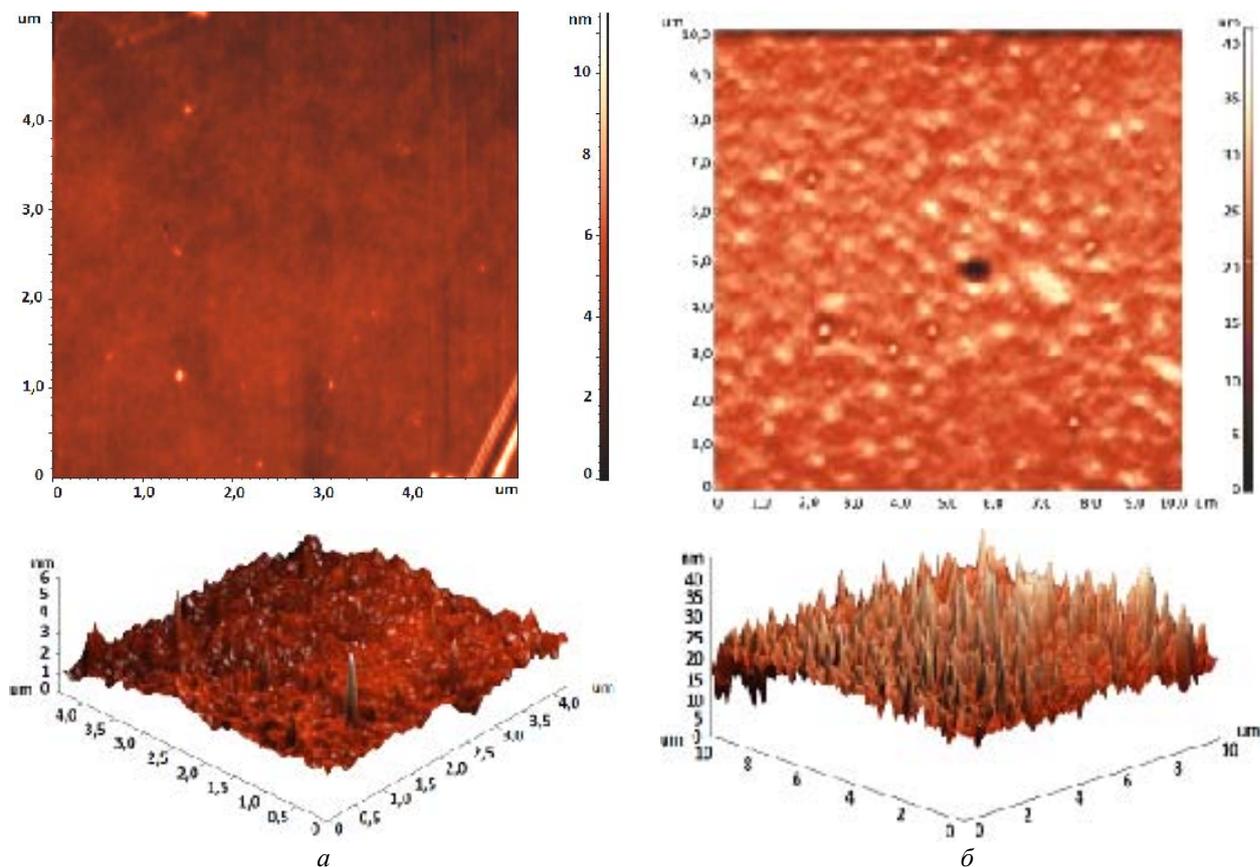


Рис. 3. Структура поверхности пленки полиуретана (а) и полиуретана, модифицированного десятью процентами полиметилфенилсилоксана (б)

Экспериментально вышеизложенные предположения подтверждают проведенные исследования наноструктуры поверхности на сканирующей зондовой установке. На рис. 3 представлены снимки поверхности полиуретанового покрытия (а) и полиуретанового покрытия, модифицированного десятью процентами ПМФС (б). Как показали исследования, немодифицированная полиуретановая пленка имеет гладкую поверхность и немногочисленные неоднородности, выступающие не более 6 нм. Однако при введении ПМФС картина поверхности кардинально изменяется. Практически вся поверхность состоит из сравнительно неглубоких, но многочисленных (более 150 на 1 кв. микрометр) образований, расположенных перпендикулярно к плоскости покрытия. Судя по эффективному диаметру новообразований, составляющему 2–5 нм, они представляют собой поляризованные вытянутые фрагменты трехмерных макромолекул полимерной структуры, образуемой при взаимодействии ПМФС с полиуретаном.

Влияние модификатора несомненно скажется не только на краевом угле смачивания, но и на влагопоглощении. Так, при введении пяти

процентов ПМФС влагопоглощение пленки снижается в два раза, а краевой угол увеличивается до 108 градусов (краевой угол смачивания чистого ПМФС 133 градуса) [13, 14]. Такое снижение влагопоглощения и увеличение краевого угла достигается за счет пространственной ориентации полярной макромолекулы. Метильные и фенильные радикалы располагаются в верхней части пленки, создавая на поверхности защитный влагонепроницаемый слой.

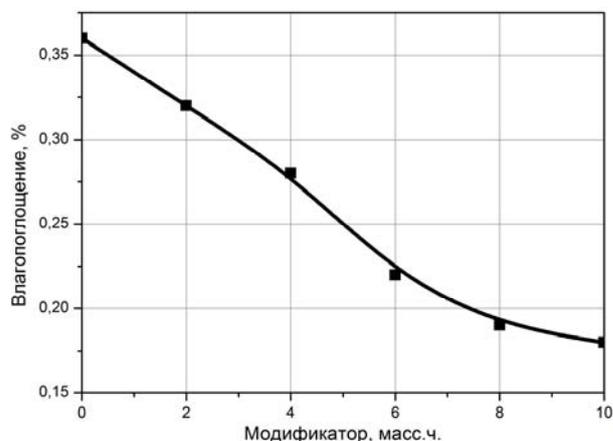


Рис. 4. Зависимость влагопоглощения полиуретанового покрытия от содержания модификатора

Введение модификатора более 10 % не эффективно, так как существенного изменения водопоглощения покрытия не происходит (рис. 4), краевой же угол становится равным 124 граду-

сам. Кроме того, вследствие стерического строения, возможно ухудшение адгезии модифицированного покрытия к любому типу поверхностей (см. таблицу).

Сравнительные характеристики модифицированного и немодифицированного полиуретана

Параметр	До модификации полиметилфенилсилоксаном	После модификации полиметилфенилсилоксаном (10 масс.ч.)
Твердость покрытия, условных единиц	0,81	0,62
Влагопоглощение, %	0,36	0,18
Прочность при отрыве, МПа	0,97	0,59
Краевой угол смачивания, град	94	124

Реакция между изоцианатными группами предполимера и гидроксильными группами ПМФС увеличивает количество гидрофобных уретановых связей в отвержденном покрытии. Однако, в отличие от равномерно сшитого и плотноупакованного немодифицированного полиуретана, введение ПМФС способствует получению более развитой поверхности за счет невозможности получения плотной упаковки макромолекулы. Соответственно, полученная развитая шероховатая поверхность гидрофобного силоксансодержащего покрытия становится еще более гидрофобной вследствие усиления эффекта за счет увеличения краевого угла смачивания.

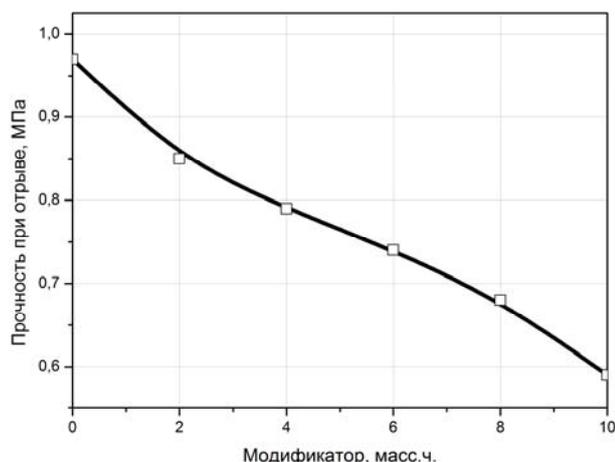


Рис. 5. Зависимость прочности при отрыве от содержания модификатора

Увеличение краевого угла смачивания и поверхностного натяжения модифицированной композиции частично сказывается также и на адгезии покрытия к поверхности подложки (рис. 5) [15]. Наличие гидроксильных групп в макромолекуле ПМФС и реакционноспособных изоцианатных групп, а также метильных и фе-

нильных радикалов, ориентированных особым образом, приводят к уменьшению количества полярных групп, необходимых для образования прочного электрического слоя на границе адгезив – субстрат. Исходя из теории адгезии, уменьшение концентрации отрицательного заряда на атомах кислорода и азота приводит также к снижению межмолекулярных взаимодействий с гидроксильными группами стеклянной подложки.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования показали, что полиуретановая однокомпонентная композиция может быть модифицирована полиметилфенилсилоксаном с гидроксильными группами, при этом модификация носит химический характер, образуя карбосилановые связи и более разветвленную структуру поверхности получаемого покрытия. Влагопоглощение модифицированной пленки уменьшается в два раза, а прочность при отрыве покрытия к подложке уменьшается до 0,59МПа, процесс отверждения сополимера увеличивается во времени. Поверхность пленки приобретает сильноразветвленный характер с многочисленными пиками и впадинами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Chukhlanov, V. Yu.* New polymer binders based on oligopiperylene styrene and alkoxy silanes / V. Yu. Chukhlanov, N. A. Kolysheva // International Polymer Science and Technology. – 2008. – 35, № 1.
2. *Чухланов, В. Ю.* Полиуретановое покрытие, модифицированное алкоксисилоаном, с повышенными эксплуатационными свойствами / В. Ю. Чухланов, М. А. Ионова // Строительные материалы. – 2012. – № 4. – С. 60–61.
3. *Волкова, Е. Р.* Исследование возможности использования наполненных полиуретановых материалов в качестве защитных покрытий / Е. Р. Волкова, В. В. Терешатов // Пластические массы. – 2009. – № 5. – С. 39–41.

4. *Ионова, М. А.* Модификация полиуретана тетраэтоксисилоном / В. Ю. Чухланов, М. А. Ионова // Химия в современном мире: тез. докл. V Междунар. конф. студентов и аспирантов. – СПб., 2010. – С. 325–326.
5. *Muzafarov, A. M.* Silicon Polymers / A. M. Muzafarov. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. – P. 100.
6. *Sykes, P.* A guidebook to mechanism in organic chemistry / P. Sykes. – New York: Longman Scientific & Technical, 1991. – P. 247.
7. *Anand Prabhu, A.* Mechanical and electrical studies of silicone modified polyurethane-epoxy intercrosslinked networks / A. Anand Prabhu, M. Alagar // Polymer Journal. – 2004. – Vol. 36, № 10. – P. 848–855.
8. *Bock, M.* Polyurethane for coating / M. Bock. – Hannover: Vincentz Verlag, 2001. – P. 215.
9. *Куркин, А. И.* Влияние природы полиола на основные свойства полиэфиуретандиолов / А. И. Куркин, А. В. Куликов // Строительные материалы. – 2008. – № 6. – С. 20–21.
10. *Ямский, В. А.* Влияние гидроксилсодержащих олигомеров на свойства двухкомпонентных полиуретановых красок / В. А. Ямский, В. А. Кофтюк // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 6. – С. 14.
11. *Измайлов, Б. А.* Модификация поверхности вещества функциональным кремнийорганическим соединением / Б. А. Измайлов, В. А. Васнев // Пластические массы. – 2011. – № 6. – С. 58–61.
12. *Ярмоленко, М. А.* Кинетические характеристики дисперсии кремнийорганических соединений в вакууме и молекулярная структура покрытий, полученных осаждением летучих соединений дисперсии / М. А. Ярмоленко, А. А. Рогачев, А. В. Рогачев, Д. Л. Горбочев // Проблемы физики, математики и техники. – 2011. – № 3(8). – С. 32–38.
13. *Ионова, М. А.* Снижение водопоглощения полиуретанового покрытия / М. А. Ионова, В. Ю. Чухланов // Современные направления теоретических и практических исследований 2012: тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса, 2012. – С. 85–87.
14. *Кербер, М. Л.* Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008 – 536 с.
15. *Доломатов, М. Ю.* Теория адгезии макромoleкулярных соединений и ее практическое использование / М. Ю. Доломатов, М. Ю. Тимофеева // Пластические массы. – № 3. – С. 45–47.

V. Yu. Chukhlanov, M. A. Ionova

MODIFICATION OF ONE-COMPONENT POLYURETHANE BY ORGANOSILICONE

Department of Chemistry and Ecology, Vladimir State University, Vladimir 600000, Russia

Abstract. In the article it's considered an interreacting of polyurethane prepolymer and organosilicone – polymethylphenylsiloxane – to get a protecting paint coating with improved operating properties. It's studied the influence of modifier on surface structure of cured coating.

Keywords: Polyurethane, Organosilicone, Polymethylphenylsiloxane, Protecting Coating.

С. С. Дрябина, К. М. Фотина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ОДНОИМЕННО ЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В РАСТВОРЕ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: s_dryabina@vstu.ru

Исследованы особенности поведения в растворе катионных полиэлектролитов на основе поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний-метилсульфата (К1) и поли-N,N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоил-аммонийметилсульфата (К2). Методами капиллярной вискозиметрии и динамического светорассеяния выявлено, что в растворе при совместном присутствии двух катионных полиэлектролитов гидродинамические радиусы их макромолекул уменьшаются по сравнению с размерами макромолекул в растворах индивидуальных полимеров.

Ключевые слова: катионный полиэлектролит, раствор двух полимеров, коэффициент набухания, термодинамическая совместимость, гидродинамический радиус.

Проблема агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем – актуальная и важная в физической и коллоидной химии. Одним из перспективных путей решения

этой проблемы является использование катионных флокулянтов, позволяющих регулировать не только кинетические параметры осаждения модельных и реальных дисперсий, а также размеры и плотность образующихся флокул и осадков [1, 2]. Востребованность и эффективность катионных полиэлектролитов в качестве флокулянтов обуславливает более тщательное

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ – 4761.3012.3 и при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0798).

и глубокое исследование их свойств и характера поведения макромолекул в растворах, влияния ионной силы, природы растворителя, молекулярной массы, плотности заряда и прочих условий.

Наиболее эффективным в процессах флокуляции является совместное применение растворов одноименно заряженных полиэлектролитов. Так, в работах [1, 3] установлено, что в присутствии растворов двух катионных полиэлектролитов на основе поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметил-сульфата и поли-N,N-диметилдиаллиламмонийхлорида имеет место повышение скорости седиментации частиц водной дисперсии каолина вследствие синергического действия этих двух флокулянтов, что приводит к формированию флокул повышенной плотности и прочности, не деформирующихся на стадии уплотнения осадка. Выявленный синергизм флокулирующего действия может проявляться за счет снижения эффекта полиэлектролитного набухания адсорбированных макромолекул.

Было отмечено [4, 5, 6], что именно конформационное состояние адсорбированных на частицах макромолекул определяет структуру флокул. Флокулы, образующиеся при введении индивидуальных полиэлектролитов, являются

достаточно рыхлыми образованиями и содержат, кроме частиц каолина, большое количество дисперсионной среды. В результате адсорбции из раствора макромолекул двух полимеров разной природы в системе происходит концентрирование полимерных молекул в объеме флокул. Однако сосуществование петель разной природы в микрообъеме термодинамически невыгодно, и в результате происходит компактизация флокул в целом, что приводит к повышению скорости их осаждения.

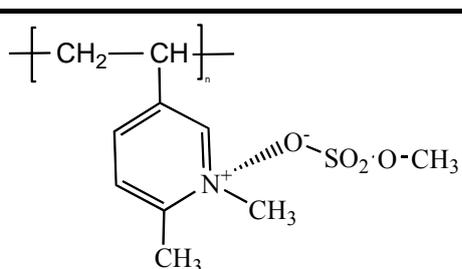
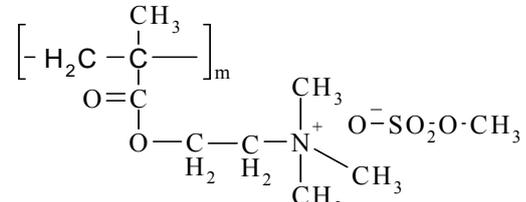
Представляется интересным выявить особенности поведения и взаимодействия макромолекул двух катионных полиэлектролитов в растворе.

Целью данного исследования является изучение гидродинамических свойств растворов двух катионных полиэлектролитов и оценка гидродинамических радиусов при различных соотношениях полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали растворы катионных полиэлектролитов на основе поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметил-сульфата (K₁) и поли-N,N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоиламмоний-метилсульфата (K₂), характеристики которых представлены в таблице.

Характеристики полиэлектролитов

Обозначение	Формула	N*, мэкв/г	[η], дл/г	η _{сп} , дл/г	α _η
K ₁		4,08	3,21	73,3	2,84
K ₂		3,86	3,98	135,2	3,24

Примечание. * – плотность заряда мономерного звена.

Растворы двух катионных полиэлектролитов готовили смешением готовых исходных растворов каждого полимера. Исследовали водные и водно-солевые растворы при различном массовом соотношении катионных поли-

электролитов K₁:K₂ в растворе: 0,2:0,8; 0,4:0,6; 0,5:0,5; 0,6:0,4 и 0,8:0,2.

Характеристическую вязкость [η] измеряли в водно-солевом растворе (2 М NaCl), приведенную вязкость η_{сп} – в водном растворе при

концентрации полимера 0,01 масс.% в стеклянном вискозиметре Убеллоде. Затем определяли коэффициент набухания макромолекулярного клубка по формуле:

$$\alpha = \left(\frac{\eta_{sp}}{[\eta]} \right)^{1/3}.$$

Молекулярно-массовые характеристики растворов определяли методом динамического светорассеяния, который позволяет определить коэффициенты диффузии и гидродинамические радиусы молекул. Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света измеряли на фотометре рассеянного лазерного света «PhotoCor Complex» фирмы «PhotoCor». Математическую обработку корреляционных функций проводили с помощью программы ALV-Correlator [7].

Для проведения исследований по динамическому светорассеянию готовили водно-солевые растворы (в 0,05 М NaCl) концентраций 0,02–0,1 % при различном соотношении катионных полиэлектролитов K₁:K₂. Растворы перед измерением тщательно обеспыливали путем многократного (не менее 6–7 раз) фильтрования через мембранные фильтры «Millipore Millex-GN Nylon» с размером пор 0,2 мкм. Измерения интенсивности рассеяния света проводили при 25 °С в кварцевой кювете с иммерсионной жидкостью (толуолом), предварительно термостатируя образец в течение 10–15 мин.

