

УДК 621.891.22:621.892

Г. О. Ковтун, В. В. Суховесв

## ПРОТИЗНОШУВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ МЕТАЛІВ: ЗВ'ЯЗОК БУДОВИ З ЕФЕКТИВНІСТЮ

Узагальнено дослідження протизношувальної ефективності комплексів металів  $ML_m$  у складі базових мастильних матеріалів. Зроблено висновки про характер впливу природи центрального атома М, складу і стеричних властивостей хелатного вузла в  $ML_m$ , стереохімії та електронних властивостей замісників в ацидоліганді L, спряжених з координаційним вузлом комплексів  $M[X,Y]_2$  (X, Y = O, S, N, Se) на їх протизношувальну ефективність.

Історія розвитку природознавства останніх десятиліть дала немало прикладів формування наукових напрямків на межах різних областей науки. До їх переліку відноситься хімотологія комплексів металів ( $ML_m$ ), яка вивчає властивості та раціональне використання  $ML_m$  у складі паливно-мастильних матеріалів [1]. Вона виникла як самостійний науковий напрямок на початку 70-х років за умов взаємного проникнення досвіду та ідей координаційної хімії і власне хімотології [2]. Вже перші систематичні дослідження, які були виконані з метою оцінки антиокиснювальних властивостей  $ML_m$  у складі нафтопродуктів, привели до висновку, що  $ML_m$  характеризуються не тільки антиокиснювальними [3—25], але й іншими хімотологічними властивостями — протизношувальними [26—32], антирадіаційними [26, 33], антифрикційними [3—7, 34], антидетонаційними [3—7], біоцидними [26, 35—37] тощо [38, 39], тобто  $ML_m$  є поліфункціональними присадками до нафтопродуктів.

Провідне місце у створенні поліфункціональних присадок належить таким зарубіжним фірмам, як "Exxon", "Texaco", "Mobil", "Shell", "Vanderbildt", "Lubrizol", "Chevron" (США); "Optimol", "Addinol" (ФРН); "CRC" (Бельгія); "British Petroleum", "Monsanto" (Англія) та іншим [1—7, 40—43]. Більшість досліджень у цьому напрямку проводяться на емпіричному рівні і, в основному, ґрунтуються на досвіді та інтуїції хімотологів-практиків, ніж на теоретичних засадах. Роботи, які присвячені створенню наукових основ синтезу та спрямованому підбору поліфункціональних присадок на основі комплексів

металів, мають тривалий (десять років), але епізодичний характер. За останній час нами із співробітниками виконано ряд систематичних досліджень протизношувальної ефективності комплексів металів [26—32]. Узагальнення цього експериментального матеріалу є метою даної роботи.

Об'єктами дослідження в роботах [26—32] використані як відомі з літератури, так і вперше синтезовані комплекси металів. Звернемо увагу, що в цих сполуках різні: природа центрального атома М при його ізолігандному оточенні L; природа хелатного вузла у комплексах загальної формули  $CuL_2$ ; просторова будова замісників у ліганді, розташованих поряд з хелатним вузлом комплексів  $ML_2$ ; електронні властивості замісників у ліганді, спряжено зв'язаних з центральним атомом координаційного вузла в молекулах  $ML_2$ ; різний ступінь окиснення центрального атома ( $Mo^{VI}$  у комплексах  $MoL_m$ ).

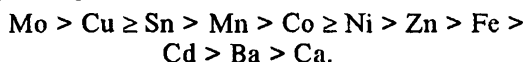
Оцінка протизношувальних властивостей комплексів  $ML_m$  проведена за стандартною методикою на 4-х кульковій машині тертя (ЧКМТ) (крапковий фрикційний контакт), трибометри "Тімкен" (лінійний фрикційний контакт), трибометри SRV ("Optimol", ФРН) (площинний фрикційний контакт) у складі базових мінеральних (I-5A, I-12A тощо) або синтетичних олів (на основі естерів пентаеритриту) та пластичних мастил.

