

6. Алексеева Т. Т., Липатов Ю. С., Протасеня Л. А. и др. Роль пространственных ограничений в синтезе полу-ВПС // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 6. – С. 108–114.
7. Reich S., Cohen Y. Phase separation of polymer blends in thin films // J. Pol. Sci.: Pol. Phys. Ed. – 1981. – **19**, No 3. – P. 1255–1276.
8. Cahn J. W. Phase separation by spinodal decomposition in isotropic system // J. Chem. Phys. – 1965. – **42**, No 1. – P. 93–99.
9. Chen W., Kobayashi S., Inoue T. et al. Polymerization-induced spinodal decomposition of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/methyl methacrylate mixture and the influence of incorporating poly(vinyl acetate) macromonomer // Polymer. – 1994. – **35**, No 18. – P. 4015–4021.
10. Шилов В. В., Карabanова Л. В., Дэвид Л. и др. Особенности гетерогенной структуры полу-взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана и полигидроксиэтилметакрилата // Полімер. журн. – 2005. – **27**, № 4. – С. 255–267.
11. Lipatov Yu. S., Kosyanchuk L. F., Nesterov A. E. Phase separation in blends of linear polymers formed in situ according to different mechanisms // Polym. Intern. – 2002. – **51**, No 9. – P. 772–780.
12. Розенберг Б. А. Микрофазовое разделение в отверждающихся многокомпонентных полимер-олигомерных системах // Рос. хим. журн. – 2001. – **45**, № 5./6. – С. 23–31.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 04.05.2007

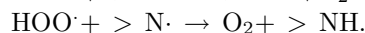
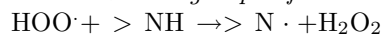
УДК 542.943.7:547.233:546.21:541.49:547.466

© 2007

О. В. Суховеев, член-корреспондент НАН Украины Г. О. Ковтун,
В. В. Суховеев

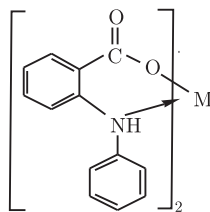
Каталіз обриву ланцюгів окиснення 1,3-циклогексадієну біс(N-фенілантранілатами) неперехідних металів

The catalysis of oxidization chain termination of 1,3-cyclohexadiene by bis(N-phenylanthranilates) of nontransition metals ML_2 (Mg, Ca, Sr, Ba) at 50 °C is determined. The mechanism of catalysis which is realized in the alternated reactions of hydroperoxide radicals $HOO\cdot$ with $>NH^-$ and $>N\cdot$ -groups of a co-ordinated ligand is grounded:



The rate constants of the interaction of radicals $HOO\cdot$ with ML_2 are measured: $10^{-4} \cdot k = 4.6 \pm 0.3$ (Ba), (2.1 ± 0.2) (Ca), (1.0 ± 0.2) (Sr), (0.6 ± 0.1) l/(mol · s) (Mg) at 50 °C.

У роботах [1, 2] розглянуто перші приклади стехіометричного обриву ланцюгів окиснення органічних сполук біс(N-фенілантранілатами) металів (ML_2):



M = Mg, Ca, Sr, Ba та Pd.

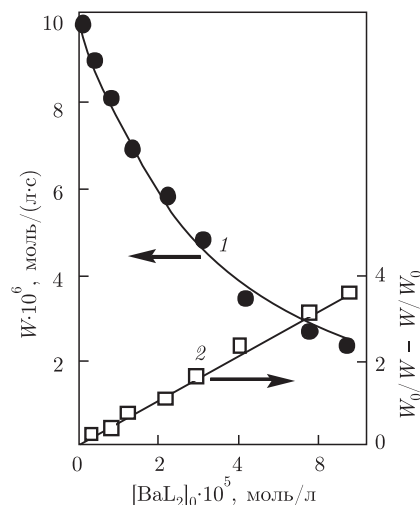


Рис. 1. Залежність швидкості інгібованого окиснення (W) 1,3-циклогексадієну ($[RH]_0 = 1,0$ моль/л у бензені) (1) та параметра $W_0/W - W/W_0$ (2) від початкової концентрації BaL_2 при $W_i = 1,9 \cdot 10^{-7}$ моль/(л · с); $50^\circ C$

Продовжуючи ці дослідження, авторами даного повідомлення вперше виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення 1,3-циклогексадієну комплексами ML_2 , що призводить до тривалого гальмування ланцюгового окиснення цього вуглеводню.