Для определения коэффициентов диффузии автокорреляционную функцию флуктуации интенсивности рассеяния света копили в течение 600 секунд при различных углах θ от 60 до 120°. Обработку результатов динамического рассеяния света проводили с помощью программ ALV Correlator. Из каждой полученной автокорреляционной функции определяли время релаксации макромолекулы, после чего строили зависимость обратного времени релаксации макромолекулы от квадрата волнового вектора и определяли коэффициент диффузии D_z как тангенс угла наклона полученной зависимости. Далее из концентрационных зависимостей коэффициента диффузии определяли средний коэффициент трансляционной диффузии $(D_z)_0$, усредненный по всем типам рассеивающих частиц, путем экстраполяции значений коэффициентов диффузии D_z на нулевую концентрацию. Из полученных значений $(D_z)_0$ рассчитывали средний гидродинамический размер рассеивающих частиц (R_h) по уравнению Стокса (априори принимая, что макромолекулы имеют сферическую форму):

$$f = 6\pi\eta_0 R_h,$$

где f – коэффициент поступательного трения макромолекулы, рассчитываемый по формуле:

$$(D_z)_0 = kT/f.$$

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие между макромолекулами в растворе можно оценить по их гидродинамическим свойствам. Наиболее простым способом является анализ зависимостей вязкости, а более точным – анализ коэффициента диффузии и гидродинамического радиуса макромолекул. В случае полиэлектролитов вязкость можно определить в состоянии подавленной ионизации и компактной конформации клубка, а также в условиях, когда макромолекулы набухают и принимают форму развернутых макроионов. Вероятно, для растворов, содержащих макромолекулы двух различных по природе катионных полиэлектролитов, конформация макромолекул значительным образом будет зависеть от соотношения полимеров в общем растворе. Для выявления такой зависимости были исследованы водные и водно-солевые растворы при совместном присутствии двух катионных полиэлектролитов.

Методом вискозиметрии были определены значения удельной вязкости для растворов при различном соотношении K₁:K₂. При отсутствии специфических межмолекулярных взаимодействий между макромолекулами K₁ и K₂ в общем растворе можно рассчитать значения вязкости из принципа аддитивности [8]:

$$\eta_{уд}^{ад} = \eta_{уд}(K_1) \cdot w(K_1) + \eta_{уд}(K_2) \cdot w(K_2),$$

где $\eta_{уд}(K_1)$ и $\eta_{уд}(K_2)$ – значения удельной вязкости растворов полиэлектролитов K₁ и K₂; $w(K_1)$, $w(K_2)$ – массовая доля раствора K₁ и раствора K₂ в общем растворе.

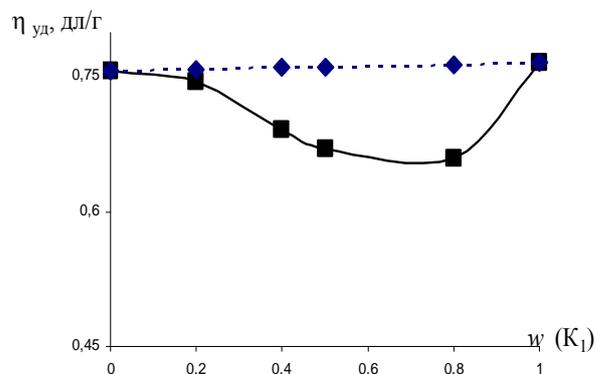


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости $\eta_{уд}$ водного раствора при совместном присутствии двух катионных полиэлектролитов от соотношения K₁:K₂

Экспериментальная и расчетная аддитивная зависимости для различных соотношений катионных полиэлектролитов в общем растворе представлены на рис. 1. Видно, что экспериментальная кривая (сплошная линия) отличается от расчетной (пунктирная линия) в сторону отрицательных отклонений, это характеризует изменение конформационного состояния макромолекул в растворе. Наличие такого характера отклонений свидетельствует о том, что происходит уменьшение гидродинамического объема и при всех соотношениях $K_1:K_2$ он меньше аддитивной величины.

В условии подавленной ионизации были изучены зависимости удельной (рис. 2) и характеристической (рис. 3) вязкостей растворов двух катионных полиэлектролитов различных соотношений и также сопоставлены с рассчитанными значениями по принципу аддитивности:

$$[\eta]_{ад} = [\eta]_{K1} w_{K1} + [\eta]_{K2} w_{K2},$$

где $[\eta]_{K1}$ и $[\eta]_{K2}$ – характеристические вязкости растворов полиэлектролитов K_1 и K_2 ; w_{K1} , w_{K2} – массовая доля раствора K_1 и раствора K_2 в общем растворе.

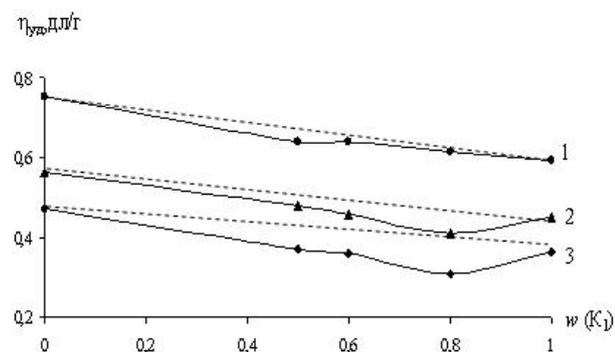


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости от концентрации водно-солевого раствора при совместном присутствии двух катионных полиэлектролитов от соотношения $K_1:K_2$:
1 – $C_{пол} = 0,2$ г/дл; 2 – $C_{пол} = 0,15$ г/дл; 3 – $C_{пол} = 0,12$ г/дл.

Как видно из рис. 2 для водно-солевых растворов также наблюдаются более низкие значения удельной вязкости по сравнению с растворами индивидуальных полиэлектролитов и ниже аддитивных величин на всем интервале соотношений полиэлектролитов в общем растворе. Причем при изменении суммарной концентрации полимеров в растворе ($C_{пол}$) характер таких отклонений сохраняется.

На рис. 3 показано, что зависимости экспериментально определенной величины характеристической вязкости для растворов двух катионных полиэлектролитов различного соотношения K_1 и K_2 также не совпадают с прямой

аддитивности (пунктирная линия). Полученные данные для водно-солевых растворов указывают на изменение конформации макромолекул при совместном присутствии в растворе макромолекул термодинамически несовместимых полиэлектролитов.

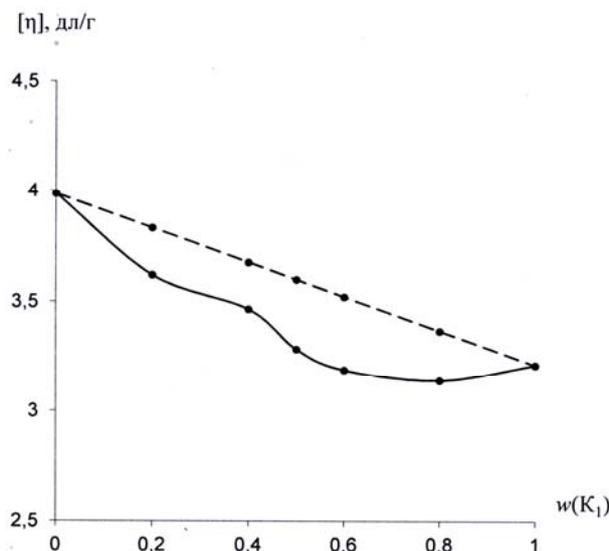


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ раствора при совместном присутствии двух катионных полиэлектролитов от соотношения $K_1:K_2$

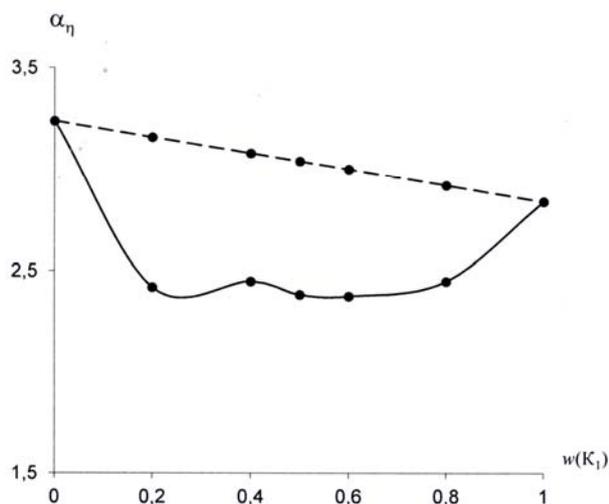


Рис. 4. Зависимость коэффициента набухания α_η от соотношения $K_1:K_2$ в растворе

По данным исследования гидродинамических свойств растворов можно оценить коэффициент набухания макромолекул, зависимость которого представлена на рис. 4. Зависимость также характеризуется наличием отрицательных отклонений от аддитивной прямой:

$$\alpha_\eta = \alpha_\eta(K_1) \cdot w(K_1) + \alpha_\eta(K_2) \cdot w(K_2),$$

что еще раз подтверждает изменение конформации макромолекул в сторону их компактизации,

однако они остаются достаточно высокими для всех соотношений K_1 и K_2 в общем растворе.

По-видимому, для растворов, содержащих два катионных полиэлектролита наблюдается эффект их термодинамической несовместимости и, как следствие, компактизация макромолекул, который проявляется в отрицательных отклонениях экспериментальных значений гидродинамических параметров от расчетных аддитивных. Эти данные хорошо согласуются с результатами работы [1], что позволяет пред-

положить проявление полученных зависимостей для любых растворов термодинамически несовместимых полиэлектролитов.

С целью подтверждения высказанных предположений об изменении конформации макромолекул растворы двух катионных полиэлектролитов при различных соотношениях $K_1:K_2$ были детально изучены методом динамического светорассеяния и непосредственно определены гидродинамические радиусы макромолекул и их коэффициенты диффузии.

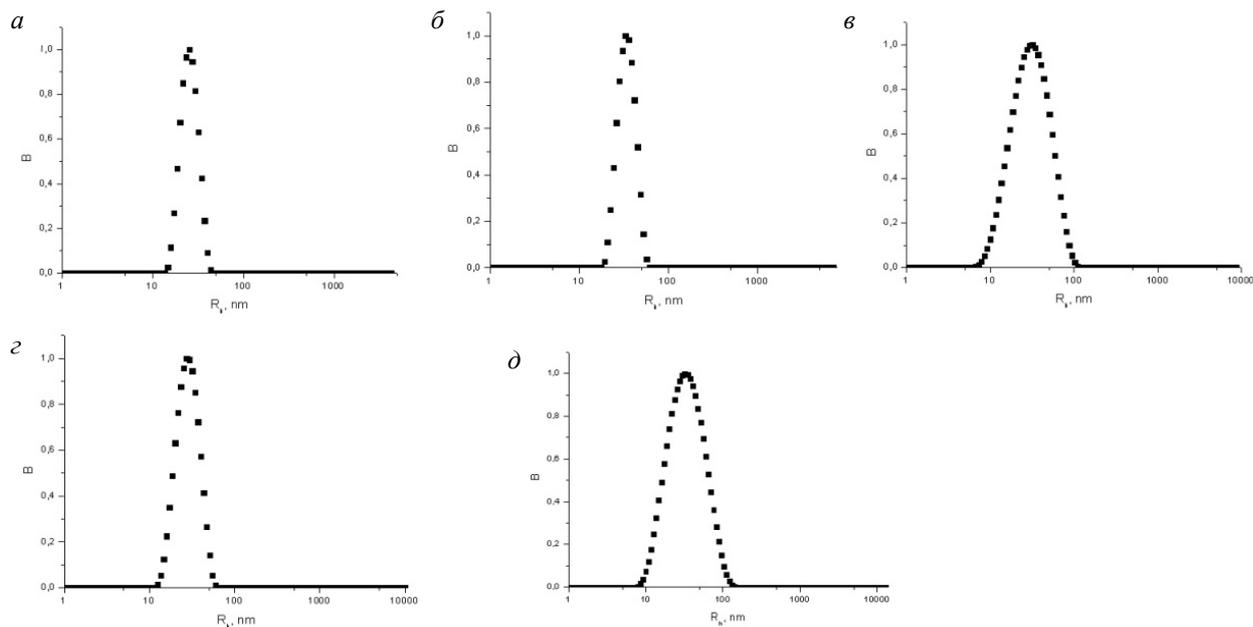


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по размерам в растворе при совместном присутствии K_1 и K_2 (0,8:0,2).

Суммарная концентрация полимеров в растворе $C = 0,04\%$, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$:

$a - \theta = 60^\circ$, $\text{б} - \theta = 80^\circ$, $\text{в} - \theta = 90^\circ$, $\text{з} - \theta = 100^\circ$, $\text{д} - \theta = 120^\circ$

В ходе исследования были получены типичные гистограммы распределения частиц по размерам, восстановленные из автокорреляционных функций (рис. 5). Гистограммы характеризуются мономодальным распределением частиц по размерам с максимумом, соответствующим эффективному гидродинамическому радиусу рассеивающих частиц $R_h = 30\text{--}45\text{ nm}$.

На рис. 6 представлены гистограммы распределения частиц по размерам для растворов индивидуальных полиэлектролитов и для раствора при совместном присутствии K_1 и K_2 . Видно, что в общем растворе несколько выше полидисперсность, это говорит о наличии в растворе макромолекул двух различных по природе полиэлектролитов.

По полученным данным можно говорить о диффузионном характере движения монодисперсных частиц, что подтверждается и линейной

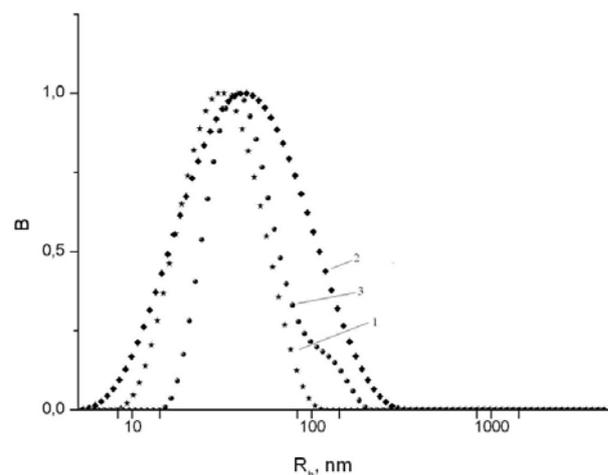


Рис. 6. Гистограммы распределения частиц по размерам для растворов индивидуальных полиэлектролитов и раствора двух катионных полимеров при совместном присутствии. $\theta = 60^\circ$, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 0,1\%$:

1 – K_2 ; 2 – $K_1:K_2$ 0,5:0,5; 3 – K_1

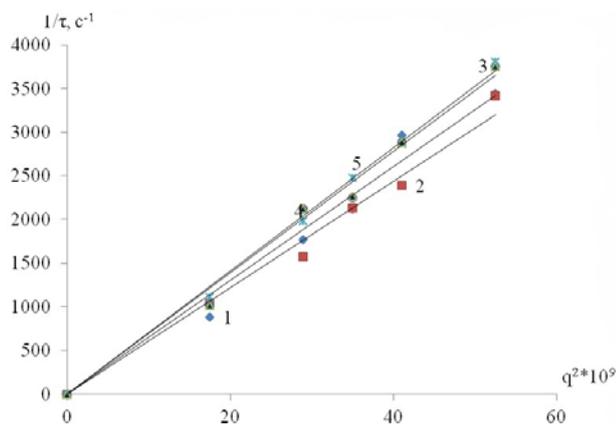


Рис. 7. Зависимость обратного времени релаксации от квадрата волнового вектора для растворов двух полиэлектролитов при общей концентрации: 1 – $C=0,02\%$; 2 – $C=0,04\%$; 3 – $C=0,06\%$; 4 – $C=0,08\%$; 5 – $C=0,1\%$

ной зависимостью обратного времени релаксации макромолекулы от квадрата волнового вектора. Пример таких зависимостей для раствора при совместном присутствии K_1 и K_2 соотношения 0,5:0,5 представлен на рис. 7. Для всех изученных соотношений были получены аналогичные линейные зависимости. По тангенсу угла наклона данных зависимостей определяли эффективные значения коэффициентов диффузии D_z , которые использовали в расчете средних коэффициентов трансляционной диффузии $(D_z)_o$. Из полученных значений $(D_z)_o$ рассчитывали средний гидродинамический радиус рассеивающих частиц (R_h).

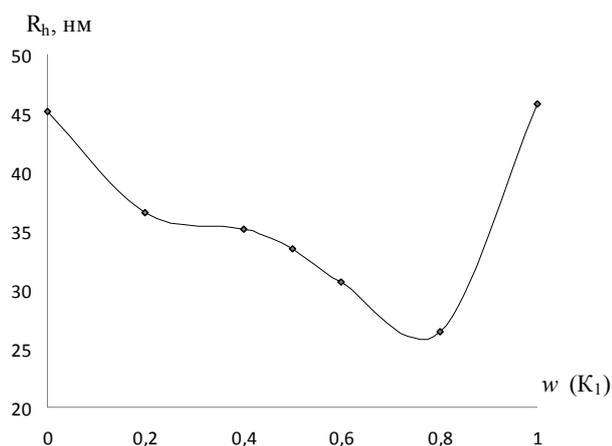


Рис. 8. Зависимость эффективного гидродинамического радиуса макромолекул от соотношения компонентов в смеси $K_1:K_2$

Зависимость эффективного гидродинамического радиуса (R_h) макромолекул полиэлектролитов от соотношения компонентов в смеси представлена на рис. 8.

Видно, что для различных соотношений катионных полиэлектролитов K_1 и K_2 в общем

растворе наблюдается уменьшение эффективного гидродинамического радиуса. Это непосредственно подтверждает высказанные предположения по результатам вискозиметрических исследований о компактизации макро клубков в растворе при совместном присутствии двух одноименно заряженных полиэлектролитов.

Таким образом, методами вискозиметрии и динамического светорассеяния показано снижение удельной и характеристической вязкостей, а также эффективного гидродинамического радиуса молекул в растворе при совместном присутствии двух катионных полиэлектролитов различных соотношений $K_1:K_2$. Это вызвано компактизацией макромолекул по сравнению с более развернутой конформацией макромолекул в растворах индивидуальных полиэлектролитов.

Полученные закономерности обусловлены термодинамической несовместимостью изученных катионных полиэлектролитов в общем растворе, что вызывает значительные изменения в конформации макромолекул полиэлектролитов различной природы K_1 и K_2 , а именно происходит сжатие полиэлектролитных клубков, то есть снижается эффективный гидродинамический радиус.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Новаков, И. А.* Закономерности флокуляции водных дисперсий бинарными композициями на основе катионных полиэлектролитов / И. А. Новаков [и др.] // Коллоидный журнал. – 2009. – № 10. – Т. 71. – С. 97–103.
2. *Дрябина, С. С.* Флокулирующие свойства бинарных смесей катионных полиэлектролитов / С. С. Дрябина, [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 1). – С. 126–132.
3. *Дрябина, С. С.* Особенности формирования флоклов и осадков в присутствии бинарной смеси полиэлектролитов / С. С. Дрябина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2005. – № 7. – Т. 78. – С. 1169–1173.
4. *Palomino, D.* Comparison of two cationic polymeric flocculant architectures on the destabilization of negatively charged latex suspensions / D. Palomino, D. Hunkeler, S. Stoll // Polymer. – 2011. – № 4. – V. 52. – P. 1019–1026.
5. *Gonzalez, G.* Flocculation efficiency of blends of short and long chain polyelectrolytes/ G. Gonzalez, J. C. de la Cal, J. M. Asua // Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects. – 2011. – № 1–3. – V. 385. – P.166–170.
6. *Западин, А. А.* Исследование влияния молекулярной массы поли-N,N,N,N – триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфата на устойчивость водной суспензии Na-монтмориллонита / А. А. Западин [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 165–170.

7. Литманович, Е. А. Проблема бимодальных распределений в методе динамического светорассеяния: теория и эксперимент / Е. А. Литманович, Е. М. Ивлева // Высокомолекулярные соединения. – 2010. – № 6. – Т. 52. – С. 1010–1017.