Рентгеноелектронні спектри (РЕС) поверхонь тертя та вихідних комплексів  $ML_m$  одержані на приладі "Escalab-5" (анод — Al, зовнішній стандарт  $E_{3B}$  ( $C1s = 285$  eV) за відомими методами [44].

Аналіз результатів, які характеризують зно-

пування пар тертя [26—32], дозволив нам виділити основні емпіричні фактори, які впливають на протизношувальну ефективність досліджуваних комплексів  $ML_m$  у складі базових мастильних матеріалів.

Для комплексів металів загальної формули  $ML_2$ , які мають однакове ацидолігандне оточення L, але відрізняються природою центрального атома M, їх протизношувальна ефективність змінюється (в основному) за такою послідовністю M [26, 29]:



Нижче наводимо, як приклад, залежність протизношувальної ефективності комплексів загальної формули  $[(izo-C_3H_7O)_2P(S)]_2M$  від природи центрального атома M у базовій оливі. ПТМ — 10 А ( $ML_2 = 7.2 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 20 °С, три-бометр "Тімкен",  $I_3 = 2.4$  мг/ч, базова олива без присадок) [26].

Метал	Cu	Co	Ni	Zn	Ba
Зношення ( $I_3$ )-10 <sup>3</sup> мг/ч	0.55	0.68	0.90	1.2	1.6

Таким чином, найбільш ефективними є комплекси перехідних металів (не залежно від типу фрикційного контакту): молібдену, міді, олова, кобальту та нікелю. Характерно, що комплекси цих металів більш ефективні, ніж вільний ацидоліганд LH. Так, для LH та його комплексу з іоном міді величини діаметрів плям зносу сталевих кульок  $D_3$  дорівнюють 0.80 та 0.36 мм відповідно.

Залежність протизношувальної ефективності комплексів загальної формули  $[(izo-C_3H_7O)_2P(S)]_2M$  від природи центрального атома M (базова мінеральна олива I-12A,  $[ML_2]_0 = 6.9 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 20 °С, ЧКМТ) [29] наведено нижче ( $D_3 = 1.1$  (олива без присадок); 0.80 мм (LH)):

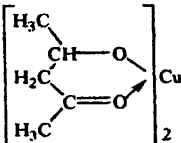
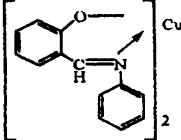
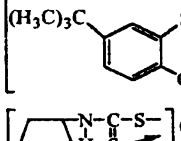
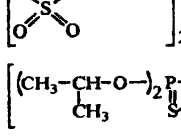

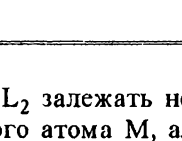
Метал	MoO <sub>2</sub>	Cu	Co	Ni	Zn	Fe	Cd	Ba	Ca
$D_3$ , мм	0.27	0.36	0.39	0.40	0.42	0.56	0.59	0.65	0.79

Комплекси неперехідних металів (барію та кальцію) не ефективні. Величини  $D_3$  для них близькі до величин  $D_3$  вільного ацидоліганду LH. Тому при виборі протизношувальних присадок до мастильних матеріалів на основі комплексів металів представляють інтерес саме сполуки перехідних металів. Важливою особливістю для них є те, що ці властивості можна суттєво регулювати за рахунок зміни природи центрального атома M.