Комплекси ML_2 синтезували у водних розчинах NaL і відповідних хлоридів металів MSl_2 (мольне співвідношення 1 : 2) при кімнатній температурі за загальною методикою [3]. Сухі осаді перекристалізували з бензену. Елементний аналіз (C, H, N, M) та ІЧ-спектри бензенових розчинів одержаних речовин відповідали формулі ML_2 . Методики кінетичних вимірів, обробки експериментальних даних та підготовки реагентів для досліджень викладено в публікаціях [2, 4]. Ініціатором вільних радикалів виступав 2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрил марки "ч" [4]. Основними носіями ланцюгів окиснення 1,3-циклогексадієну (RH) є гідропероксильні радикали $HOO\cdot$ [5]. Швидкість ініційованого окиснення RH вимірювали волюмометрично за поглинанням кисню (методика [4]) при $50^\circ C$.

Досліджувані комплекси металів інгібують окиснення гомогенних розчинів RH (рис. 1). Знайдено, що бруто-стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення RH ($f = \tau W_i/[ML_2]_0$) комплексом кальцію дорівнює 120 ± 8 , а барію — 126 ± 10 відповідно (τ — теоретичний період індукції одноразового обриву ланцюгів кластером, $[ML_2]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $W_i = 1,9 \cdot 10^{-7}$ моль/(л · с) — швидкість ініціювання ланцюгів окиснення). Отже, на кожній молекулі ML_2 обривається понад 100 ланцюгів окиснення. Слід зазначити, що для вільного ліганду LH параметр $f = (3,6 \pm 1,3)$, тобто близький до стехіометричного значення [4, 5].

Швидкість інгібованого окиснення RH при парціальному тиску кисню 0,02–0,1 МПа підпорядковується кінетичному рівнянню (рис. 1, 2):

$$W = \text{const}[O_2]^0 \cdot [RH]_0 W_i / [ML_2]_0. \quad (1)$$

Виконання рівняння (1) є характерним кінетичним тестом [4, 5], який вказує на те, що каталітичний обрив ланцюгів окиснення RH відбувається за участі двох реагентів — гідропероксильних радикалів і металокомплексу ML_2 .

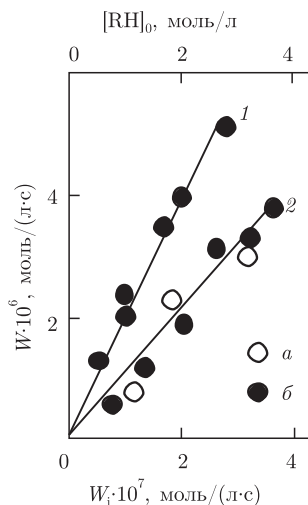


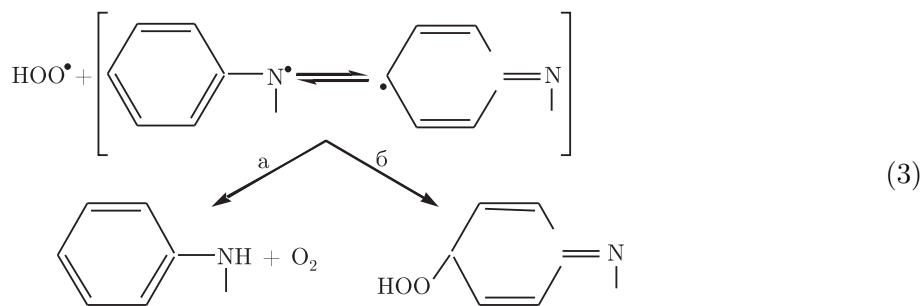
Рис. 2. Залежність швидкості інгібованого окиснення (W) 1,3-циклогексадієну від $[RH]_0$ (1) та W_i (2) при $[BaL_2]_0 = 1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л; парціальний тиск кисню 0,02 (а) і 0,1 МПа (б)