8. Бельникевич, Н. Г. О корректности использования вискозиметрии как теста на комплексообразование в смесях полимеров / Н. Г. Бельникевич, Т. В. Будтова, О. В. Николаева, С. А. Веснеболоцкая // Высокомолекулярные соединения. – 2002. – № 2. – Т. 44. – С. 341–346.

S. S. Dryabina, K. M. Fotina, A. V. Navrotskii, I. A. Novakov

THE BEHAVIOR FEATURES OF LIKE-CHARGED POLYELECTROLYTES MACROMOLECULES IN THE SOLUTION

Volgograd State Technical University

Abstract. The behavior features of the cationic polyelectrolyte solutions based on poly-1,2-dimethyl-5-vinyl pyridine-methyl sulfate (K1) and poly-N,N,N,N- trimethyl hydroxy ethyl methacryloyl ammonium methylsulfate (K2) have been studied. By the capillary viscometry and dynamic light scattering it was revealed that simultaneous presence of two cationic polyelectrolytes in the solution reduces hydrodynamic radii of the macromolecules compared with the size of macromolecules in solutions of individual polymers.

Keywords: cationic polyelectrolyte, two polymers solution, swelling coefficient, thermodynamic compatibility, hydrodynamic radius.

*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**

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ УРЕТАНАМИ

*Волгоградский государственный технический университет
**ОАО «ПОЛИЭФ» (Республика Башкортостан, г. Благовещенск)

E-mail: kudashev-sv@yandex.ru

Проведена поверхностная модификация гранулята полиэтилентерефталата фторсодержащими форполимерами, содержащими уретановые группы. Установлено, что модификации подвергается преимущественно поверхностный слой размером 12–28 мкм. Показан стабилизирующий эффект от введения фторсодержащих уретанов на характер повышения гидролитической устойчивости и термоокислительной стабильности полиэтилентерефталата.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, полифторированные соединения, уретаны, модификация.

Модификация полимеров с целью получения материалов с новыми или улучшенными свойствами привлекает постоянный интерес исследователей, поскольку исходные материалы часто не обладают комплексом свойств и характеристик, необходимых для того или иного их практического применения [1–7]. Применение полиэтилентерефталата (ПЭТ) для производства материалов широкого профиля использования требует универсальных способов его стабилизации, что не достигается в настоящее время существующими органическими и минеральными модификаторами [6–8]. Поли- и перфторированные соединения для этих 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.) [8, 9]. В то же время использование фторированных диолов в синтезе модифицированного ПЭТ приводит к тому, что они плохо этерифицируются кислотами, что затрудняет целенаправленное промышленное получение полиэфира, обладающего улучшенным комплексом свойств [10].

Цель работы – изучение особенностей поверхностной модификации ПЭТ-гранулята фторсодержащими уретанами для получения сложного полиэфира с улучшенной гидролитической и термоокислительной стабильностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сложного полиэфира использовали высоковязкий (кристаллический) и аморфный ПЭТ-гранулят (средний размер гранул 3x3 мм) производства ОАО «ПОЛИЭФ» (Республика Башкортостан, г. Благовещенск) с содержанием концевых карбоксильных групп 30 ммоль/кг и 40 ммоль/кг соответственно (ТУ 2226-008-39989731-2009). Для модифика-

* 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).

ции сложного полиэфира применяли фторсодержащие уретаны (ФУ) в виде смеси форполимеров, одновременно получаемых реакцией 4,4'-дифенилметандиизоцианата с 1,1,5-тригидроперфторпентанолом-1 [11].

Поверхностную модификацию ПЭТ-гранул в интервале концентраций ФУ 0,5–3,0 % масс. осуществляли раствором методом с использованием хлорбензола квалификации «ЧДА».

Пример методики модификации. В стеклянную колбу помещали 100 г гранулята ПЭТ, 2 г ФУ и 300 мл хлорбензола. Колбу термостатировали при температуре 120 °С в течение 4 ч и затем отгоняли растворитель. Поверхностно-модифицированный гранулят ПЭТ сушили при 100 °С под вакуумом.

Поверхностно-модифицированные ПЭТ-гранулы исследовали методами импульсного твердофазного ЯМР при частоте 300,13 МГц и температуре 27 °С (спектрометр «Bruker AVANCE-300»), рентгеновской дифрактометрии «на отражение» в больших углах (автоматизированный дифрактометр «ДРОН-3», излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), Ni-фильтр), ИК-Фурье спектроскопии (спектрофотометр «Nicolet-6700»), термогравиметрии (ТГА) в воздушной атмосфере (дериватограф «Q-1000» системы «Паулик-Паулик-Эрдей» (МОН, Венгрия)), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, калориметры «Netzsch DSC 204 F1 Phoenix» и «Mettler Toledo DSC 822^s»), а также методом атомно-силовой сканирующей зондовой микроскопии (АСМ, микроскоп «Solver PRO» с кремниевыми зондами жесткостью 40 Н/м и радиусом кривизны иглы 10 нм). Навеска образцов для снятия кривых ТГА и ДСК составляла 16–20 мг, скорость подъема температуры 10 °С·мин⁻¹.

Измерение характеристической вязкости осуществляли с использованием стеклянного капиллярного вискозиметра «Уббелоде» (тип 1С по ИСО 3105) путем растворения навески полимера в смеси растворителей фенол : тетрахлорэтан (60:40 масс.). Цветовые величины L^* (показатель светлости, характеризует бело-черную яркость) и b^* (индекс цветности, характеризует сине-желтый оттенок) определяли на основе метода дифференциальной колориметрии по Международной колориметрической системе СИЕ.

Определение мольной доли карбоксильных групп основано на титровании гидроксидом натрия навески ПЭТ, растворенной в смеси *o*-крезол : хлороформ (70:30 масс.), с последующим обратным титрованием соляной кислотой.

Оценку массовой влаги в ПЭТ проводили кулонометрическим методом, основанным на определении количества воды, испаряемой в сушильной печи с поверхности гранул полиэфира и переносимой потоком азота в автоматическую титровальную установку Фишера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение 2 % ФУ в полиэфирную матрицу приводит к сдвигу температуры деструкции ($T_{5\%} \div T_{40\%}$) в область более высоких температур (табл. 1). В тоже время существенно повысить температуру начала деструкции с использованием растворного метода введения ФУ не удалось. Такой результат может быть связан с относительной неравномерностью распределения добавки в поверхностных горизонтах ПЭТ, а также повышением дефектности надмолекулярной структуры в процессе удаления растворителя, что приводит к некоторому разрыхлению межструктурных участков в полимере.

Таблица 1

Термоокислительная стабильность исходного и модифицированного ПЭТ

Материал	Температура, при которой происходит соответствующая потеря массы, °С							
	нач	5 %	10 %	15 %	20 %	30 %	40 %	50 %
<i>Кристаллический ПЭТ</i>								
ПЭТ	282	368	382	387	392	394	400	487
ПЭТ + 0,5 % ФУ	284	370	388	390	393	397	406	420
ПЭТ + 1,0 % ФУ	281	378	391	394	395	399	414	427
ПЭТ + 1,5 % ФУ	283	385	397	395	400	418	420	448
ПЭТ + 2,0 % ФУ	284	396	407	416	419	421	425	465
ПЭТ + 3,0 % ФУ	275	365	383	385	389	395	425	453
<i>Аморфный ПЭТ</i>								
ПЭТ	248	342	352	355	358	375	386	463
ПЭТ + 2,0 % ФУ	257	376	388	395	416	419	608	612

Анализ хрупких поперечных сколов ПЭТ-гранул методом АСМ-микроскопии позволил установить, что модификации подвергается преимущественно поверхностный слой размером 12–18 мкм (кристаллический полиэфир) и 22–28 мкм (аморфный полиэфир).

В свою очередь увеличение содержания ФУ до 3 % приводит к заметной сложности для равномерного распределения добавки в полимере, что также негативно сказывается и на термоокислительной стабильности полиэфира (рис. 1).

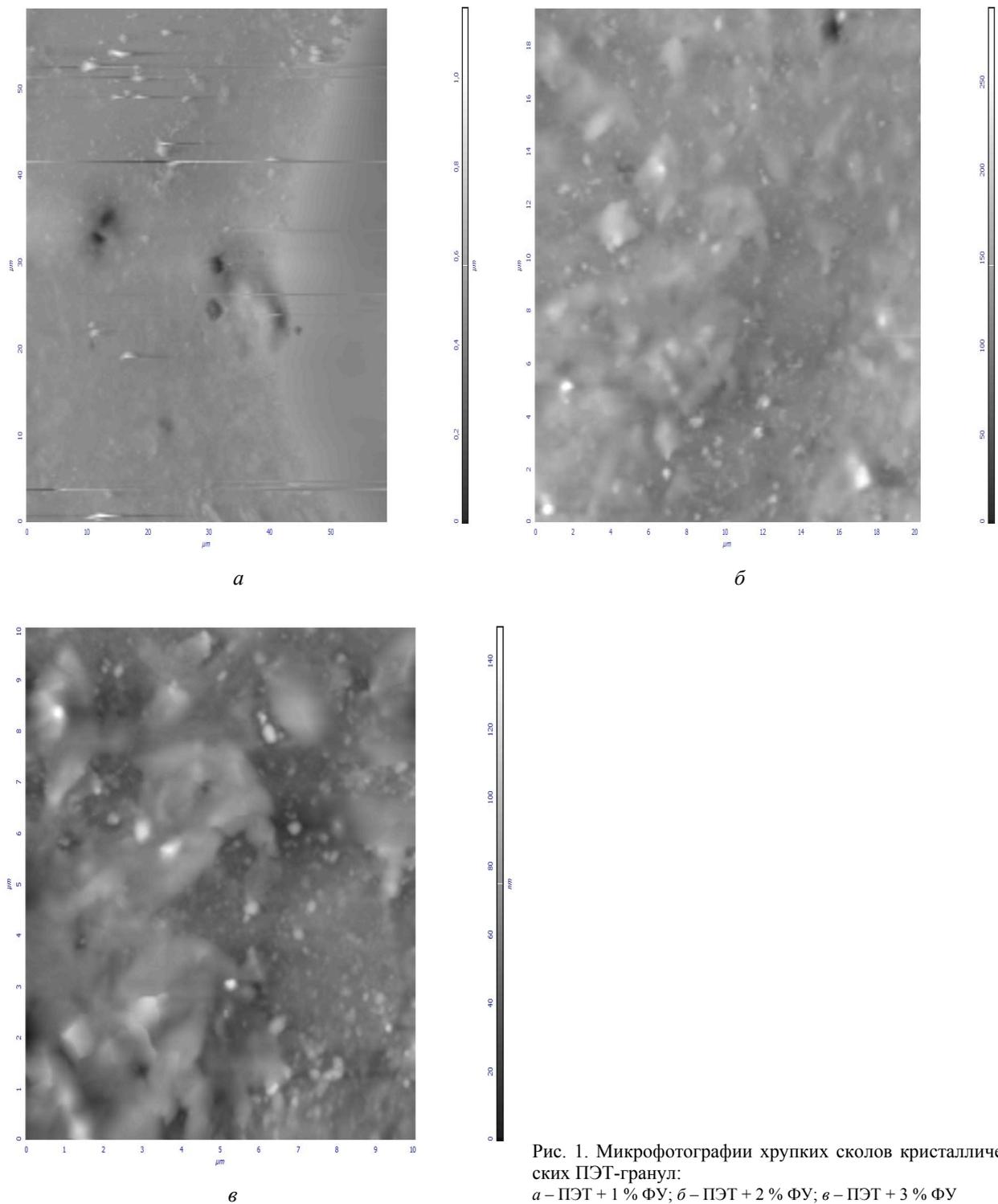


Рис. 1. Микрофотографии хрупких сколов кристаллических ПЭТ-гранул:
а – ПЭТ + 1 % ФУ; *б* – ПЭТ + 2 % ФУ; *в* – ПЭТ + 3 % ФУ

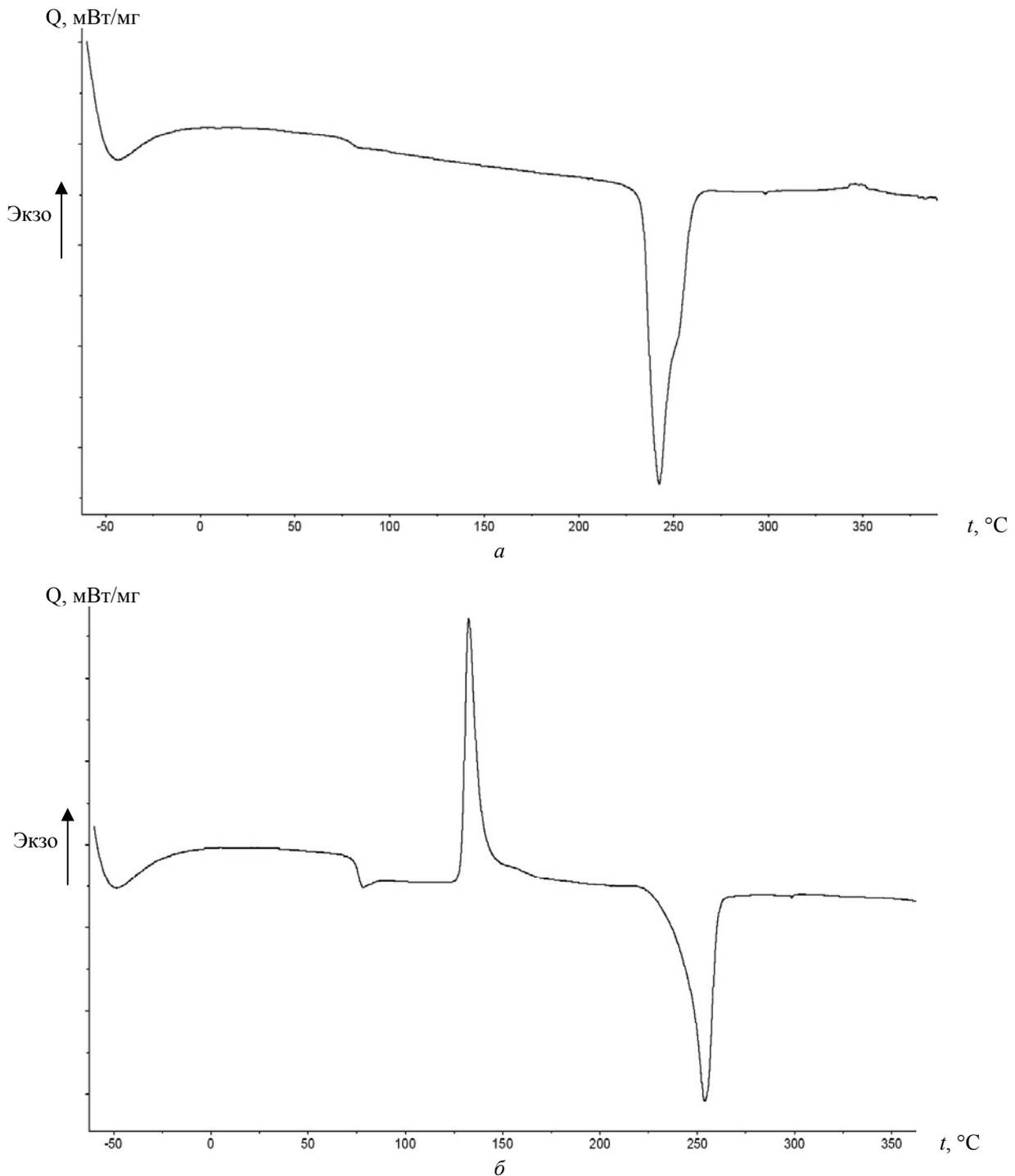


Рис. 2. Кривые ДСК ПЭТ-образов:
Q – тепловой поток; t – температура; а – кристаллический ПЭТ; б – аморфный ПЭТ

Представление о последовательности изменений, происходящих в кристаллическом и аморфном ПЭТ при нагревании или охлаждении, можно получить, используя метод ДСК (рис. 2). Так, подвижность структурных единиц макромолекулярной цепи оценивается коэффициентами температурных переходов [8, 9]:

- 1) α -переход – связан с уменьшением подвижности структурных единиц макромолекул вследствие начала кристаллизации;
- 2) β -переход – характеризует усиление вращательного движения метиленовых групп гликольного остатка и ароматического ядра;
- 3) γ -переход – описывает прекращение вращательного движения метиленовых групп

гош- и *транс*-конформаций в аморфной фазе полиэфира; этот низкотемпературный переход

влияет на барьерные свойства и газопроницаемость полимера (табл. 2).

Таблица 2

Температурные переходы и степень кристалличности в исходном и модифицированном ПЭТ

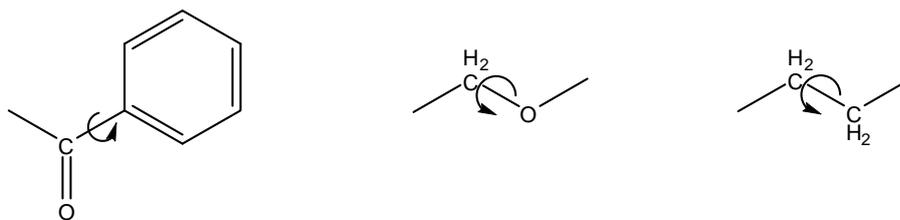
Материал	Степень кристалличности, %	Температурные переходы, °С		
		α -переход	β -переход	γ -переход
<i>Кристаллический ПЭТ</i>				
ПЭТ	48	168	78,4	-47
ПЭТ + 2,0 % ФУ	54 (57)*	192	66,2	-58
<i>Аморфный ПЭТ</i>				
ПЭТ	30	128,9	75,4	-50
ПЭТ + 2,0 % ФУ	41 (48)*	120,1	65,6	-48

Примечание. * – по данным рентгеновской дифракции.

Анализ данных таблицы указывает на возрастание температуры α -перехода на 24 °С для кристаллического ПЭТ-образца и на 8,8 °С для аморфного полимера, содержащих 2 % ФУ, что указывает на ассоциацию $\sim\text{C}=\text{O}$ (ПЭТ) $\text{H}-\text{N}\sim$ (ФУ), а также на межмолекулярные взаимодействия между атомами фтора перфторуглеродной цепи модификатора и метиленовыми группами гликольного остатка, приводящие к стабилизации надмолекулярной полиэфирной структуры. Уменьшение значения γ -перехода фактически на 11 °С свидетельствует о том, что ФУ могут являться центрами нуклеации (заро-

дышеобразования) и агентами разветвления макромолекулярной цепи [8, 9].

Изучение структуры модифицированного ПЭТ методом импульсного ЯМР в твердой фазе позволило установить хорошее соответствие с данными ДСК. Спектры ЯМР ^1H характеризуются широкой П-образной линией с шириной линии на полувысоте $\Delta\nu = 39000$ Гц и узкой центральной линией с шириной линии на полувысоте $\Delta\nu = 2700$ Гц с химическим сдвигом 6,5 м.д. (рис. 3). Введение 2 % масс. ФУ в полимер препятствует вращательному движению структурных фрагментов в областях, подвергшихся модификации:



и, следовательно, полной свободе макромолекулярной цепи, что связано с совокупными ассоциативными взаимодействиями между модификатором и полимером и выражается в ослаблении центральной узкой линии, а также в некотором увеличении полуширины П-образной линии. Такой результат особенно ценен при получении полиэфирных материалов с малым коэффициентом диффузии газов через матрицу.

