

условия стационарности $w_{\text{и}} = k_{\text{об}}n^2 + fk_{\text{ФС}} [\text{ФС}] \cdot n$ и $w_{\text{ФС}} = k_{\text{ФС}} [\text{ФС}] \cdot n$, где $w_{\text{ФС}}$ — скорость расходования ФС, получим

$$\frac{w_{\text{и}}}{w_{\text{ФС}}} = f + \frac{k_{\text{об}}}{k_{\text{ФС}}} \cdot \frac{w_{\text{ФС}}}{[\text{ФС}]^2}$$

Как видно из рис. 3, экспериментальные данные согласуются с этой формулой, $f \approx 1$, а $k_{\text{ФС}}/k_{\text{об}}^{1/2} = 0,11$. Для сравнения можно привести значение того же параметра для ионола: $k_{\text{ионол}}/k_{\text{об}}^{1/2} = 7,8$. Из сопоставления видно,

Зависимость $\Delta[\text{ГПП}]/\Delta[\text{ФС}]$ от $[\text{ГПП}]_0/[\text{ФС}]_0$ в реакции ГПП и ФС (115°, аргон)

$[\text{ГПП}] \cdot 10^3$ моль/кг	$[\text{ФС}] \cdot 10^3$	$\frac{[\text{ГПП}]_0}{[\text{ФС}]_0}$	$\frac{\Delta[\text{ГПП}]}{\Delta[\text{ФС}]}$
17,7	13,0	1,3	1,9
7,3	4,2	1,7	2,3
9,6	4,5	2,1	3,0
110,0	13,0	8,5	7,7
230,0	5,1	45,0	36,0

что сам ФС является ингибитором умеренной активности, однако его существенным достоинством является то, что в условиях окисления из него образуется продукт, который многократно участвует в обрыве цепей.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию:
17 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, II, 342, 1970.
2. Г. А. Ковтун, А. Л. Александров, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2208.
3. В. Г. Варламов, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 220, 620, 1975.
4. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A17, 2385, 1975.
5. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2331.
6. А. С. Алиев, В. М. Фарзалиев, Ф. А. Абдуллаева, Е. Т. Денисов, Нефтехимия, 15, 890, 1975.
7. Л. Л. Гервиц, Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A17, 2412, 1975.
8. Ф. А. Абдуллаева, Азерб. химич. ж., 1973, № 5—6, 66.
9. Н. В. Золотова. Диссертация, 1971.
10. C. Armstrong, M. A. Platt, G. Scott, Europ. Polymer J., 11, 161, 1975.
11. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A16, 1736, 1974.

УДК 541.64 : 547.458.81 : 546 (77 + 881)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАКРОКОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ И МОЛИБДЕНА [С ПРИВИТЫМ СОПОЛИМЕРОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИМ ГИДРОКСАМОВЫЕ И АМИДОКСИМНЫЕ ГРУППЫ]

А. М. Дубына, Л. В. Мирошник, В. Н. Толмачев

Настоящая работа посвящена исследованию физико-химических свойств макромолекулярных комплексов, образующихся при взаимодействии привитого сополимера целлюлозы, содержащего гидроксамовые и амидоксимные группы (комплексит ЦГ) с ионами ванадия (IV) и молибдена (VI) с целью изучения природы связей и строения координационных узлов в фазе полимера. Для этого были использованы методы ЭПР и ИК-спектроскопии, спектры диффузного отражения и магнитная восприимчивость.

ИК-спектры были получены на спектрофотометре UR-20. Образцы исследуемых препаратов готовили в виде таблеток из КВг (1 : 30). Спектры диффузного отражения исследовали на приборе СФ-10 по методике, описанной в [1]. Спектры ЭПР снимали на установке JEOL-ME-3X при $20 \pm 2^\circ$ на частоте осциллирующего поля 9250 Гц. Для определения магнитной восприимчивости использовали метод Фарадея. Для получения макрокомплексов ванадия(IV) и молибдена(VI) комплекс ЦГ предельно насыщали ионами металлов из 0,1 M растворов солей сульфата ванадила и парамолибдата аммония в течение 8 час. при pH 2,5–3,0 и 4,5 соответственно. В работе использовали соли $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_{12}\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации х. ч.

Для объяснения свойств полученных полимерных комплексов нами были синтезированы аналогичные низкомолекулярные комплексы ванадия(IV) и молибдена(VI) с бензидроксамовой кислотой по методике, описанной в работах [2, 3]. Элементный анализ низкомолекулярных комплексов позволил приписать соединениям I и II следующие формулы: $\text{VO}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ (I) и $\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ (II).

Найдено, %: V 15,4; N 7,6; Mo 23,8; N 7,4. Вычислено, %: V 15,0; N 8,1; Mo 24,0; N 7,0. Количество металла в полученных соединениях определяли гравиметрическим методом, содержание азота — микрометодом Дюма.