Реакційним центром у молекулі ML_2 є координована NH-група ліганду:



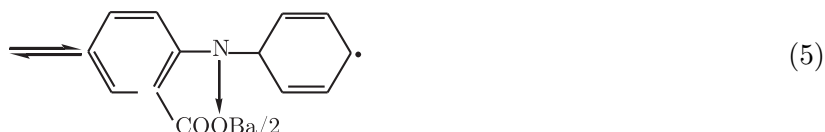
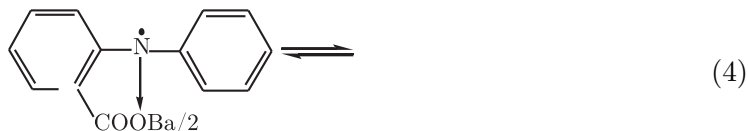
Експериментальним доказом саме такого напрямку реакції радикалів $HO\dot{O}\cdot$, наприклад з комплексом барію, є пряме виявлення методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) короткоіснуючих N-центрованих радикалів (окиснення проводили в термостатованому реакторі, який поміщали в резонатор приладу EX-2542 при 50 °С) та утворення пероксиду водню (метод йодометрії у поєднанні з селективним розкладанням оксидату каталазою гриба *Penicilium Vitale* [4]). Використання γ -випромінювання ізотопом ^{60}Co як джерела вільних радикалів у системі (I) — O_2 — матриця адамантану (–25 °С) дозволило спостерігати ізотропні спектри ЕПР N-центрованих радикалів (імовірно, амінільних) та оцінити для них константу надтонкої взаємодії (СТВ) $a_N \approx 7,4e$, а також фактор $g \approx 2,0029$.

Відповідно до висновків [5], взаємодія гідропероксильних і вільних дифеніламінільних радикалів відбувається за двома основними реакціями:



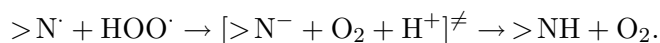
Реалізація реакції (3б) веде до одноразового обриву ланцюгів ($f = 2$), а реакції (3а) — до регенерації вихідного ароматичного аміну і, як наслідок, до збільшення стехіометричного коефіцієнта обриву ланцюгів ($f \gg 2$). Можна вважати, що координація центральним ато-

мом М групи > N· ліганду сприяє стабілізації N-центрованого радикала, що утворюється за реакцією (2), за рахунок делокалізації неспареного електрона на вільних орбіталях.



Така стабілізація приводить до того, що питома вага резонансної форми (4) зростає у порівнянні з (5).

Наслідком цього є посилення здатності радикала > N· до регенерації координованої аміногрупи за реакцією (3а). Ця реакція є одноелектронним переносом від радикала НОО· (як більш електроноакцепторної частинки) до N-центрованого радикала > N· з подальшим перетворенням між аніоном > N⁻ і Н⁺, що виник [5]:



Отже, зі стадій (2) і (3а), що чергуються, складається багаторазовий (каталітичний) цикл обриву ланцюгів окиснення досліджуваним кластером кобальту ($f \gg 2$), а реакція (3б) веде до необоротної витрати цього своєрідного каталізатора (його дезактивації).

Реакції (2) і (3) у сукупності з механізмом неінгібованого окиснення RH дозволили одержати рівняння:

$$W_0/W - W/W_0 = 2k[\text{ML}_2]_0/(W_i k_t)^{1/2},$$

де $W = W_0$ при $[\text{ML}_2]_0 = 0$; $k_t = (6,5 \pm 0,3)10^7$ л/(моль · с) — константа швидкості обриву ланцюгів окиснення при взаємодії двох гідропероксильних радикалів [5]; k — константа швидкості обриву ланцюгів комплексом ML_2 .