Протизношувальні властивості комплексів

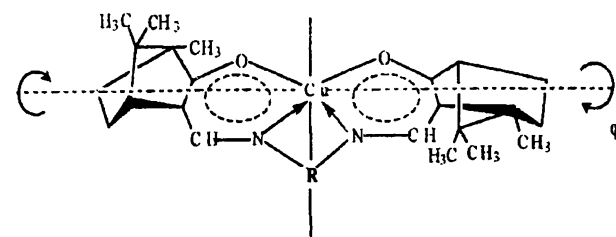
Т а б л и ц я 1

Вплив природи ліганду (складу координаційної сфери) компонентів  $CuL_2$  на їх протизношувальні властивості (естери пентаеритриту,  $[CuL_2]_0 = 7.8 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 20 °С, ЧКМТ) [26]

$CuL_2$	$Cu[X,Y]_2$	$D_3$ , мм
	$Cu(O,O)_2$	0.74
	$Cu(O,N)_2$	0.63
	$Cu(S,O)_2$	0.46
	$Cu(S,S)_2$	0.45
	$Cu(S,S)_2$	0.40
	$Cu(N,Se)$	0.40

$ML_2$  залежать не тільки від природи центрального атома M, але і від складу координаційного вузла  $M[X,Y]_2$  ( $X, Y = O, S, N, Se$ ) (табл. 1) [26]. Із наведених даних бачимо, що найбільш ефективними є комплекси металів, які містять у складі координаційної сфери іони сульфуру, селену та нітрогену.

Для комплексів міді, які мають різну просторову будову хелатного вузла (кут  $\varphi$  між спряженими площинами металоциклів)



Таблиця 2

Значення параметрів для просторово різних комплексів міді

R	$\varphi$ , град	$D_3$
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	0	0.59
(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	40	0.70
(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	80	1.10

Таблиця 3

Залежність протизношувальної ефективності комплексів загальної формули CuL<sub>2</sub> від стеричних властивостей замісників R в лігандах (константа  $V_R$ ) (базова олива I-5A, [CuL<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 1.0·10<sup>-2</sup> моль/л, 20 °С, ЧКМТ) [30]

Замісник R	$D_3$ , мм	$V_R$ , нм [24]
CH <sub>3</sub> (IV)	0.26	0.052
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (V)	0.31	0.068
<i>ізо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (I)	0.36	0.076
цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (III)	0.54	0.087
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (VI)	0.67	0.100
<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (II)	0.82	0.124

Таблиця 4

Залежність протизношувальної ефективності комплексів загальної формули [2-(CH=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-R<sub>1</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O]<sub>2</sub>Ni від електронних властивостей замісників R<sub>1</sub> в ліганді (естери пентаеритриту, [NiL<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 5.8·10<sup>-2</sup> моль/л, 20 °С, ЧКМТ) [42]

Замісник R <sub>1</sub>	$D_3$ , мм	$\sigma$ [46]
NO <sub>2</sub>	0.39	0.66
CN	0.42	0.46
CF <sub>3</sub>	0.45	0.45
Cl	0.51	0.227
H	0.66	0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.75	-0.01
CH <sub>3</sub>	0.8	-0.17
OCH <sub>3</sub>	0.9	-0.268
OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.93	-0.32

параметр  $D_3$  в залежності від величин  $\varphi$  має значення, наведені в табл. 2 (20 °С, естери пентаеритриту, ЧКМТ, [CuL<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 8.1·10<sup>-3</sup> моль/л) [29].

Отже, ефективними протизношувальними присадками на основі CuL<sub>2</sub> є ті сполуки, що мають плоский хелатний вузол ( $\varphi \rightarrow 0$ ).

**Стеричні властивості замісників у складі ацидоліганду.** Для одержання цих результатів дослідження проведені на прикладі комплексів загальної формули [(RO)<sub>2</sub>P(S)S]<sub>2</sub>Cu [30], де R =

=*ізо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (I), *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (II), цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (III), CH<sub>3</sub> (IV), *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (V) та *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (VI) у складі базової мінеральної оливи I-5A (табл. 3).

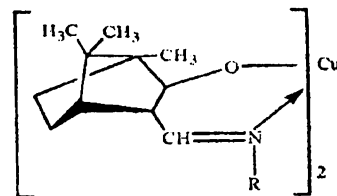
Підкреслимо, що характерними особливостями будови цих комплексів є те, що вони мають близькі полярні характеристики замісників R, але суттєво відрізняються за своїм об'ємом внаслідок різної просторової будови.