ИК-спектр бензидроксамовой кислоты (БГК) приведен на рис. 1, а. Он имеет полосу поглощения при 3280 см^{-1} , связанную с валентными колебаниями NH-связей. Поглощение в области 2815 — 2650 см^{-1} служит признаком наличия группы OH с сильной водородной связью [4]. Широкая полоса при 1650 — 1600 см^{-1} вызвана колебаниями карбонильной группы C=O и является типичной для монозамещенных амидов [5]. Характерной для гидроксамовых кислот является полоса поглощения при 880 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям N—O [6].

О наличии комплексообразования в системах ванадий(IV) — БГК и молибден(VI) — БГК свидетельствует исчезновение полосы поглощения при 2815 — 2650 см^{-1} , которое можно объяснить замещением протона гидроксильной группы ионом металла (рис. 1, б, в). При этом полоса поглощения связей NH смещается в длинноволновую область и ее интенсивность снижается. Поглощение группы C=O в спектрах ванадиевого и молибденового комплексов наблюдается при 1560 и 1545 см^{-1} соответственно, что свидетельствует о координации металла с кислородом карбонильной группы. Полоса поглощения при 980 см^{-1} для соединения I относится к валентным колебаниям связи V=O, а полосы при 915 и 870 см^{-1} в спектре соединения II характеризуют симметричное и асимметричное колебания молибденильной группы. Наблюданное увеличение интенсивности полосы поглощения при 880 см^{-1} и смещение ее в коротковолновую область является характерным для комплексов металлов с гидроксамовыми кислотами [7].

Вследствие сложности полос поглощения в ИК-спектре комплексита ЦГ (рис. 1, г), изменения в спектрах макрокомплексов по сравнению с низкомолекулярными соединениями выражены недостаточно ясно. Появление новой полосы при 920 см^{-1} и уширение полосы при 880 см^{-1} в спектре макрокомплекса с молибденом (рис. 1, д) связано, как и в случае соединения II, с колебаниями молибденильной группы. В спектре макрокомплекса с ванадием (рис. 1, е) слабо разрешенную полосу при 960 см^{-1} можно отнести к колебаниям связей V=O. Как и для низкомолекулярных соединений I и II, в спектрах макрокомплексов наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения при 880 см^{-1} и смещение ее в область коротких волн.

Спектры диффузного отражения для комплекса ванадия(IV) с БГК и полимерного комплекса аналогичны (рис. 2). Они имеют в видимой области широкую полосу поглощения с максимумом при 560 нм , что характерно для комплексов ванадия(IV) [8]. Предполагается, что поглощение в этой области связано с электронными переходами $b_2 \rightarrow b_1^*$ или ${}^2B \rightarrow {}^2B_1$ [9]. Из рис. 2 видно, что кривые поглощения полимерного комплекса с молибденом и соединения II идентичны и не имеют максимума поглощения в видимой области, что соответствует литературным данным о