Важно, что введение 2 % ФУ в ПЭТ приводит к уширению интервала температуры стеклования и ее сдвигу в сторону более низких

температур, что рядом авторов связывается с некоторым повышением молекулярной массы полиэфира за счет его модификации по концевым группам (табл. 3) [8, 9]. Однако столь же выраженного эффекта в случае температуры плавления модифицированного полимера не наблюдается. Совокупность полученных результатов свидетельствует о формировании вторичных надмолекулярных структур в поверхностных областях модифицированного полиэфира, существенно отличающихся по длине складок макромолекулярных цепей в кристаллитах по сравнению с исходным ПЭТ [8].

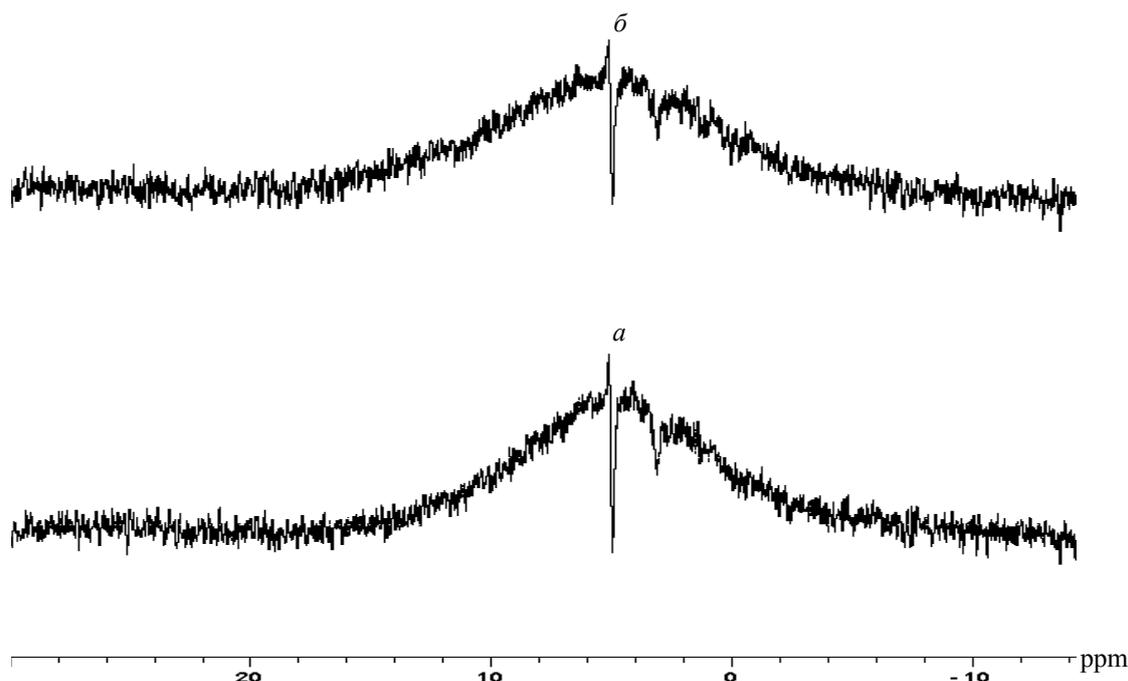


Рис. 3. Импульсные твердофазные ЯМР ¹H-спектры исходного (а) и модифицированного (б) кристаллического ПЭТ

Таблица 3

Теплофизические свойства исходного и модифицированного ПЭТ

Материал	Температура стеклования, °С	Изменение удельной теплоемкости в интервале стеклования, Дж/г·°С	Температура размягчения, °С	Температура плавления, °С	Значение энтальпии в точке плавления, Дж/г
<i>Кристаллический ПЭТ</i>					
ПЭТ	74,9–81,8	0,074–0,083	233,2–237,5	246,1–247,5	–62,62
ПЭТ + 2,0 % ФУ	60,7–71,6	0,022–0,040	234,6–238,8	246,4–248,1	–56,29
<i>Аморфный ПЭТ</i>					
ПЭТ	73,6–76,8	0,319–0,351	208,4–212,1	238,8–245,0	–42,79
ПЭТ + 2,0 % ФУ	44,9–86,3	0,001–0,086	220,6–227,3	232,7–250,4	–36,80

Таблица 4

Устойчивость исходного и модифицированного ПЭТ в агрессивных средах

Материал	Водопоглощение за 24 часа, %	Потеря массы образца при его экспозиции в течение 30 мин в агрессивной среде, %				
		Водопроводная вода (200 °С)	5 % соляная кислота (120 °С)	10 % гидроксид натрия (120 °С)	Гипохлорит натрия (80 °С)	Бензол (80 °С)
<i>Кристаллический ПЭТ</i>						
ПЭТ	0,3	0,7	4,2	5,6	4,1	0,9
ПЭТ + 2,0 % ФУ	0,1	0,4	3,5	3,8	2,7	0,3
<i>Аморфный ПЭТ</i>						
ПЭТ	2,1	6,8	5,8	8,3	8,6	3,0
ПЭТ + 2,0 % ФУ	0,5	1,1	4,7	5,0	5,2	0,5

Поверхностное модифицирование ПЭТ-гранул ФУ способствует повышению их гидролитической устойчивости в среднем в два раза (табл. 4). Кроме того, модифицированный ПЭТ характеризуется в три (кристаллический ПЭТ)

и 4,2 раза (аморфный ПЭТ) меньшим водопоглощением. Микрофотографии поверхности полиэфирных гранул после испытаний в агрессивных средах характеризуются уменьшением доли микровыступов, трещин и бороздок, воз-

никающих в результате разрушения полимера, что достигается совокупным влиянием перфторалкильных фрагментов в составе модификато-

ра, а также структурной реорганизацией макромолекулярной системы под влиянием вводимого ФУ (рис. 4).

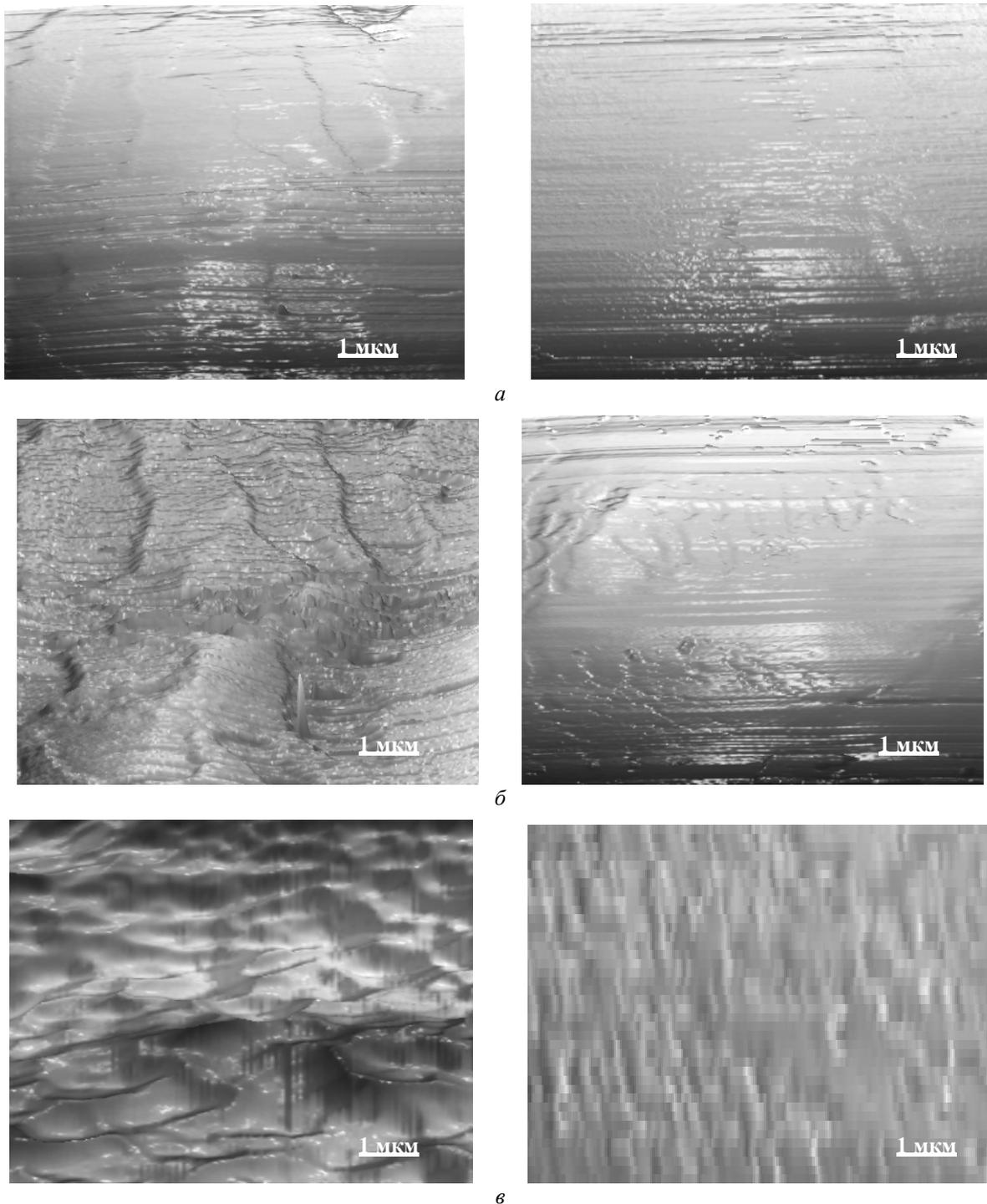


Рис. 4. Микрофотографии поверхности кристаллических ПЭТ-гранул после испытаний в агрессивных средах: слева – исходный ПЭТ, справа – ПЭТ + 2 % ФУ; а – выдержка в воде в течение 24 ч; б – кипячение в 5 % соляной кислоте при 120 °С в течение 30 мин; в – кипячение в растворе гипохлорита натрия при 80 °С в течение 30 мин

Сложный полиэфир может содержать и гидроксильные и карбоксильные концевые группы. Строгий контроль за балансом концевых групп в производственных условиях важен как для регу-

лирования процесса получения, так и переработки ПЭТ. При этом концевые карбоксильные группы в ПЭТ могут катализировать реакцию гидролиза при температурах стеклования поли-

мера и выше ее, что вызывает частичную деструкцию макромолекул особенно в присутствии влаги с образованием терефталевой кислоты и олигомерного белого налета в процессах экструзии и литья под давлением [8–10].

Ароматические изоцианаты способны дос-

таточно активно реагировать с соединениями, содержащими активный водород [9]. Взаимодействие концевых карбоксильных групп полиэфира и изоцианатных групп модификатора способно приводить к образованию смешанного ангидрида:

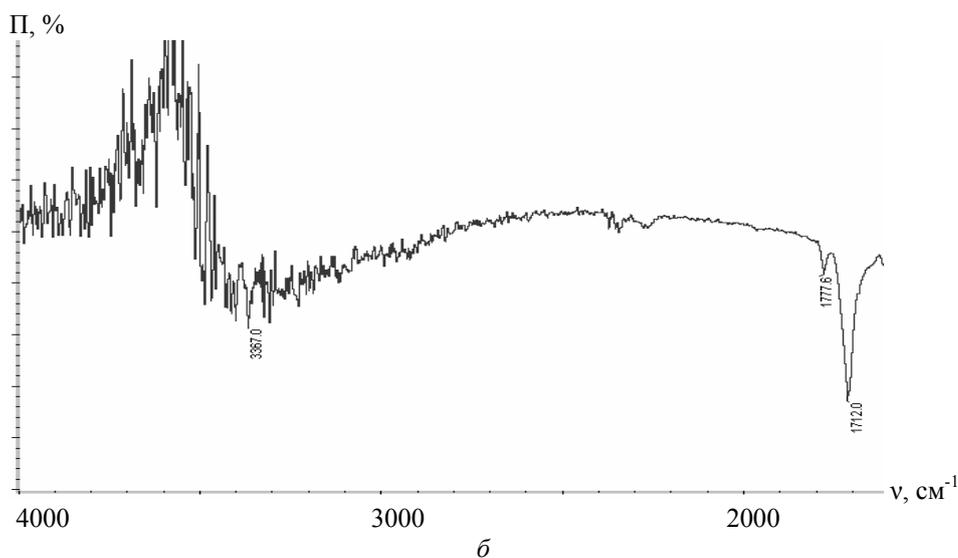
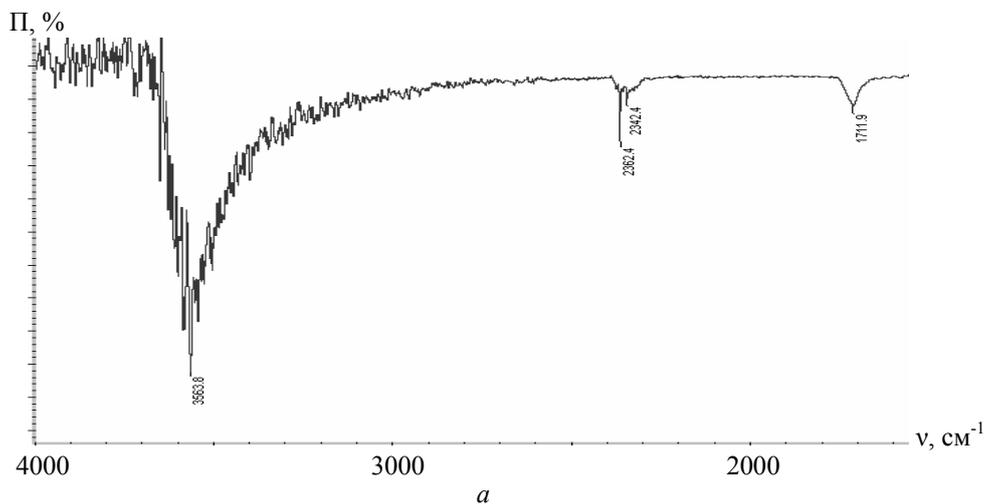
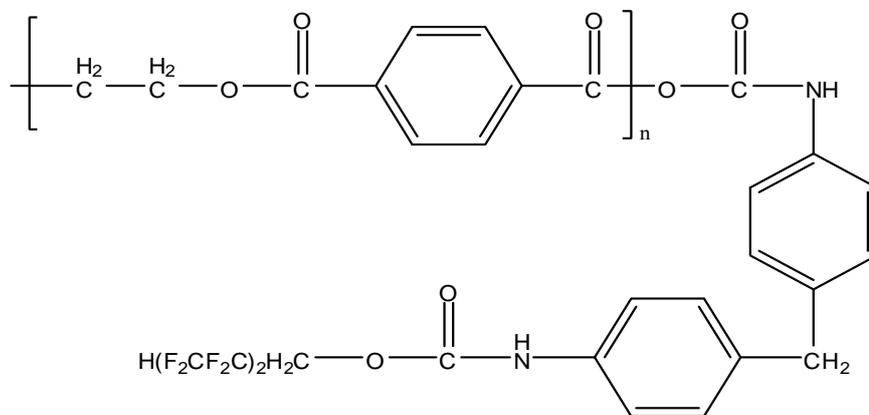


Рис. 5. ИК-Фурье спектры кристаллических ПЭТ-гранул: П – пропускание; ν – волновое число; а – исходный ПЭТ; б – ПЭТ + 2 % ФУ

Для поверхностно модифицированных образцов кристаллического и аморфного ПЭТ характерно наличие полос поглощения карбонильных групп, разность между значениями которых составляет $65,6 \text{ см}^{-1}$, что позволяет идентифицировать в структуре полученного полиэфира ангидридную группу (рис. 5). При этом интенсивная полоса поглощения, характерная для валентных колебаний гидроксила карбоксильной группы, заметно ослабевает и становится более широкой, что указывает на ассоциацию перфторуглеродных фрагментов с протоном карбоксила. На вид этой полосы поглощения могут влиять и колебания HN -групп, входящие в состав ФУ.

Присутствие в смеси ФУ 1,3,5-тризамещенного изоцианурата и 1,3-дизамещенного уретидиона может приводить к раскрытию дан-

ных циклов при температурах $300\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ с дополнительным генерированием изоцианатных групп, которые способны взаимодействовать с $\sim\text{C}(\text{O})\text{-NH}\sim$ фрагментами, приводя к получению сшитых структур, что обуславливает возрастание гидролитической устойчивости термостабильности полиэфира [8, 9].

Сопоставительный анализ показателей качества исходного и поверхностно модифицированного сложного полиэфира позволил установить, что введение 2 % ФУ приводит к стабильному уменьшению содержания ацетальдегида и влаги (табл. 5). Снижение доли воды в ПЭТ особенно важно, так как она способна вызывать деструкцию полиэфира [8–12]. Из сопоставления данных видно, что модифицированный ПЭТ можно рекомендовать для дальнейшего получения полимерных изделий.

Таблица 5

Показатели качества исходного и модифицированного кристаллического ПЭТ

Наименование показателя качества	Норма по ТУ 2226-008-39989731-2009	ПЭТ	ПЭТ + 2,0 % ФУ
1. Внешний вид	Гранулы белого цвета без посторонних включений		Гранулы желтоватого цвета без посторонних включений
2. Характеристическая вязкость, дл/г, в пределах включительно	0,78-0,82	0,79	0,80
3. Масса 100 гранул, г, не более	2,0	1,7	1,7
4. Температура плавления, $^\circ\text{C}$, в пределах включительно	243–249	246	247
5. Цвет: – величина L^* , не менее – величина b^* , не более	82 1	86 0	85 8,8
6. Массовая доля ацетальдегида, млн^{-1} , не более	1,0	0,7	0,3
7. Мольная доля карбоксильных групп, ммоль/кг, не более	40	30	27,6
8. Массовая доля влаги, %, не более	0,3	< 0,1	< 0,05
9. Гигиенические показатели: – запах водной вытяжки, балл, не более – привкус водной вытяжки – изменение цвета и прозрачности водной вытяжки	1 Не допускается Не допускается	< 1 Отсутствует Отсутствует	1 Отсутствует Отсутствует

Таким образом, исследовано влияние фторсодержащих уретанов на структурно-морфологические характеристики и свойства гранулята полиэтилентерефталата, что позволило повысить термоокислительную стабильность (преимущественно в интервале температур $365\text{--}425 \text{ }^\circ\text{C}$)

и гидролитическую устойчивость полиэфира (увеличивается в среднем в два раза) за счет их комплексного влияния на надмолекулярную структуру полимера, приводя к модификации поверхностного слоя размером $12\text{--}28 \text{ мкм}$ и возрастанию степени кристалличности полимера.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимова, Н. А. Гидрофобизация бентонита полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 49–53.
2. Новаков, И. А. Рентгеновское фотоэлектронное исследование графита, модифицированного 1,1,3-тригидроперфторпропанолом-1, и его влияние на трибологические характеристики поли-ε-капроамида / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, А. В. Наумкин, Я. В. Зубавичус, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 140–145.
3. Новаков, И. А. Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями. Сообщение 1. Влияние полифторированных добавок на процесс отверждения и структуру наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 114–121.
4. Новаков, И. А. Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями. Сообщение 2. Влияние полифторированных добавок на свойства наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 121–127.
5. Новаков, И. А. Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями. Сообщение 3. Модификация материалов на основе полисульфидных олигомеров полифтор- и медьсодержащим Na⁺-монтмориллонитом / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 127–133.
6. Новаков, И. А. Особенности использования нанокompозитов Na⁺-монтмориллонит – полифторированный спирт в качестве антифрикционного твердого смазочного материала / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, В. Ф. Желтобрюхов, Я. В. Зубавичус, С. В. Кудашев, О. А. Барковская // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 174–178.
7. Новаков, И. А. Трение и износ фторсодержащих нанокompозитов полидиенуретан – органоомтмориллонит / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, В. Ф. Желтобрюхов, С. В. Кудашев, О. А. Барковская // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 178–182.
8. Брукс, Д. Производство упаковки из ПЭТ: листы, пленки, выдувная тара / Д. Брукс, Дж. Джайлз. – СПб.: Профессия, 2006. – 368 с.
9. Петухов, Б. В. Полиэфирные волокна / Б. В. Петухов. – М.: Химия, 1976. – 272 с.
10. Пономаренко, В. А. Фторсодержащие гетероцепные полимеры / В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Алыбина. – М.: Наука, 1973. – 304 с.
11. Кудашев, С. В. Влияние полифторированных модификаторов на структуру и свойства гетероцепных полимеров: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Волгоград, 2011. – 24 с.
12. Кудашев, С. В. Поверхностная модификация гранул полиэтилентерефталата фторсодержащими уретанами / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Г. В. Селезнева, Н. А. Рахимова, В. Ф. Желтобрюхов // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, вып. 11. – С. 1860–1866.