Згідно з даними залежності параметра ($W_0/W - W/W_0$) від початкових концентрацій ML_2 при $W_i = \text{const}$ (див. рис. 1), отримано такі величини k (50 °С):

М у ML_2 : Ва, Са, Sr, Mg;

$$k \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{с): } 4,6 \pm 0,3, 2,1 \pm 0,2, 1,0 \pm 0,2, 0,6 \pm 0,1.$$

Для вільного ліганду ЛН і промислового антиоксиданта органічних матеріалів 2,6-дитрет.бутил-4-метилфенолу одержано $k = (1,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$, $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/(моль · с) при 50 °С відповідно.

Таким чином, наведені результати дають експериментальні факти про існування нової і перспективної області дослідження біс(N-фенілантранілатів) неперехідних металів як інгібіторів окиснення багаторазової дії в актах обриву ланцюгів.

1. *Sukhoveev O. V., Kovtun G. O., Sukhoveev V. V. Nanocluster Pd₅₆₁Phen₆₀OAc₁₈₀ and complex Pd(2-C₆H₅NH-C₆H₄COO)₂ in chain termination reaction of autooxidation simple lipids // Ukrain. – German. symp. “Nanobiotechnology – Current State and Future Prospects for Cooperation”, Kyiv, 14–16 Dec., 2006. – Kyiv, 2006. – P. 154.*

2. Суховеев О. В., Ковтун Г. О., Суховеев В. В. Біс(Н-фенілантранілати) металів в обриві ланцюгів окиснення органічних сполук // Доп. НАН України. – 2007. – № 10. – С. 138–141.
3. Суховеев В. В., Ковтун Г. О. Металокомплексні сполуки на основі похідних сульфолену-3: антиокиснювальна ефективність // Катализ и нефтехимия. – 2001. – № 8. – С. 1–9.
4. Ковтун Г. А., Моисеев И. И. Металлокомплексные ингибиторы окисления. – Киев: Наук. думка, 1993. – 224 с.
5. Ковтун Г. А., Плужников В. А. Химия ингибиторов окисления органических соединений. – Киев: Наук. думка, 1995. – 296 с.

Інститут біоорганічної хімії
та нафтохімії НАН України, Київ

Надійшло до редакції 07.05.2007

УДК 541.183.12

© 2007

Л. М. Поліщук, Е. С. Яновська, В. В. Янишпольський,
В. А. Тьортих, К. М. Сухий, М. В. Бурмістр

Силікагель з іммобілізованим полііоненом у визначенні аніонних комплексів Au(III)

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Onium polymerization has been executed in a silica surface layer for the first time. Adsorption properties of silicas with adsorbed and in situ immobilized polyionene towards $[\text{AuCl}_4]^-$ are studied using atomic absorption and X-ray fluorescence analyses. A method of quantitative sorption-X-ray fluorescence determination of Au(III) anionic form has been developed. The state of gold on the adsorbent surface is investigated by diffuse reflectance spectroscopy.

Попереднє твердофазне концентрування широко використовується при розробці експресних та відносно недорогих тестових методів аналізу аурумвмісних матеріалів. Як адсорбенти для передконцентрування, завдяки насамперед добрим кінетичним характеристикам, найкраще зарекомендували себе модифіковані кремнеземи з хімічно закріпленими сульфурвмісними групами [1–7], хоча вони і поступаються відповідним іонообмінним смолам за величинами сорбційної ємності. Такі комплексоутворюючі кремнеземні сорбенти майже кількісно вилучають з розчинів катіони благородних металів, проте лише частково металовмісні аніонні комплекси. Введення в поверхневий шар кремнеземів полімерів, що містять четвертинний атом нітрогену, дає можливість одержати неорганічні адсорбенти з чітко вираженими аніонообмінними властивостями [8, 9]. У сприятливих випадках такі кремнеземи повинні поєднувати позитивні властивості неорганічної матриці з високою сорбційною ємністю органічних полімерів.

У даній роботі одержано силікагелі з іммобілізованим полііоненом (шляхом адсорбції полімеру та його *in situ* синтезу в поверхневому шарі) і вивчено адсорбційні властивості таких модифікованих кремнеземів щодо аніонів $[\text{AuCl}_4]^-$. Полііонени, що містять четвертинний атом нітрогену в головному ланцюзі та мають відносно невисоку молекулярну масу, є зручними для нанесення на поверхню адсорбенту з водних розчинів.