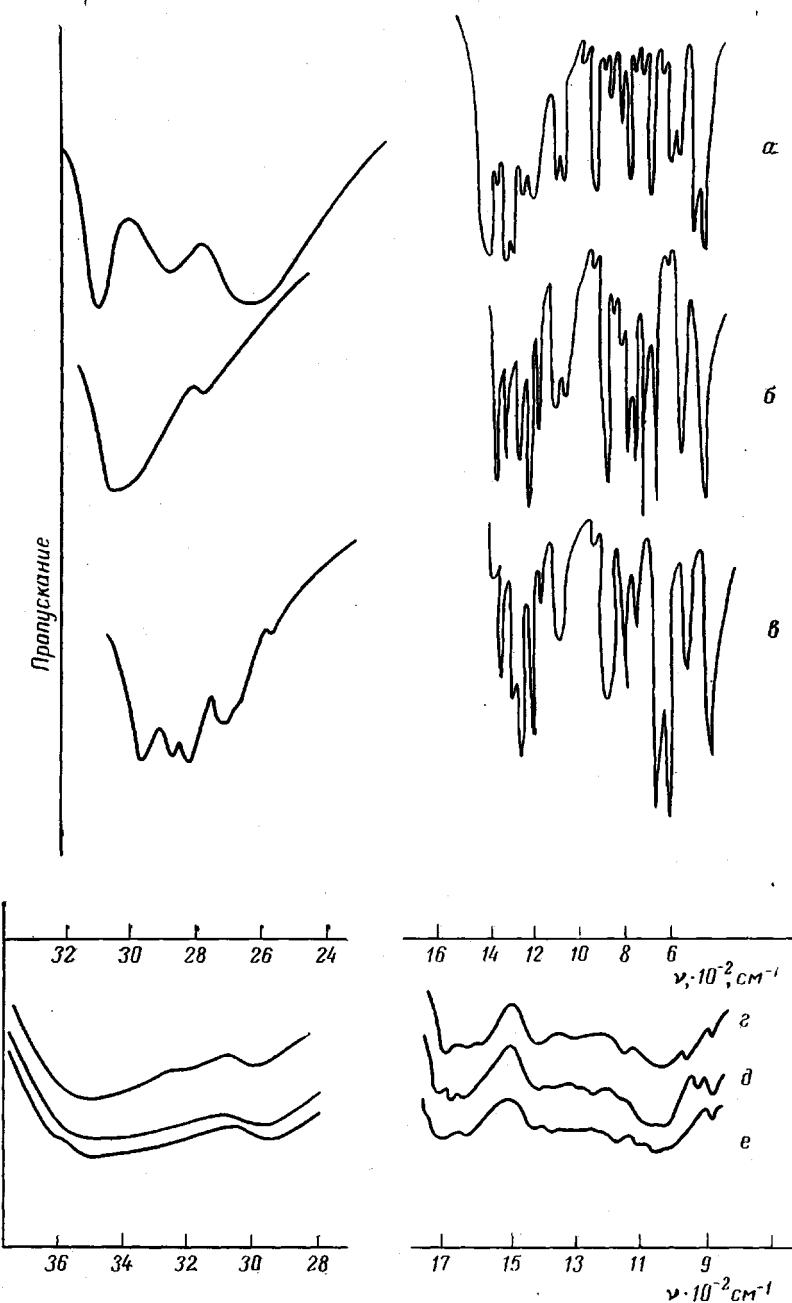


Рис. 1. ИК-спектры БГК (α), БГК + ванадий(IV) (β), БГК + молибден(VI) (γ), ЦГ + ванадий(IV) (δ), ЦГ + молибден(VI) (ε) и ЦГ (ε)

комплексообразовании молибдена с низкомолекулярными гидроксамовыми кислотами [10].

Для выяснения вопроса о валентном состоянии ионов металлов в макрокомплексах определяли их эффективные магнитные моменты $\mu_{\text{эфф}}$, для чего были измерены удельные магнитные восприимчивости $\chi_{\text{уд}}$ комплексов полимера ЦГ с ванадием и молибденом, а также удельная диамагнитная восприимчивость комплекскита без металлов $\chi'_{\text{уд}}$ [11]. Получены также аналогичные данные для бензогидроксамовой кислоты и ее комплексов с металлами (таблица).

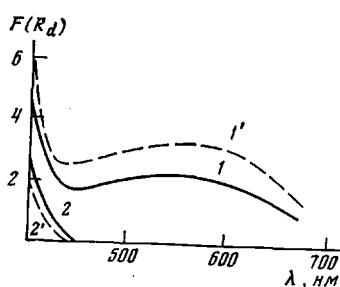


Рис. 2

Рис. 2. Спектры диффузного отражения комплексов ванадия(IV) с ЦГ (1) и БГК (1') и молибдена (VI) с БГК (2) и ЦГ (2')

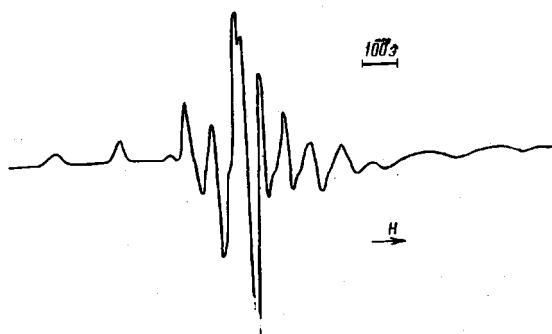


Рис. 3

Рис. 3. Спектр ЭПР макрокомплекса ванадия (IV)

Комплексы молибдена с БГК и полимером оказались диамагнитными. Для ионов четырехвалентного ванадия, согласно литературным данным, значение $\mu_{\text{эф}} = 1,73$, что соответствует имеющемуся у него одному неспаренному электрону. Рассчитанные нами эффективные магнитные моменты для исследуемых комплексов близки к $\mu_{\text{эф}} = 1,73$, что характерно для комплексов спин-свободного типа.