S. V. Kudashev^{*}, *U. R. Urmantsev*^{**}, *B. V. Tabaev*^{**}, *V. N. Arisova*^{*}, *T. I. Danilenko*^{*}
V. F. Zheltobryuhov^{*}, *K. R. Chevtshenko*^{*}, *V. M. Dronova*^{*}, and *O. A. Barkovskaya*^{*}

**MODIFICATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE
 THE FLUORINE-CONTAINING URETHANE**

***Volgograd State Technical University**

**** JSC «POLYEF», Republic of Bashkortostan, Russia, Blagoveshchensk**

Abstract. Performed surface modification fluoride polyethylene terephthalate granulate prepolymers containing urethane groups. Found that modifying the surface layer is exposed mainly size 12–28 microns. Shows the stabilizing effect of the introduction of the character of fluorinated urethanes improve hydrolytic stability and thermal-oxidative stability of polyethylene terephthalate.

Keywords: polyethylene terephthalate, polyfluorinated compounds, urethanes, modification.

УДК 532.584.013.4:541.182.023

*Ж. Н. Малышева, Ю. С. Вершинина, А. Ю. Рыжова, И. А. Новаков***АГРЕГИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИХ СМЕСЕЙ
С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: Malysheva-vstu@rambler.ru

Исследована агрегирующая способность ионогенных полиэлектролитов (ПЭ) и комплексных реагентов полиэлектролит – поверхностно-активные вещества (ПАВ) на примере дестабилизации модельных систем – суспензий каолина, жировой эмульсии и их смесей. Показано, что комплексный реагент ПЭ+ПАВ является более эффективным для очистки смешанных дисперсных систем (суспензия + эмульсия). При использовании индивидуальных ПЭ определена их оптимальная концентрация, соответствующая наиболее эффективному процессу дестабилизации суспензии.

Ключевые слова: дестабилизация дисперсий, полиэлектролит, поверхностно-активные вещества.

В настоящее время активно идет поиск новых реагентов для флокуляции [1]. Основной целью их применения является возможность интенсифицировать процесс флокуляции или сделать его более селективным. В состав таких реагентов входят анионные или катионные полиэлектролиты (ПЭ) [2], мицеллообразующие поверхностно-активные вещества (ПАВ) [3]. Более широкие возможности регулирования устойчивости дисперсных систем (ДС) были обнаружены при переходе от индивидуальных полимеров к бинарным композициям: ПЭ₁ – ПЭ₂ [4–6], ПЭ-ПАВ [7, 8] и тройным композициям ПЭ [9, 10]. Настоящая работа посвящена разработке основ регулирования процесса флокуляции для очистки сточных вод с использованием комплексных реагентов, образующихся при взаимодействии ПЭ с противоположно заряженными ПАВ.

Целью настоящей работы является нахождение особенностей агрегирующей способности индивидуальных полиэлектролитов и комплексных реагентов (ПЭ-ПАВ), на основе анализа кинетической устойчивости модельных микрогетерогенных дисперсных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

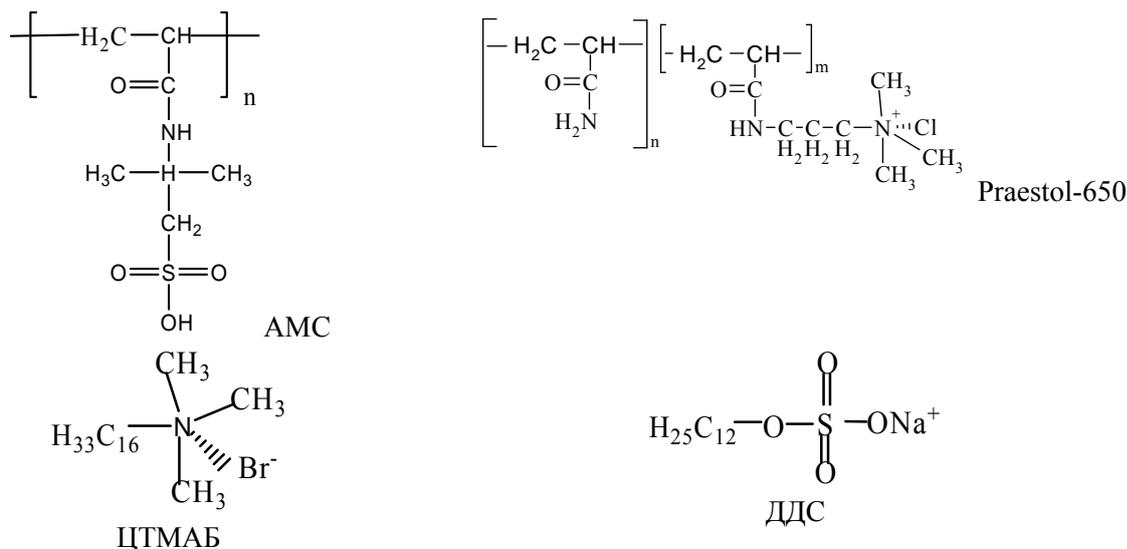
В качестве основного флокулянта в экспериментальной части настоящей работы исследовался синтезированный авторами анионный полиэлектролит поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислота (ПАМС) [11], который является перспективным средством очистки различных сточных вод [12]. Его использование обосновано следующими характеристиками: нетоксичностью, хорошей биоразлагаемостью и способностью к диссоциации в широком диапазоне рН среды. Полимер ПАМС получали

методом радикальной полимеризации соответствующего мономера в воде в присутствии инициатора *трет*-бутилперокси-2-пропанола ($C=10^{-3}$ моль·л⁻¹) при комнатной температуре в атмосфере аргона. Мономер 2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислоту («Aldrich») использовали без дополнительной очистки. Для удаления остаточного мономера и других примесей продукт полимеризации очищали методом диализа и подвергали лиофильной сушке.

Для сравнения с анионным ПЭ при изучении флокуляции использовали катионный промышленный флокулянт: сополимер акриламида с N,N,N-триметилпропилакриламидаммоний хлоридом (Praestol-650). Выбор последнего обусловлен его распространенностью и известными случаями применения [13].

Составление композиций ПЭ-ПАВ для анионного полиэлектролита ПАМС в работе проводили с катионным ПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТМАБ) брутто-формулой C₁₉H₄₂NBr. Это обусловлено его низкой стоимостью и широким применением в промышленности, а также оптимальной длиной углеводородного радикала. Для катионного сополимера Praestol-650 при составлении композиции использовали анионный ПАВ – додецилсульфат натрия (ДС) с брутто-формулой C₁₂H₂₅NaO₄S.

В данной работе использовались несколько модельных систем: водная 0,8 % суспензия каолина, содержащая отрицательно заряженные частицы со средним диаметром 18 мкм, жировая эмульсия, моделирующая загрязненные маслом (нефтью) и отходами пищевой (мясной, молочной) промышленности сточные или бытовые воды [14], а также смешанная модельная система на их основе.



Устойчивость дисперсных систем анализировали турбидиметрическим методом. Скорость осаждения определяли по кинетическим кривым изменения оптической плотности D во времени τ . Из наклона начального прямолинейного участка кривых рассчитывали начальные скорости осаждения дисперсии как $\left(-\frac{dD}{d\tau}\right)_{\tau \rightarrow 0}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [9, 15], дестабилизация дисперсий в сложной степени зависит от концентрации добавленного флокулянта и играет прямую роль в осаждении. Авторами были исследованы и построены зависимости скорости осаждения каолиновой дисперсии от концентрации добавляемого высокомолекулярного электролита, представленные на рис. 1.

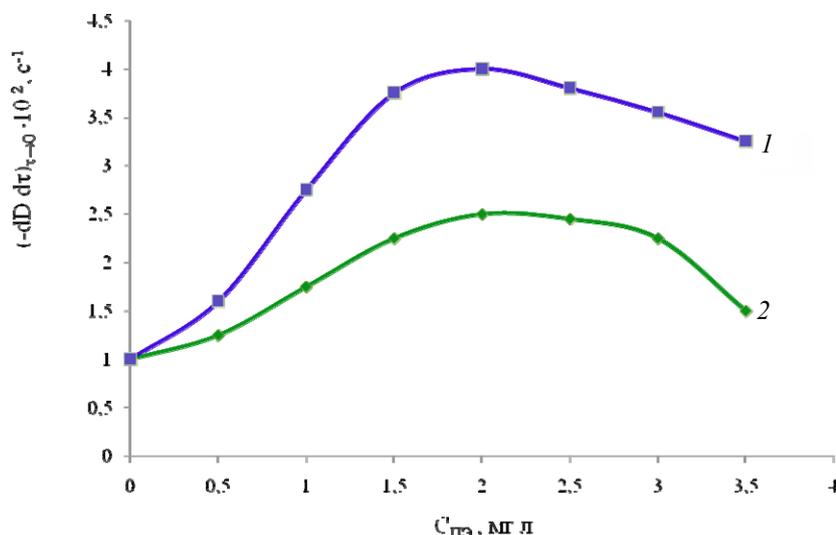


Рис. 1. Зависимость начальной скорости осаждения суспензии каолина $(-dD/d\tau)_{\tau \rightarrow 0}$ в воде от концентрации ПЭ: 1 – ПАМС, 2 – Praestol-650

Такого типа концентрационные зависимости характерны для большинства флокулянтов [10]. Они проходят через максимум, соответствующий оптимальной концентрации ПЭ. Из рисунка следует, что проведение флокуляции в присутствии 2 мг/л полиэлектролитов наиболее эффективно, так как при уменьшении дан-

ного значения не достигается необходимая скорость осаждения, а увеличение концентрации приводит к меньшим скоростям осаждения. В то же время величины скоростей осаждения суспензии в присутствии ПАМС примерно в 1,5 раза превышают данный показатель при введении Praestol-650 (кривые 1 и 2).

В большинстве случаев реальные сточные воды представляют собой сложные многокомпонентные дисперсные системы, содержащие одновременно жидкую и твердую дисперсные фазы, поэтому для их очистки является целесообразным использование комплексных реагентов, полученных из ПЭ и ПАВ, и их применение является новым перспективным направлением исследования в течение последних десятилетий [12, 15]. Реагенты подобного типа способствуют более быстрому и полному разделению дисперсий, содержащих помимо твердых взвесей, эмульгированные жиры. Они могут быть образованы общепринятым способом

получения: смешением готовых водных растворов ПЭ и ПАВ, и обладают одновременно солубилизирующей и флокулирующей способностью.

В настоящей работе использовался комплексный реагент, образованный анионным полиэлектролитом с катионным поверхностно активным веществом (ПАМС + ЦТМАБ), и для сравнения реагент, состоящий из катионного полимера с анионным ПАВ (Praestol-650 + ДДС). Зависимости изменения оптической плотности от времени для водной каолиновой дисперсии в присутствии комплексных реагентов представлены на рис. 2.

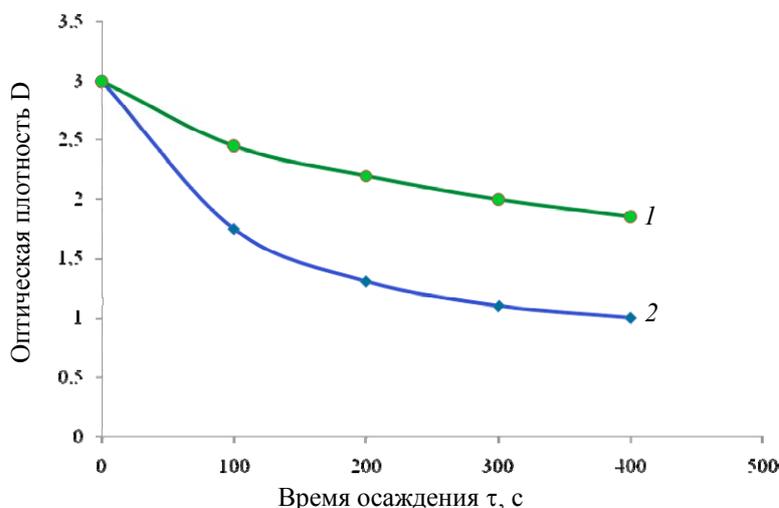


Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности D для каолиновой суспензии в присутствии комплексных реагентов: 1 – Praestol-650+ДДС, 2 – ПАМС+ЦТМАБ

Из рисунка видно, что большей скоростью осаждения обладает суспензия каолина в присутствии системы ПАМС + ЦТМАБ (кривая 2), снижающего оптическую плотность суспензии примерно в три раза. Также была изучена кинетика осаждения взвешенных частиц для смешанной модельной дисперсной системы: каолиновая водная суспензия + жировая эмульсия (С+Э) в присутствии изучаемого комплексного

реагента (ПАМС+ЦТМАБ) при двух весовых соотношениях компонентов (1:1) и (1:0,5). В табл. 1 приведено также влияние на устойчивость смешанной модельной дисперсной системы реагента, образованного из ДДС и Praestol-650. Из этих данных следует, что наиболее эффективным реагентом для очистки смешанной дисперсной системы является ПАМС+ЦТМАБ при весовом соотношении компонентов 1:1.

Таблица 1

Влияние различных флокулирующих реагентов на скорость осаждения модельных систем

Модельные системы	Начальная скорость осаждения, $(-dD/dt)_{t \rightarrow 0} \cdot 10^2, c^{-1}$				
	Флокулирующие реагенты				
	Нет	ПЭ ($C_{пэ}=2$ мг/л)		ПАВ ($C_{пав}=2$ мг/л)	
Pr-650		ПАМС	ЦТМАБ	ДДС	
Суспензия каолина (0,8 %)	1,02	2,47	4,05	1,02	1,05
Эмульсия жировая	0,41	1,22	1,56	1,80	2,10
Суспензия + эмульсия	0,28	Комплексные реагенты ПЭ+ПАВ			
		ПАМС + ЦТМАБ (1:1)	ПАМС + ЦТМАБ (1:0,5)	Pr-650+ДДС (1:1)	
		3,76	2,73	2,25	

Таблица 2

Гранулометрический состав суспензии каолина в присутствии ПАМС различной концентрации

$C_{\text{ПАМС}}$, мг/л	$R_n \cdot 10^5$, м	$R_s \cdot 10^5$, м	K_n	$S_{\text{уд}}$, м ² /кг	$N_{\text{уд}}$	α_n	α_s
0	1,66	2,40	0,61	56,8	53900	–	–
0,5	5,54	13,18	0,47	6,80	146	3,34	5,49
1,0	7,15	26,10	0,31	2,30	98	4,31	10,88
2,0	12,99	58,87	0,15	0,91	5	7,83	24,53

Потеря устойчивости дисперсной системы является результатом перераспределения частиц в объеме системы и изменения степени ее дисперсности. Для количественной оценки изменения дисперсности проводили дисперсионный анализ систем методом оптической микроскопии [9]. Полученные экспериментальные данные по гранулометрическому составу суспензии каолина при введении полиэлектролита ПАМС сведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, наибольшее укрупнение частиц наблюдается при концентрации ПАМС, равной 2 мг/л, степень агрегации при этом достигает примерно 25, а коэффициент полидисперсности снижается в среднем в четыре раза. Эти данные соответствуют максимальной скорости осаждения суспензии при концентрации, отвечающей максимуму на кривой 1 рис. 1. Для большинства дисперсных систем число частиц во флоккулах достигает 20–50 и более.

Результатом дисперсионного анализа является также построение интегральных и дифференциальных кривых распределения. По форме этих кривых можно судить о степени однородности системы и об изменениях размеров частиц в ней. На рис. 3 приводятся дифференциальные кривые распределения частиц каолина и при введении ПАМС (2 мг/л). Характер этих зависимостей подтверждает повышение неоднородности системы в присутствии ПЭ, так как снижается количество малых и появляются средние и крупные частицы в системе.

Обычно в качестве движущей силы процесса флокуляции рассматриваются два механизма – нейтрализационный и мостичный. Первый сопровождается компенсацией локальных зарядов на поверхности частиц за счет адсорбции на них противоположно заряженных повторяющихся звеньев макроиона ПЭ. Очевидно, что данный механизм [1] реализуется при условии наличия на поверхности частиц дисперсной фазы достаточного большого числа участков, заряженных противоположно по отношению

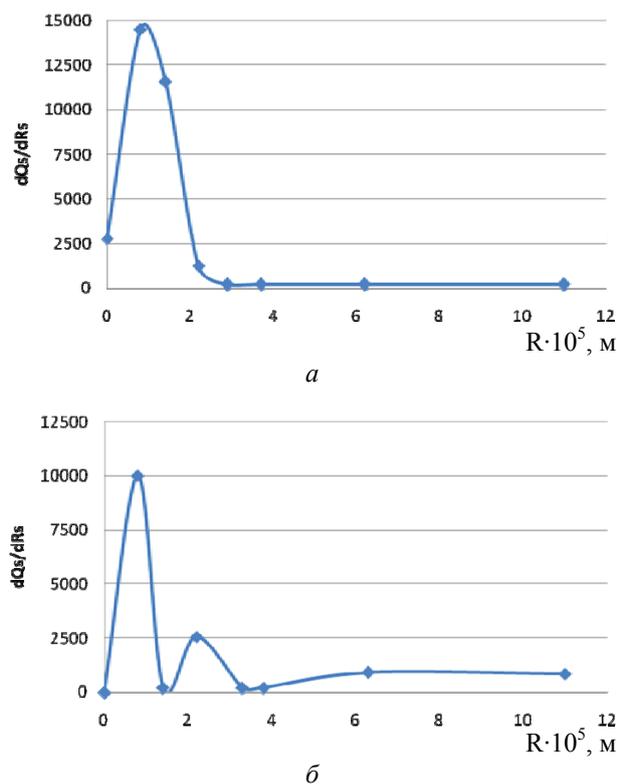


Рис. 3. Дифференциальные кривые поверхностного распределения частиц по размерам: а – исходная суспензия; б – суспензия с добавлением ПАМС ($C_{\text{ПЭ}} = 2$ мг/л)

к макроиону. При таком механизме на поверхности формируется мозаичная структура с большим числом контактов ПЭ с поверхностью частицы. Эта конфигурация является не очень эффективной при флокуляции одноименно заряженными полиэлектролитами.

Другой механизм, который принят большинством авторов [1], рассматривает образование полимерных мостиков между дисперсными частицами и адсорбированным ВМС. С помощью данного механизма удается объяснить образование объемных и рыхлых осадков, рост флокулирующих показателей по мере увеличения молекулярной массы ПЭ, а также закономерности флокуляции неионогенными и одноименно заряженными ПЭ по отношению к час-

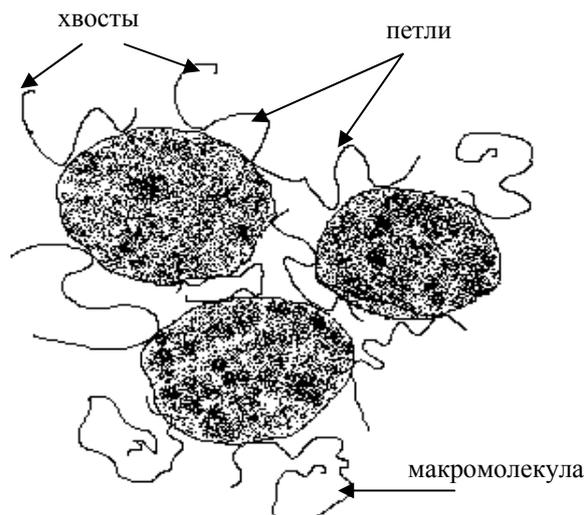


Рис. 4. Схематическое изображение фрагмента флоккулы

тицам дисперсной фазы. Например, в нашем случае эффективным является флокуляция модельной суспензии каолина, содержащая частицы с преимущественно «-» зарядами, анионным полиэлектролитом ПАМС. При флокуляции по механизму мостикообразования адсорбированные макромолекулы полимеров закрепляются на поверхности небольшим числом контактов, слабо деформируются и могут содержать достаточно длинные петли и хвосты, образуя флоккулы. На рис. 4 показана упрощенная схема образование фрагмента флоккулы из трех частиц дисперсной фазы [3]. По всей вероятности, что в нашем случае флокуляция протекает именно по механизму мостикообразования между частицами дисперсной фазы, учитывая отрицательный заряд и большую молекулярную массу полиэлектролита.

Выводы

1. Результаты исследования агрегирующей способности комплексных реагентов показали, что реагент ПАМС+ЦТМАБ является наиболее эффективным для очистки смешанных дисперсных систем (суспензия + эмульсия).

2. Изучение агрегирующей способности полиэлектролитов показало, что наиболее эффективным индивидуальным флокулянт для дестабилизации водной суспензии каолина является полиэлектролит ПАМС при оптимальной концентрации 2 мг/л.

3. Высказано предположение, что определяющим механизмом флокуляции модельной суспензии каолина анионным полиэлектролитом ПАМС является механизм мостикообразования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Запольский, А. Г.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение / А. Г. Запольский, А. А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
2. *Гандурина, Л. В.* Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов / Л. В. Гандурина. – М.: ДАР/ВОДГЕО, 2007. – 198 с.
3. *Мягченков, В. А.* Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина. – Казань: Казанский гос. технол. ун-т, 2011. – 294 с.
4. *Мальшева, Ж. Н.* Кинетика флокуляции суспензии каолина катионными полиэлектролитами / Ж. Н. Мальшева, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, Р. Мохарам // Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолГГТУ. – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 1). – С. 128–133.
5. *Дрябина, С. С.* Флокулирующие свойства бинарных смесей катионных полиэлектролитов / С. С. Дрябина, Ж. Н. Мальшева, А. В. Навроцкий, Р. Мохарам // Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолГГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 3). – С. 104–109.
6. *Новаков, И. А.* Закономерности флокуляции водных каолиновых дисперсий бинарными композициями катионных полиэлектролитов / И. А. Новаков, С. С. Дрябина, Ж. Н. Мальшева, А. В. Навроцкий // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71, № 1. – С. 94–100.
7. *Шулевич, Ю. В.* Свойства полимеров, полученных матричной полимеризацией N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия / Ю. В. Шулевич, Тхуи Хью Нгуен, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 183–188.
8. *Новаков, И. А.* Комплексы полиэлектролитов с электростатически комплементарными поверхностно-активными веществами / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолГГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 5–16.
9. *Мальшева, Ж. Н.* Композиции катионных полиэлектролитов для дестабилизации дисперсий / Ж. Н. Мальшева, Ю. С. Зубрева, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 140–146.
10. *Мальшева, Ж. Н.* Многокомпонентные флокулирующие системы на основе катионных полиэлектролитов / Ж. Н. Мальшева [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 11. – С. 1881–1886.
11. *Вершинина, Ю. С.* Изучение молекулярно-массовых характеристик и гидродинамического поведения поли-2-акриламида-2-метил-1-пропан сульфокислоты в водно-солевых растворах различной природы / Ю. С. Вершинина, Ю. В. Шулевич, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолГГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 120–125.

12. *Проскурина, В. Е.* Кинетика флокуляции суспензии диоксида титана в водно-солевых средах в присутствии катионных ПАВ / В. Е. Проскурина, С. В. Чичканов, В. А. Мягченков // Химическая технология воды. – 2008 – Т. 29, № 1. – С. 205–219.

13. *Новаков, И. А.* Исследование структурообразования дисперсий активного ила в процессах уплотнения и флокуляции / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементоорганических моно-

меров и полимерных материалов» ; вып. 4). – С. 116–119.

14. *Шулевич, Ю. В.* Применение комплексов полиэлектролит – ПАВ для очистки жиросодержащих сточных вод / Ю. В. Шулевич, Тхун Хью Нгуен, М. Е. Червятина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 177–182.

15. *Ненпер, Д.* Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Д. Ненпер. – М.: Мир, 1986. – 487 с.

Zh. N. Malysheva, Yu. S. Vershinina, A. Yu. Ryzhova, I. A. Novakov
**AGGREGATION ABILITY OF SINGLE POLYELECTROLITES
AND COMPLEX POLYELECTROLITE WITH SURFACTANT**

Volgograd State Technical University

Abstract. Has been investigated aggregation ability of ionic polyelectrolyte (PE) and complex polyelectrolyte with surfactants on the example of the destabilization of model systems - suspensions of kaolin, fat emulsions and this mixture. This shown that complex reagent PE + surfactant is more effective for the treatment of mixture disperse systems (suspension + emulsion). Using individual PE determined the optimal concentration of respective the most effective process of destabilization of the suspension.

Keywords: destabilization of dispersions, polyelectrolyte, surfactant.

И. А. Новаков^{*}, *В. Ф. Каблов*^{**}, *И. П. Петрюк*^{***}, *А. Е. Михайлюк*^{***}, *Н. А. Сахарова*^{*}

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ И НИКЕЛЯ
НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТРИЦ***

^{*}Волгоградский государственный технический университет

^{**}Волжский политехнический институт (филиал) ВолГТУ

^{***}Южный научный центр Российской академии наук

E-mail: lppm@vstu.ru

В работе показана возможность модификации карбоцепных каучуков частицами металлов переменной валентности. Рассмотрено влияние высокодисперсных частиц никеля и меди на термическую стойкость модифицированных карбоцепных каучуков.

Ключевые слова: эластомеры, резины, наноккомпозиты, металлические частицы, модификация, модифицирующие добавки.

В настоящее время модификация полимеров является основным путем регулирования свойств различных термопластичных и эластомерных материалов. Одним из наиболее перспективных методов модифицирования эластомеров является введение высокодисперсных частиц, и в частности, металлических. Использование ультрадисперсных частиц металлов в эластомерных композитах позволяет получать принципиально новые материалы со спектром необычных механических и физических свойств. При этом удастся объединить уникальные свойства металлосодержащих наночас-

тиц и органической полимерной матрицы. Металлические дисперсные наполнители позволяют регулировать теплофизические, магнитные, адгезионные и другие свойства полимерных композиций [1–7].

Повышение термостойкости полимеров – одна из наиболее актуальных проблем химии полимеров. Стойкость полимерных материалов к тем или иным видам старения, протекающим как в условиях переработки, так и при эксплуатации изделий из них, в конечном итоге определяет возможные пределы их практического применения.

В работе рассматривается влияние высокодисперсных частиц меди и никеля на термическую стойкость ряда эластомеров.

^{*} Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0798).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения высокодисперсных частиц в эластомерной матрице использовался метод высокоскоростного термического разложения металлсодержащих соединений [8]. В качестве прекурсоров были использованы формиаты $Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ и $Cu(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, при термодеструкции которых образуется свободный металл [5].

В качестве эластомерных матриц использовали следующие полимеры: этиленпропиленовый каучук СКЭПТ-40, изопреновый каучук СКИ-3, бутадиеновый каучук СКД-II, бутадиен-нитрильный каучук СКН-18СМ, бутадиенстирольный каучук СКМС-30АРК, бутилкаучук БК-1675Н.

Получение модифицированных образцов осуществляли следующим образом: сначала на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 готовили бинарную смесь карбоцепного каучука с прекурсором, а затем полученная смесь помещалась в микросмеситель «Брабендер 0.1», где проводилось разложение металлорганического соеди-

нения при соответствующей температуре и непрерывном перемешивании реакционной среды.

Исследование фазового состава модифицированных образцов осуществлялось с помощью рентгеноструктурного анализа. Съемка дифрактограмм проводилась на аппарате «ДРОН-3,0» в излучении $Cu_{K\alpha}$ (Ni-фильтр). Идентификация фаз проводилась по данным о межплоскостных расстояниях, вычисленных по уравнению Вульфа – Брэгга с использованием картотеки ASTM.

Термический анализ проводился на дериватографе типа «Паулик-Паулик-Эрдей» фирмы «МОМ» (Венгрия) в атмосфере воздуха в интервале температур $20 \div 500$ °С. Запись термогравиметрических кривых осуществляли при скорости нагрева 10 °/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгеноструктурный анализ показал, что в исследуемых образцах наблюдаются отражения от плоскостей кристаллической решетки металлов соответствующие по картотеке ASTM рядам d_{hkl} меди и никеля (рис. 1, 2).

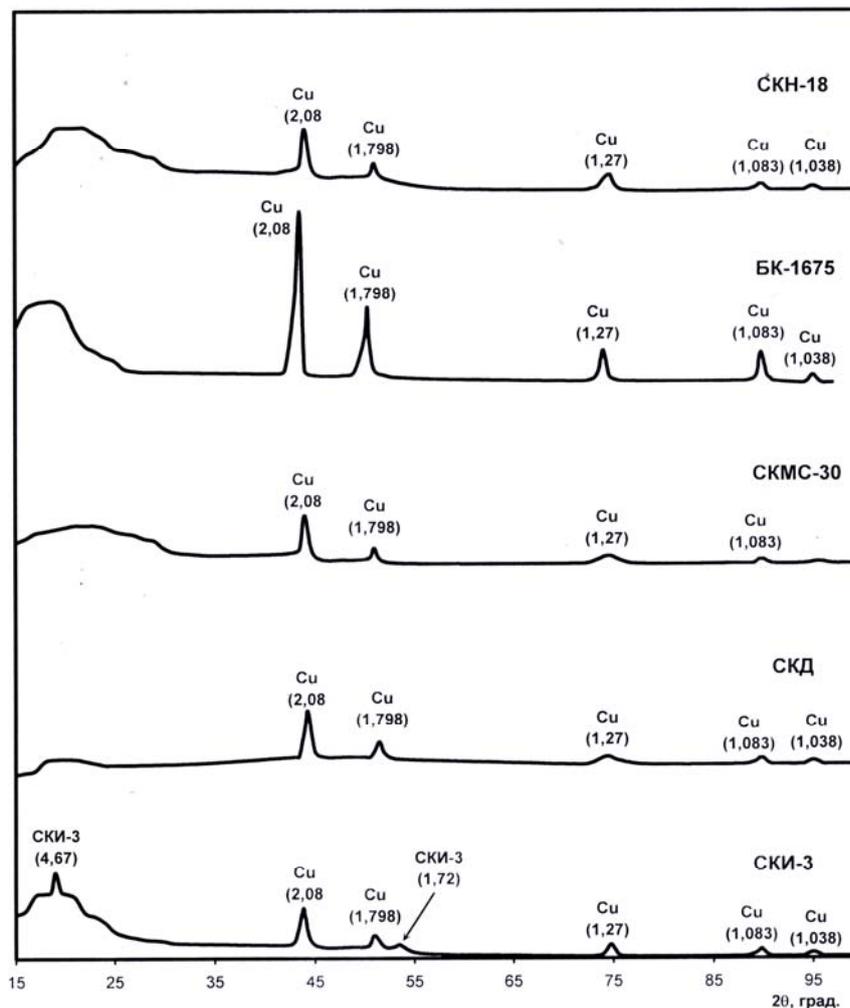


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ эластомеров, модифицированных частицами меди

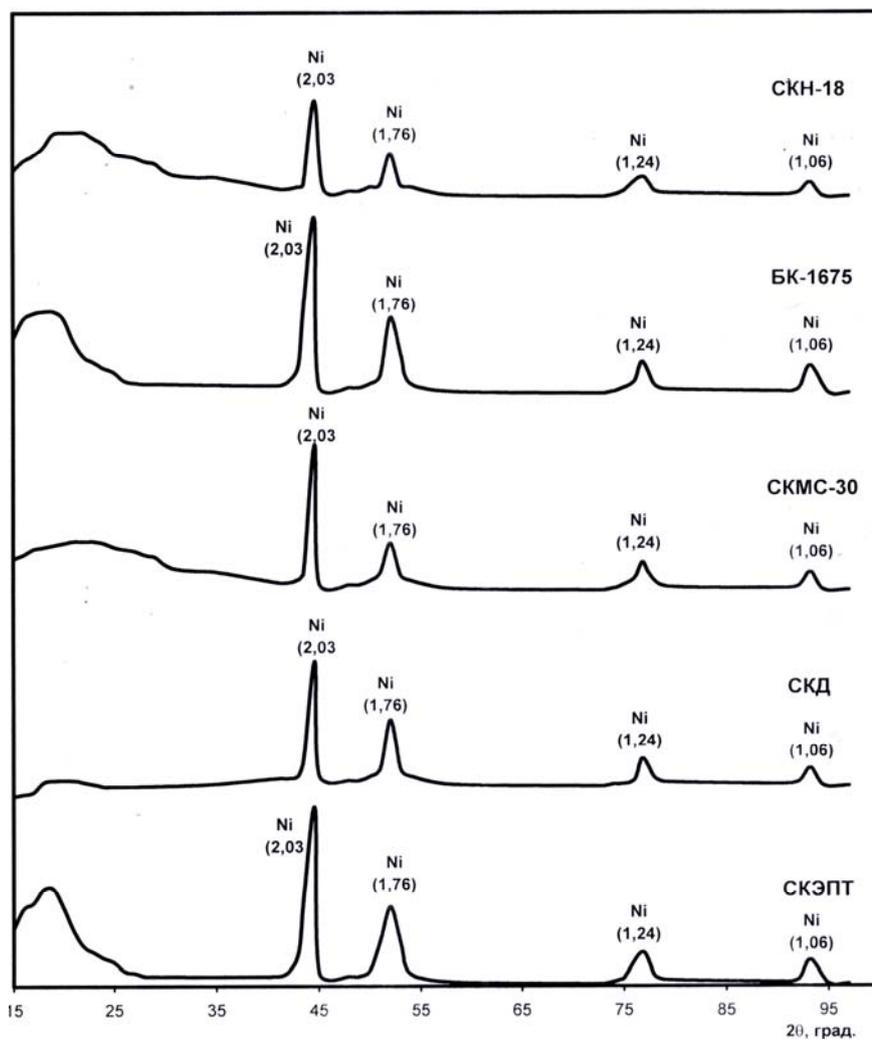


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ эластомеров, модифицированных частицами никеля

Термостойкость полученных эластомерных металлосодержащих композиционных материалов приведена в таблице. Анализ данных таблицы показывает, что у карбоцепных каучуков, модифицированных металлами переменной валентности, возрастает температура 5 %-й потери массы на $10 \div 35^\circ$ и температура 10 %-й потери массы на $5 \div 20^\circ$, что позволяет говорить об увеличении термостойкости полученных эластомерных композитов.

Стабилизирующий эффект объясняется возникновением в системе тонкодисперсных химически активных частиц свободного металла, образующихся в эластомерной матрице в результате термического разложения прекурсора. В то же время из [3] известно, что в тех случаях, когда в полимер вводили грубодисперсные частицы металла (5–20 мкм), термостойкость полимера понижалась и тем в большей степени, чем выше был процент введенного металла.

Высокотемпературная термоокислительная деструкция полиолефинов обусловлена, с одной стороны, разрывом химических связей и образованием макрорадикалов $R\cdot$, а с другой – образованием радикалов $RO_2\cdot$, как продуктов распада гидропероксидов, образующихся в результате окисления макромолекул полимера [9].

Высокая активность металлов по отношению к кислороду позволяет ингибировать процессы образования гидропероксидов и продуктов их распада. Фактически коллоидные частицы металлов переменной валентности выступают в качестве акцептора кислорода.

Кроме того, высокодисперсные частицы металлов могут быть активными акцепторами радикалов, инициирующих термическую деструкцию. Хорошо известны реакции Pb , Zn , Vi и других металлов переменной валентности с алкильными радикалами, приводящими к об-

разованию металлоорганических соединений, например [9]:



Аналогичный стабилизирующий эффект наблюдается и в композитах, модифицированных частицами меди и никеля [10].

Температура 5 %-й (t_5) и 10 %-й (t_{10}) потери массы исследуемых композитов

Тип эластомерного материала	t_5 , °C	t_{10} , °C
СКЭПТ-40	340	360
СКЭПТ-40 + Cu (10 %)	370	385
СКЭПТ-40 + Ni (10 %)	365	380
СКИ-3	360	375
СКИ-3 + Cu (10 %)	375	385
СКД	360	380
СКД + Cu (10 %)	370	390
СКД + Ni (10 %)	370	385
СКН-18	400	425
СКН-18 + Cu (10 %)	420	435
СКН-18 + Ni (10 %)	415	430
СКМС-30	375	400
СКМС-30 + Cu (10 %)	390	415
СКМС-30 + Ni (10 %)	385	410
БК-1675	375	420
БК-1675 + Cu (10 %)	410	445
БК-1675 + Ni (10 %)	395	435

Таким образом, в ходе проведенных исследований показан стабилизирующий эффект высокодисперсных частиц меди и никеля при термической деструкции эластомерных материалов на основе карбоцепных каучуков. Повышение термоустойчивости полимерной матрицы, модифицированной высокодисперсными частицами металлов переменной валентности, обусловлено тем, что частицы металла выступают в качестве акцептора кислорода, присут-

ствующего в полимерной системе, и вступают в химическое взаимодействие с алкильными радикалами, ингибируя процессы термодеструкции и образуя сетчатые структуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Помогайло, А. Д.* Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М: Химия, 2000. – 672 с.
2. *Губин, С. П.* Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 6. – С. 539–574.
3. *Кособудский, И. Д.* Наноразмерные металлические частицы в полимерных матрицах: II. Синтез, физико-химические свойства. Применение / И. Д. Кособудский, Г. Ю. Юрков // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43, № 5. – С. 3–19.
4. *Новаков, И. А.* Использование металлических частиц различной дисперсности в эластомерных композитах / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Михайлюк // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 90–96.
5. *Новаков, И. А.* Влияние ультрадисперсных частиц металлов переменной валентности на термоустойчивость этиленпропиленового сополимера / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Сомова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 5). – С. 154–157.
6. *Новаков, И. А.* Модификация эластомерной матрицы частицами металлов переменной валентности для резин, подвергающихся высокотемпературному воздействию / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Сомова // Каучук и резина. – 2009. – № 1. – С. 5–8.
7. *Petryuk, I. P.* Use of highly-disperse metal particles in elastomer composites / I. P. Petryuk, I. A. Novakov, V. F. Kablov, A. E. Mikhailyuk // International Polymer Science and Technology. – 2011. – Vol. 38, № 4. – P. 29–34.
8. Пат. 2470958 РФ, МПК С 08 К 5/098, С 08 L 9/00. Способ получения эластомерных металлсодержащих композиционных материалов / Новаков И. А., Петрюк И. П., Каблов В. Ф. [и др.]. – Заявл. 29.07.2011; опублик. 27.12.2012, Бюл. № 36.
9. *Гладышев, Г. П.* Стабилизация термостойких полимеров / Г. П. Гладышев, Ю. А. Ершов, О. А. Шустова. – М.: Химия, 1979. – 272 с.
10. *Новаков, И. А.* Высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука, модифицированного частицами металлов переменной валентности / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Михайлюк // Каучук и резина. – 2010. – № 5. – С. 27–32.