Магнитные измерения подтверждаются данными ЭПР. Спектр ЭПР для диамагнитного молибденового макрокомплекса отсутствует. Для комплекса с ванадием наблюдается сверхтонкая структура (СТС) линий ЭПР от ядер V^{61} , состоящая из 13 пиков. Вид спектра (рис. 3) характерен для замороженных растворов и стекол четырехвалентного ванадия [12]. Восемь более узких и интенсивных пиков, расположенных в середине спектра, принадлежат к СТС, соответствующей фактору спектроскопического

Магнитные характеристики комплексов ванадия

Комплекс	$x_{\text{уд}} \cdot 10^6$	$x'_{\text{уд}} \cdot 10^6$	$x_M \cdot 10^6$	$\mu_{\text{эф}}$
$VO^{2+} + \text{БГК}$	3,0	-0,6	1220	1,71
$VO^{2+} + \text{ЦГ}$	-0,34	-0,62	1217	1,69

расщепления g_{\perp} . Остальные более широкие и слабые пики, расположенные по краям спектра, являются частью СТС, соответствующей g_{\parallel} . Недостающие пики этой структуры перекрываются интенсивными пиками первой СТС. Спектр ЭПР описывается с помощью спин-гамильтониана аксиальной симметрии

$$[H_s = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta (H_x S_x + H_y S_y) + A I_z S_z + B (I_x S_x + I_y S_y)]$$

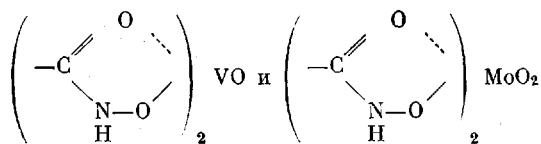
при $S = 1/2$; $I = 7/2$; $A = 169,9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $B = 65,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$

$$g_{\parallel} = 1,954; g_{\perp} = 1,981$$

Параметры спин-гамильтониана близки аналогичным параметрам спектров ЭПР комплексов ванадия(IV), в которых связь лигандов с ванадил-ионом осуществляется через кислородные атомы [13].

На основании данных ИК-спектров и ЭПР можно сделать заключение, что координация ионов металлов, вероятно, происходит по кислородным атомам гидроксамовых группировок комплекса. Экспериментальные данные о комплексообразовании БГК с ванадием и молибденом позволяют

предположить следующее строение координационных узлов комплексных соединений, образующихся в фазе полимера



Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
17 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцов, Успехи физ. наук, 85, 365, 1965.
2. R. L. Dutta, S. Lahiry, J. Indian Chem. Soc., 39, 860, 1962.
3. R. L. Dutta, B. Chatterjee, J. Indian Chem. Soc., 44, 780, 1967.
4. Е. М. Усова, Е. М. Ворошил, Докл. АН СССР, 113, 1306, 1957.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. Y. K. Agrawal, S. G. Tandon, J. Indian Chem. Soc., 49, 911, 1972.
7. D. R. Agrawal, S. G. Tandon, J. Indian Chem. Soc., 48, 571, 1971.
8. J. Selbin, Chem. Rev., 65, 153, 1965.
9. C. J. Ballhausen, H. B. Gray, Inorg. Chem., 1, 111, 1962.
10. И. П. Алимарин, Н. П. Борзенкова, Вестник МГУ, 1969, № 5, 65.
11. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение молекул, Физматгиз, 1962.
12. Н. С. Гарибьянин, Н. Ф. Усачева, Ж. физ. химии, 38, 1367, 1964.
13. X. Куска, M. Роджерс, ЭПР комплексов переходных металлов, «Мир», 1970.

УДК 541.64 : 547.38

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С 2-ТИОБЕНЗОТИАЗОЛМЕТАКРИЛАТОМ

**О. М. Яриев, А. Т. Джалилов, М. А. Аскаров,
Н. Н. Едгаров**

В процессе переработки и эксплуатации полимерных материалов низкомолекулярные стабилизаторы мигрируют из них, вымываются, выпотекают и т. д. Тем самым значительно снижается концентрация стабилизаторов в полимерах, уменьшается эффективность их действия, что приводит к ускорению старения полимерных веществ [1].

Применение стабилизаторов, химически связанных с макромолекулами полимеров, способствует увеличению защитных свойств антиоксиданта [2—4].

В данной работе представлены результаты исследования кинетики сополимеризации метилметакрилата (ММА) с 2-тиобензотиазолметакрилатом (ТБТМ) и изучены физико-химические свойства синтезированных сополимеров.

ТБТМ синтезировали взаимодействием метакрилилхлорида с натриевой солью 2-меркаптобензотиазола в среде серного эфира. После двукратной перекристаллизации из ацетона ТБТМ имел т. пл. = 94—95°. Элементный состав: найдено, %: С 55,9; Н 3,9; S 27,4; N 5,8; вычислено, %: С 56,1; Н 3,9; S 27,3; N 5,9.

ММА многократно промывали 5%-ным раствором NaOH, водой, затем сушили безводным сернокислым натрием и перегоняли в вакууме; т. кип. = 42°/100 *тор.*

ДАК очищали перекристаллизацией из метанола и сушили в вакууме при 20°, т. пл. = 103°.

Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим методом, а также в вакуумированных ампулах при 50—70°.