*I. A. Novakov**, *V. F. Kablov***, *I. P. Petryuk****, *A. E. Mikhailyuk****, *N. A. Sakharova**

INFLUENCE OF HIGHLYDISPERSE OF NICKEL AND COPPER PARTICLES ON THERMAL RESISTANCE OF ELASTOMERIC MATRIX

* Volgograd State Technical University

** Volzhsky Politechnical Institute Department of VSTU

*** Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences

Abstract. Opportunity of updating carbon-chain rubbers by particles of metals of variable valency is shown in the paper. Influence highlydisperse of nickel and copper particles on thermal resistance of rubber-modified carbon-chain.

Keywords: elastomers, rubbers, nanocomposites, metal particles, modification, modifying agents.

УДК 66.081.6-278

А. Н. Суркова, В. М. Седелкин, Л. Н. Потехина, О. А. Чиркова

**КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ
ДИАЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПАРАМИ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ**

Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

E-mail: chir-olga@yandex.ru

Исследованы процессы модифицирования диацетатов целлюлозы парами водно-органических смесей. Для приготовления смесей использованы дистиллированная вода и растворители: диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилацетамид (ДМАА). Получены экспериментальные данные о скоростях и константах набухания ДАЦ в парах модифицирующих смесей и дан анализ кинетики на всех стадиях протекающих процессов.

Ключевые слова: пары водно-органических смесей, модифицирование диацетатов целлюлозы, скорость и константа набухания полимера.

Для регулирования структуры и свойств полимерных фильтрационных мембран используют, в основном, изменение рецептур формовочных растворов и технологических приемов изготовления мембран [1, 2]. Практически не изучено влияние модифицирования самого полимерного сырья на структуру и свойства получаемых мембран.

В работе рассматриваются результаты исследования кинетики физико-химического мо-

дифицирования диацетата целлюлозы (ДАЦ) парами водно-органических смесей.

По данным [3], влияние паров жидких смесей на структуру ацетатов целлюлозы по сравнению с эквидобавками этих же жидкостей в раствор полимера значительно эффективнее.

Основные характеристики диацетатного порошкообразного сырья, использованного в опытах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики исходного полимерного сырья

Происхождение сырья	Физико-химические характеристики						
	Степень ацетилирования, %	Средневязкостная молекулярная масса, г/моль	Предельное число вязкости $[\eta]^{25}$, см ³ /г	Насыпная плотность, г×см ⁻³	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, нм
Хлопковое	55,4	$7,8 \times 10^4$	1,65	1,32	11,5	0,05	1,65

В качестве водно-органических смесей были использованы бинарные смеси: дистиллированная вода-диметилсульфоксид (ДМСО) дистиллированная вода-диметилацетамид (ДМАА). ДМСО и ДМАА выбраны для проведения опытов потому, что они относятся к классу апротонных дипольных растворителей, сольватирующих преимущественно ацетильные группы, которые являются основными функциональными группами в ацетатах целлюлозы. Они способны не только хорошо сорбироваться в порах и на поверхности, но и легко проникать в пространство между мак-

ромолекулами, приводя к набуханию полимера, оказывая влияние на морфологическое строение ДАЦ и меняя его последующее поведение в золях и гелях. Тем самым открываются широкие возможности для получения из полимеров, модифицированных таким способом, мембранных материалов различного функционального назначения. Кроме того, ДМСО и ДМАА безопасны для человека и даже используются в медицинских лечебных препаратах [4].

Характеристика использованных в опытах ДМСО и ДМАА дана в табл. 2.

Таблица 2

Параметры ДМСО и ДМАА

Растворитель	Плотность ρ , г/см ³	Молекулярная масса, М, г/моль	Температура кипения, $T_{кип}$, °С	Температура плавления, $T_{пл}$, °С	Дипольный момент, μ , Д	Электрическая постоянная, ϵ , Ф/м
ДМСО	1,1	78,13	189,0	18,5	3,96	48,9
ДМАА	0,937	87,12	165,5	- 20,0	3,8	37,8

Предварительными исследованиями было установлено, что наиболее эффективным соотношением для модифицирующих смесей является пропорция 90 % об. воды и 10 % об. растворителя.

Модифицирование ДАЦ осуществляли при температуре 25 ± 2 °С в герметически закрытом сосуде, частично заполненном смесью воды и растворителя. На расстоянии 50 мм от поверхности жидкости помещали в ситах с диаметром отверстий 0,5 мм порошкообразный ДАЦ и проводили обработку полимера парами смеси. Количество поглощенных паров определяли весовым методом по разности масс навески до и после паровой обработки. Взвешивание проводили на электронных весах четвертого класса точности. В процессе модифицирования определяли степень набухания порошкообразного ДАЦ в парах сорбата по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} * 100\%, \quad (1)$$

где m_0 и m – масса исходного и набухшего образца, г.

При этом различали текущую (α_τ) и предельную (α_{\max}) степень набухания. Для анализа кинетики набухания определяли также текущие значения скорости набухания ω_τ и константы набухания K_τ , которые вычисляли по формулам:

$$\omega_\tau = \frac{d\alpha_\tau}{d\tau} \quad (2)$$

и

$$K_\tau = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_\tau}, \quad (3)$$

где α_τ – степень набухания за время τ , %; α_{\max} – предельная степень набухания, %; K_τ – константа набухания для расчетного промежутка времени.

О скорости набухания полимера судили также по величине угла наклона кинетических кривых набухания к оси абсцисс.

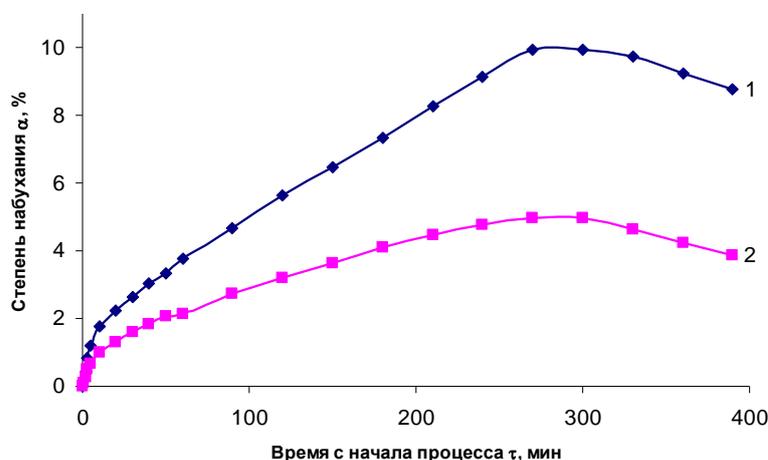
Для определения среднего значения константы набухания $\overline{K_{\Delta\tau}}$ на выделенном временном участке строили графические зависимости $\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_\tau} = f(\tau)$, из которых определяли

$$\overline{K_{\Delta\tau}} = 2,3 \operatorname{tg} \beta, \quad (4)$$

где β – угол наклона спрямленного участка кривой к оси τ .

По значениям константы набухания оценивали потенциальную способность полимера к дальнейшему набуханию.

Отбор проб модифицированного ДАЦ для приготовления формовочных растворов осуществляли по мере поглощения полимером определенного количества сорбата (0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 % масс.)



Кинетические кривые набухания порошка ДАЦ в парах смесей воды с ДМСО (1) и ДМАА (2)

На рисунке приведены кинетические кривые набухания порошка ДАЦ в парах водно-органических смесей. Анализ кинетики процесса набухания ДАЦ в парах исследованных бинарных смесей показал, что наиболее интенсивно поглощение паров смеси полимером идет в начальный момент времени. При этом процесс набухания ДАЦ включает несколько ста-

дий и происходит, по мнению авторов, по следующему механизму.

На первой стадии происходит адсорбция молекул паров модифицирующей смеси (H_2O +органический растворитель) в открытых порах полимерного порошка. Адсорбция осуществляется за счет сил адгезии между паровой и твердой фазами. Как показали исследования,

набухание порошкообразных диацетатов целлюлозы – это не просто проникновение малых молекул воды и растворителей и заполнение ими открытых пор в частичках порошка, как, например, в процессах поглощения паров или жидкостей твердыми пористыми минеральными сорбентами. Набухание полимера сопровождается увеличением его массы и объема, а также изменением его внутренней структуры. После размещения молекул адсорбата на поверхности открытых пор начинается их диффузия вглубь полимерного каркаса и проникновение этих молекул в закрытые поры и надмолекулярные структуры (неплотности упаковки макро- и микрофибрил). По мере увеличения количества продиффундировавшего адсорбата расстояние между макромолекулами постепенно возрастает, что приводит к пропорциональному увеличению объема набухающего образца. Таким образом, набухание ДАЦ сопровождается проникновением адсорбата (H_2O +органический растворитель) между макромолекулами полимера, вследствие чего увеличиваются расстояния между сегментами, а затем и цепями полимера.

Скорость диффузии молекул адсорбата в полимерный каркас будет зависеть (при прочих неизменных условиях) от свойств адсорбата и структуры полимера. При заданных свойствах адсорбата (пары смеси H_2O с ДМСО или с ДМАА в условиях опытов) количество поглощенных паров будет однозначно зависеть от природы полимера, химического состава его макромолекулы, строения и степени гибкости полимерной цепи, кристаллической структуры полимера.

Природа полимера зависит от его полярности. Поэтому если полярности полимера и водно-органической смеси будут близки, то близ-

кими окажутся и энергии их взаимодействия, что должно привести к более легкому процессу набухания и наоборот.

Гибкость цепи должна сильно влиять на скорость и интенсивность диффузии молекул адсорбата в макромолекулярные структуры. Если цепь гибкая, то она способна перемещаться по частям в виде отдельных своих звеньев, что облегчает диффузию молекул смеси. Если цепь жесткая, то ее подвижность ограничена, и диффузия адсорбата затруднена.

Ацетаты целлюлозы состоят из линейных, стержнеподобных, относительно жестких, негибких макромолекул и отличаются высокой регулярностью построения полимерных цепей. Кроме того, содержащиеся в ацетатах целлюлозы гидроксильные группы способствуют образованию интенсивных водородных связей между макромолекулами. Все это приводит к высокой плотности когезионных сил как воды, так и ацетатов целлюлозы и снижает их набухаемость. Поэтому следует ожидать весьма ограниченную набухаемость порошкообразного ДАЦ в парах смесей органических растворителей с водой.

Анализ кинетики набухания ДАЦ в парах исследованных бинарных смесей показал (см. рисунок), что кривые набухания 1 и 2 можно разбить на несколько временных участков, отличающихся скоростью и константой набухания. Авторами выделено пять таких участков, отличающихся временем процесса, средними на участке значениями скорости $\bar{\omega}_{\Delta\tau}$ и константы набухания $\bar{K}_{\Delta\tau}$.

В табл. 3 и 4 приведены средние значения скорости ($\bar{\omega}$) и константы набухания (\bar{K}) на различных участках кинетических кривых 1 и 2.

Таблица 3

Средние значения скорости и константы набухания на различных участках кинетической кривой 1 ($\Delta\tau$ – в минутах)

Параметры	Номера участков				
	1 ($\Delta\tau = 0-3$)	2 ($\Delta\tau = 3-10$)	3 ($\Delta\tau = 10-60$)	4 ($\Delta\tau = 60-300$)	5 ($\Delta\tau = 300-390$)
Скорость набухания $\bar{\omega}$, г/мин	0,17	0,16	0,06	0,03	0,005
Константа набухания \bar{K}	0,336	0,221	0,046	0,008	0,007

Таблица 4

Средние значения скорости и константы набухания на различных участках кинетической кривой 2 ($\Delta\tau$ – в минутах)

Параметры	Номера участков				
	1 ($\Delta\tau = 0-3$)	2 ($\Delta\tau = 3-10$)	3 ($\Delta\tau = 10-60$)	4 ($\Delta\tau = 60-300$)	5 ($\Delta\tau = 300-390$)
Скорость набухания $\bar{\omega}$, г/мин	0,084	0,07	0,03	0,01	0,003
Константа набухания \bar{K}	0,291	0,220	0,054	0,009	0,005

Полученные результаты показывают, что пары смеси воды с ДМСО поглощаются ацетатами целлюлозы значительно быстрее и в большем объеме, чем с ДМАА. Максимальное поглощение паров сорбата в обоих случаях достигается по истечении примерно 270 минут, однако абсолютные величины предельной (равновесной) степени набухания ДАЦ существенно отличаются. Для смеси с ДМСО эта величина составляет 9,5–10,0 масс. %, а для смеси с ДМАА – 4,5–5,0 масс. %.

Очевидно, что молекулы воды будут взаимодействовать преимущественно с гидроксильными группами, а молекулы ДМСО и ДМАА – как с гидроксильными, так и с ацетильными группами полярного полимера, каковым являются ДАЦ. Поэтому разницу в кинетике набухания для этих двух случаев нельзя объяснить природой модифицируемого полимера и химическим строением его макромолекул.

Более высокое значение степени набухания ДАЦ в парах воды с ДМСО можно объяснить более сильным влиянием ДМСО как растворителя на конформационную перестройку макромолекул полимера за счет более высоких значений его дипольного момента D и электрической постоянной проницаемости ϵ .

Приведенные на рисунке результаты свидетельствуют о том, что наиболее интенсивно сольватация полимером паров смеси воды и органических растворителей идет на первых двух участках ($\Delta t = 0\text{--}10$ мин).

Сорбция и диффузия первых, небольших порций паров воды и растворителя вызывает, вероятно, разрушение надмолекулярных связей в ацетатах целлюлозы и перестройку структуры полимерной матрицы за счет взаимодействия функциональных групп воды и органических растворителей с функциональными группами полимера.

По мере завершения этой перестройки, после поглощения определенного количества сорбата, наступает стадия релаксации новой структурной организации матрицы полимера, что подтверждается последующими участками кинетических кривых 1 и 2 на рисунке. Наблюдаемое в опытах достаточно продолжительное время релаксации позволяет стабилизироваться вновь сформировавшимся конформационным изменениям в матрице в виде иной, отличной от исходной, структуры.

Зафиксированный спад на пятом участке кривых 1 и 2 объясняется выжиманием излиш-

не поглощенного сорбата из полимерной матрицы в процессе самоорганизации и перестройки макромолекул.

Дипольный момент, который характеризует асимметрию распределения положительных и отрицательных зарядов в электрически нейтральных молекулах и определяет степень полярности вещества, составляет (в дебаях) 3,96 для ДМСО и 3,8 для ДМАА. Еще больше разнятся для этих двух растворителей значения электрической постоянной, характеризующей электрическую проницаемость и способность к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей. Для ДМСО и ДМАА значения ϵ [Ф/м] равны соответственно 48,9 и 37,8. Литературные данные также подтверждают исключительно легкую проницаемость ДМСО через биологические мембраны, кожу животных и человека, клеточные стенки коры деревьев [5].

Поэтому следует ожидать, что сырье из ДАЦ, обработанное парами воды с ДМСО, претерпит большие изменения своей структуры, чем обработанное парами воды с ДМАА. Такое избирательное модифицирующее взаимодействие специфических растворителей с функциональными группами в ацетатах целлюлозы открывает большие возможности для конформационных изменений макромолекул ДАЦ.

Таким образом, проведенное исследование показало, что для регулирования структуры (пористости и распределения пор по размерам), а также эксплуатационных свойств (проницаемости и селективности) полимерных фильтрационных мембран целесообразно использовать не только различные рецептуры формовочных растворов и технологические приемы изготовления, но и физико-химическое модифицирование самого полимерного сырья.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дубяга, В. П. Полимерные мембраны / В. П. Дубяга, Л. П. Перепечкин, Е. Е. Каталевский. – М.: Химия, 1981. – 232 с.
2. Потехина, Л. Н. Реологические, оптические и структурные свойства растворов диацетатов целлюлозы для формирования полупроницаемых мембран / Л. Н. Потехина, В. М. Седелкин, А. Н. Суркова, О. В. Пачина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 170–173.
3. Шиповская, А. Б. Реологические свойства и оптическая активность модифицированного ацетата целлюлозы / А. Б. Шиповская, Г. Н. Тимофеева // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. 45Б, № 1. – С. 101–105.

4. Большая медицинская энциклопедия / А. Глобус [и др.]. – М.: АСТ, 2006. – С. 127.

5. *Reichardt, Ch.* Solvents and solvent effects in organic chemistry / Ch. Reichardt. – Weinheim: VCH, 1988. – 764 p.

Antonina Surkova, Valentine Sedelkin, Larisa Potekhina, Olga Chirkova

**KINETICS OF PHYSICAL-CHEMICAL MODIFICATION CELLULOSE
DIACETATE VAPOR OF WATER-ORGANIC MIXTURES**

Engels Technological Institute (Branch), Saratov State Technical University of Gagarin YA

Abstract. We have studied the processes of modification of the cellulose diacetate vapor of water-organic mixtures. To prepare the mixes were used distilled water and solvents: dimethyl sulfoxide (DMSO) and dimethylacetamide (DMAA). We have got experimental data about rates and constants of swelling CDA in the vapor of modifying mixture and analysis of the kinetics at all stages of processes.

Keywords: a vapor of water-organic mixtures, the modification of cellulose diacetate, speed and constant swelling of the polymer.

Т. В. Хохлова, Ю. Д. Цветаева, О. О. Тужиков, О. И. Тужиков, В. Ф. Желтобрюхов

МОДИФИКАЦИЯ РЕЗИН ПЕРОКСИФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: cand@vstu.ru

Проведены исследования поверхностной модификации образцов матриц измельченных вулканизатов вторичных резин пероксифосфорной кислотой, полученной взаимодействием пероксида водорода с полифосфорной кислотой. Показана возможность получения функциональных фосфорсодержащих материалов путем взаимодействия матриц полимера с оксидом фосфора (P_2O_5) и с полифосфорной кислотой в присутствии параформа. Определена сорбционная эффективность полученных продуктов к анилину из его водных растворов.

Ключевые слова: модификация полимеров, пероксифосфорная кислота, реакция Принса, сорбция, анилин.

Одним из эффективных способов фосфорирования непредельных соединений является их взаимодействие с пероксифосфорной кислотой [1]. Эта реакция была использована для модификации резиновой крошки (РК) с целью придания ей катионообменных свойств. Возможность придания ионообменных свойств измельченным вулканизатам описана ранее [2, 3, 4].

Пероксифосфорную кислоту получали из фосфорного ангидрида и пероксида водорода [5]. Использование фосфорного ангидрида связано с определенными трудностями вследствие его высокой гигроскопичности и склонности к слипанию, комкованию. Исследованием предусматривалось изучение возможности замены фосфорного ангидрида на полифосфорные кислоты при получении пероксифосфорной кислоты.

Полифосфорные кислоты в зависимости от содержания в них P_4O_{10} имеют различный состав (рис. 1) и представляют собой жидкости различной вязкости или кристаллические вещества. Для синтеза пероксифосфорной кислоты использовались полифосфорные кислоты с концентрацией P_4O_{10} в них от 80 до 93 %.

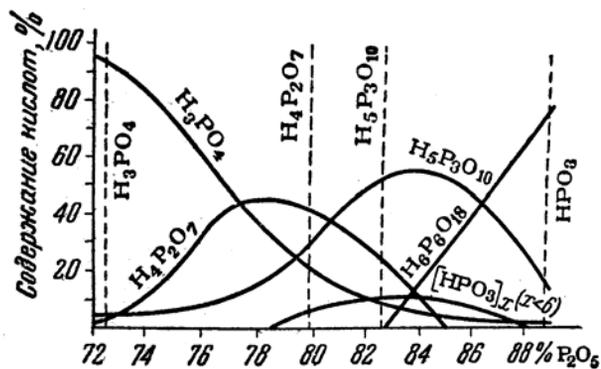


Рис. 1. Состав крепких фосфорных кислот [6]

Пероксифосфорные кислоты с различным содержанием P_4O_{10} получали концентрированием ортофосфорной кислоты в микроволновой печи и дальнейшей реакцией с пероксидом водорода. Как и в случае с оксидом фосфора, реакция полифосфорных кислот с пероксидом водорода экзотермическая, поэтому 30 %-ный пероксид водорода медленно добавляли к полифосфорной кислоте, поддерживая температуру в диапазоне 5–10 °С при различных соотношениях полифосфорной кислоты и пероксида водорода.

Таблица 1

Условия фосфорилирования резиновой крошки полифосфорной кислотой и свойства продукта

№ п/п	Количество реагентов			Содержание оксида фосфора в полифосфорной кислоте, %	Время реакции, час	Содержание фосфора, %	Кислотное число РК, мгNaOH/г
	Полифосфорная кислота, г	Пероксид водорода					
		г	моль				
1	4,0	1,78	0,0523	93,0	5	3,20	82,6
2	4,0	1,66	0,0490	87,4	5	2,82	72,8
3	4,0	1,63	0,0480	84,0	4,5	2,71	69,9
4	4,0	1,59	0,0469	82,6	4,5	2,18	56,3
5	4,0	1,53	0,0450	80,0	4,5	1,41	36,4
6	8,0	3,40	0,1	88,9	4,5	3,30	85,1
7	8,0	1,70	0,050	88,9	5,0	3,8	98,0
8	4,0	1,70	0,050	88,9	3,5	3,14	81,0
9	8,0*	3,4	0,100	100	2,5	3,72	96

Примечания: масса резиновой крошки в опытах – 2,5 г; температура – 25 °С;

* – в опыте использовался P_4O_{10}

Таблица 2

Фосфорилирование резиновой крошки фосфорным ангидридом и полифосфорными кислотами в присутствии параформа

№ пп	Количество реагентов						Температура, °С	Время реакции, час	Содержание фосфора, %	Кислотное число продукта, мгNaOH/г
	Резиновая крошка, г	Параформ		Фосфорный ангидрид		Полифосфорная кислота, г				
		г	моль	г	моль					
1	5,0	0,28	0,0093	1,32	0,0093	–	62	5	1,8	46
2	10,0	0,14	0,0047	0,66	0,0047	–	62	5	0,58	15
3	10,0	0,14	0,0047	0,66	0,0047	–	40	2	0,73	19
							62	2		
							80	1,5		
4	10,0	0,56	0,0186	2,64	0,0186	–	40	2	2,72	70
							62	2		
							80	1,5		
5	10,0	0,14	0,0047	–	–	0,827 (80% P_4O_{10})	40	2	0,81	21
							62	2		
							80	1,5		
6	10,0	0,56	0,0186	–	–	3,14 (84% P_4O_{10})	40	2	3,1	80
							62	2		
							80	1,5		

По литературным данным [1, 5], для получения пероксифосфорной кислоты берется двухкратный избыток оксида фосфора относительно теоретически необходимого для реакции с пероксидом водорода. Проводилось взаимодействие с дозировкой как расчетного эквивалентного соотношения реагентов, так и с двухкратным избытком полифосфорной кислоты.

Резиновая крошка, полученная дроблением амортизованных покрышек, изготовленная на

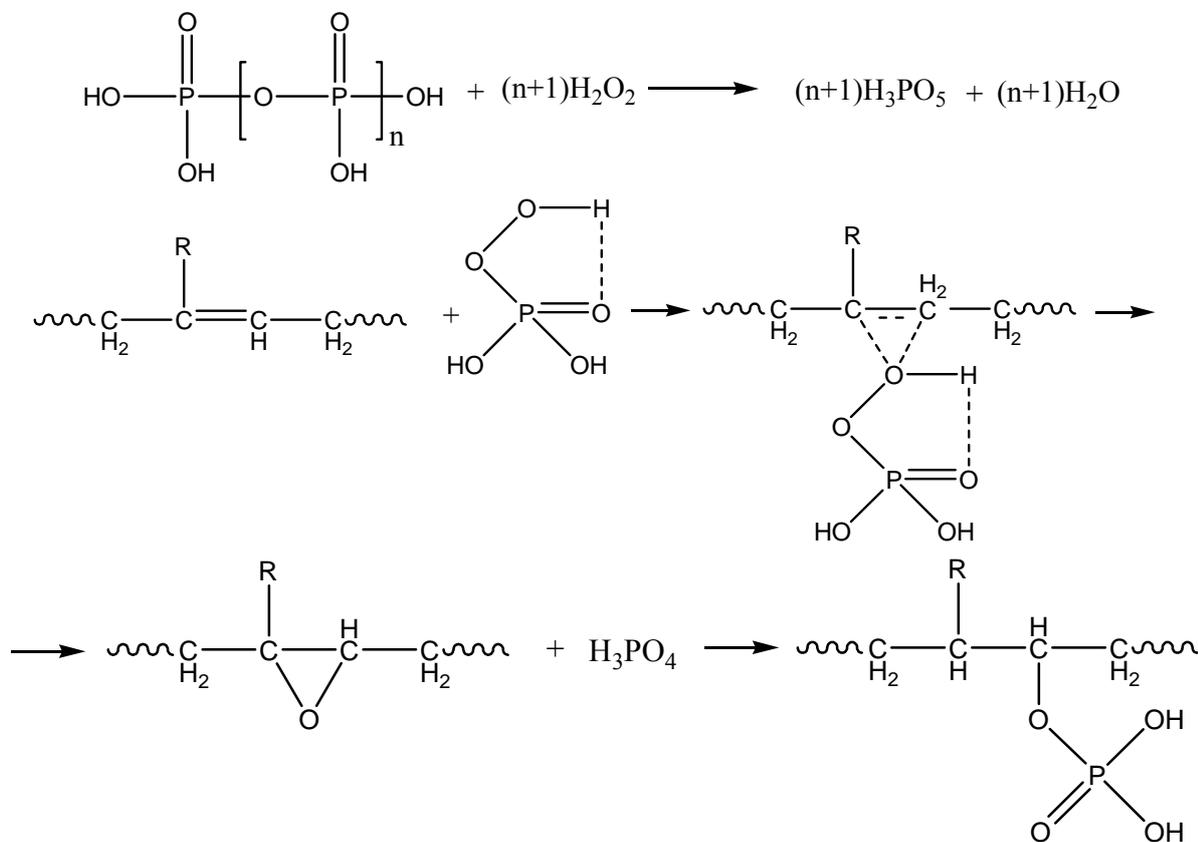
ОАО «ВШРЗ», подвергалась фракционированию. Выделены фракции с размером частиц >1,6; 1,0–1,6; 0,63–1,0; 0,2–0,63; 0,125–0,2; < 0,125 мм. В исследованиях использовалась фракция с размером частиц 0,63–1,0 мм как наиболее представительная.

Крошку медленно добавляли к пероксифосфорной кислоте со скоростью, при которой температура реакционной массы не превышала 30 °С. Общее время реакции при температуре

20–25 °С составляло 4,5–5 часов. Модифицированную крошку отделяли фильтрацией, промывали водой и сушили в вакууме. Протекание фосфорилирования контролировали по изменению количества активного кислорода в модифицирующем растворе и содержанию в крошке фосфора. Как видно из табл. 1, содержание фосфора в резиновой крошке составляло 1,4–3,8 %, что указывает на возможность замены твердого оксида фосфора (V) при получении пероксифосфорной кислоты на полифосфорные кислоты. Необходимо отметить, что использование избытка полифосфорной кислоты относительно расчетного в реакции с пероксидом водорода не требуется, так как содержание фосфора при этом возрастает только на 0,5 %.

Снижение концентрации ангидрида P₄O₁₀ в приготовленной полифосфорной кислоте приводит к уменьшению содержания фосфатных групп на поверхности модифицированной крошки с 11,9 до 4,4 %. Оптимальным вариантом является использования полифосфорной кислоты с концентрацией P₂O₅ в ней 88–89 %, так как при этом достигается достаточно высокая конверсия двойных связей, а сравнительно низкая вязкость используемых полифосфорных кислот удобна для дозирования.

В соответствии с литературными данными [1], сущность взаимодействия диеновых фрагментов каучуков, входящих в полимерную матрицу резины, с пероксифосфорной кислотой можно представить схемой:



где R= H, - CH₃.

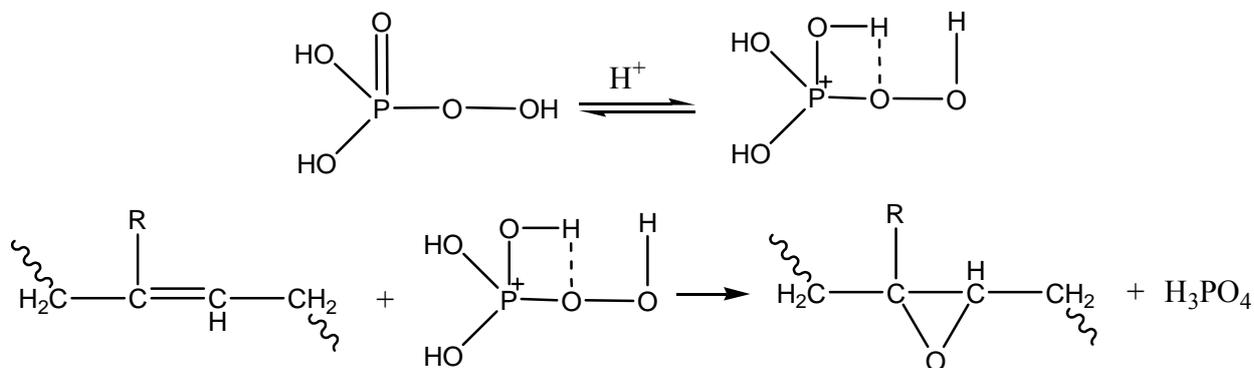
Реакция протекает в две стадии: на первой стадии происходит эпексидирование олефина, а затем – раскрытие окисного кольца фосфорной кислотой с образованием замещенного эфира фосфорной кислоты.

Эпексидирование протекает по уравнению реакции второго порядка: первому по олефину и надкислоте. Важное значение имеет внутримолекулярная водородная связь в надкислоте, обеспечивающая ее активацию.

Степень активации в результате образования внутримолекулярной водородной связи имеет близкое значение для пероксифосфорной и надкусусной кислот [1], что определяет близкие по величине значения констант скоростей эпексидирования этими реагентами. Проведение реакции в среде растворителей, отличающихся полярностью, показало значительное влияние этого параметра на скорость эпексидирования. Чем выше полярность растворителя,

тем больше он склонен к образованию межмолекулярной водородной связи, тем скорость эпексидирования и выход продукта окисления ниже. Этот факт показывает, что при использовании полярного растворителя за счет образования межмолекулярной водородной связи между H_3PO_5 и растворителем снижается элек-

трофильность кислоты и, как следствие, скорость электрофильного взаимодействия пероксида и олефина. На скорость реакции оказывает каталитическое влияние сильной кислоты, например, серной. Сущность катализа сильными кислотами может быть представлена схемой:



Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что полифосфорные кислоты могут быть использованы для получения пероксифосфорной кислоты с целью фосфорилирования резиновой крошки. Предпочтительное содержание P_4O_{10} в них 88–89 %.

С учетом высоких скоростей фосфорилирования резиновой крошки пероксифосфорной кислотой применение пероксидных соединений требует соблюдения специальных мер безопасности обращения с пероксидами. В связи с этим был рассмотрен альтернативный вариант фосфорилирования резиновой крошки, исключая использование пероксидов, основанный на реакции Принса [7, 8] и заключающийся в обработке резиновой крошки ангидридом фосфорной кислоты или полифосфорными кислотами с участием в реакции параформа. Реакцию проводили в среде хлороформа при эквимольных соотношениях параформа и фосфорсодержащего соединения. Бромное число используемой крошки составляло 30 г Br_2 на 100 г резиновой крошки.

Теоретически, с учетом этого значения бромного числа, к 10 г резиновой крошки максимально может присоединиться по двойным связям 0,0186 моль параформа и 0,0186 моль фосфорного ангидрида. В первом опыте (табл. 2) реакцию проводили при температуре 62 °С, од-

нако при этом наблюдалась частичная возгонка параформа, а степень конверсии двойных связей составила 25 %. Уменьшение дозировки модифицирующих агентов в четыре раза и проведение процесса при кипении хлороформа привело к снижению количества введенного фосфора до 0,58 %, и по-прежнему наблюдалась возгонка параформа.

Для предотвращения возгонки параформа были поставлены опыты, в которых температуру реакции модификации повышали постепенно: 2 часа при 40 °С, 2 часа при 62 °С, и 1,5 часа при 80 °С. После прогрева реакционной массы при температуре 62 °С хлороформ из реакционной массы удаляли в вакууме, а затем выдерживали заданное время при температуре 80 °С. По окончании выдержки крошку промывали водой и сушили в вакууме при температуре 40 °С. Максимальное количество фосфора, которое удалось ввести на поверхность резиновой крошки, составило 3,1 %. При этих условиях не было возгонки параформа, конверсия двойных связей достигала 43 % от теоретически возможной. Кислотное число образцов, полученных в различных условиях, изменялось с 15 до 70 мгNaOH/г.

В соответствии с механизмом реакции Принса [8] можно полагать, что реакция протекает по схеме:

В табл. 4 показана сорбционная активность модифицированной крошки от концентрации анилина в растворе.

На основании полученных данных построена изотерма сорбции анилина крошкой, содержащей 3,8 % фосфора (рис. 2).

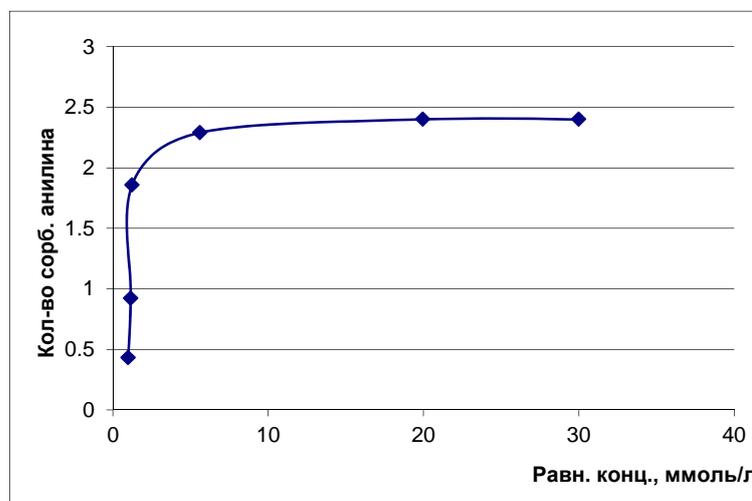


Рис. 2. Изотерма сорбции анилина резиновой крошкой, модифицированной по реакции Принса

Характер полученной зависимости свидетельствует о преимущественном протекании хемосорбции, а не сорбции.

Таким образом, показана возможность использования полифосфорной кислоты взамен ангидрида фосфорной кислоты для модификации РК с целью получения функциональных групп на поверхности и придания повышенных сорбционных свойств полученным продуктам.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ogata, Y. Oxidation of trans-stilbene with Peroxymonophosphoric Acid / Y. Ogata, K. Tomirava, T. Jkeda // J. Org.Chem. – 1979. – Vol. 44, № 14. – P. 2362–2364.
2. Тужиков, О. О. Модификация измельченных вулканизатов фосфорсодержащими соединениями / О. О. Тужиков, С. С. Аль Диабатт, Т. В. Хохлова, О. И. Тужиков, В. Ф. Желтобрюхов // Каучук и резина. – 2005. – № 5. – С. 42.
3. Пат.2220107 РФ, МПК 7 С 02 F 1/42, 1/28 Способ извлечения ионов металлов из растворов / А. Ю. Самой-

ленко, О. И. Тужиков, О. О. Тужиков, Т. В. Хохлова; ВолгГТУ. – 2003.

4. Тужиков, О. И. Химическая модификация измельченной резины с целью расширения направлений использования / О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова, О. О. Тужиков, С. Аль Диабатт, Г. Р. Гаджиев, А. Ю. Самойленко // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция В. Материалы и нанотехнологии: тез. докл., г. Казань, 21–26 сентября 2003 г. / Академия наук Республики Татарстан и др. – Казань, 2003. – С. 419.

5. Хохлова, Т. В. Фосфорилирование вулканизатов непредельных каучуков пероксифосфорной кислотой / Т. В. Хохлова, О. И. Тужиков, Г. Р. Гаджиев, О. О. Тужиков, Л. Г. Лазебная // Полимерные материалы пониженной горючести: тез. докл. V Междунар. конф., г. Волгоград, 1–2 октября 2003 г. / ВолгГТУ и др. – Волгоград, 2003. – С. 61–62.

6. Некрасов, Б. В. Основы общей химии / Б. В. Некрасов. – М.: Химия, 1973. – Т. 1. – 600 с.

7. Вольнский, Н. П. Циклоолефины в реакции Принса / Н. П. Вольнский. – М.: Химия, 1975. – 122 с.

8. Исагуляни, В. И. Конденсация ненасыщенных соединений с формальдегидом / В. И. Исагуляни // Успехи химии. – 1967. – Т. 97. – № 1. – С. 35–58.

T. V. Khokhlova, Yu. D. Tsvetayeva, O. O. Tuzhikov, O. I. Tuzhikov, V. F. Zheltobryukhov
MODIFICATION OF CRUMB RUBBER BY INTERACTION PEROXYPHOSPHORIC ACID AND PRINS REACTION

Volgograd State Technical University

Abstract. Investigations of the surface modification of samples of crushed matrixes of secondary vulcanized rubber by reaction of peroxyphosphoric acid was carried out. The possibility of producing functional materials by the reactions of matrix polymer with phosphorus oxide (P_2O_5) or with polyphosphoric acid in the presence of paraform was shown.

Sorption activity by obtained products to aniline from its aqueous solutions was determined.

Keywords: modification of polymers, peroxyphosphoric acid, polyphosphoric acid, Prins reaction, sorption, aniline.