Згідно з даними табл. 3, протизношувальна ефективність присадок суттєво залежить від стеричних властивостей замісника R і змінюється в ряду:



який співпадає з рядом зменшення просторового об'єму замісників R в лігандах молекул CuL<sub>2</sub>, охарактеризованих відомими стеричними константами Чартона  $V_R$  [45].

Аналогічні закономірності одержані також і для комплексів міді з похідними камфори загальної формули:

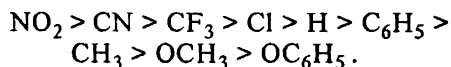


де R = *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (VII), *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (VIII), цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (IX), *ізо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (X).

Величини  $D_3$  для цих сполук у складі естерів пентаеритриту змінюються в такому ряді замісників R: VII > VIII > IX > X. Цей ряд співпадає з рядом зменшення стеричних властивостей замісників R.

Вплив на протизношувальну ефективність комплексів загальної формули ML<sub>2</sub> електронної природи замісників у координуваних лігандах, спряжено зв'язаних з центральним атомом (хелатним вузлом), показано на прикладі комплексів [2-(CH=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-R<sub>1</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O]<sub>2</sub>Ni (табл. 4) [33].

Згідно з одержаними даними, протизношувальна ефективність комплексів NiL<sub>2</sub> змінюється в ряду замісників R<sub>1</sub>:



Цей ряд співпадає з рядом зменшення електроннодонорних властивостей замісників R<sub>1</sub> (охарактеризовані відомими константами Гаммета  $\sigma$  [31]).

Такі ж закономірності характерні і для комплексів міді [2-(CH=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-R<sub>1</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O]<sub>2</sub>Cu в

залежності від електронних властивостей замісників  $R_1$  [27]. Величини  $D_3$  змінюються в ряду  $R_1$  (базове мастильне середовище — естери пентаеритру, 20 °C):



Для комплексів  $[(4-R_1-C_6H_4O)_2P(S)S]_2Ni$  в базовій оливі I-12A одержано  $D_3 = 0.51$  ( $R_1 = H$ ) і 0.59 мм ( $R_1 = CH_3$ ) [26].

Ступінь окиснення центрального атома. Для цих досліджень був обраний ряд відомих за будовою комплексів іонів молібдену [26]:  $[MoCl_3 \cdot 2LH]$  (XI),  $[MoCl_4 \cdot 2LH]$  (XII),  $[MoCl_5 \cdot 2LH]$  (XIII),  $[MoO_2Cl_2 \cdot 2LH]$  (XIV), (LH — алкенілсукцинімід діетилентриаміну (алкеніл- $C_{12}H_{23}$ )), для яких ступінь окиснення іону молібдену змінюється від 3+ до 6+ (дані за методиками PEC). Величини параметру  $D_3$  для металокомплексів XI—XIV наведені в табл. 5.

Згідно з цими даними, чим вищий ступінь окиснення центрального атома, тим вища і протизношувальна ефективність металокомплексної присадки. Очевидно, чим більший дефіцит електронів біля центрального атома, тим легше він координується (хемосорбується) на ювенільній поверхні тертя, створюючи захисну від зношування плівку.

Протизношувальні властивості комплексів металів часто пов'язують з уявленнями про утворення на ювенільній поверхні тертя адсорбційного (хемосорбційного) шару молекул присадки [47, 48]. Як наслідок, протизношувальна ефективність, наприклад, *bis*-(діалкілдітіофосфатів) міді (I—VI) буде зв'язана із зменшенням здатності до адсорбції сполук  $ML_2$  на поверхні тертя, внаслідок збільшення просторового екранування замісниками R центру адсорбції — хелатного вузла  $Cu[S,S]_2$ . Ці загальні уявлення [47, 48] підтверджують експериментальні результати, одержані при дослідженні поверхонь тертя сталених кульок трибometру після завершення дослідів у

Таблиця 5

Залежність протизношувальної ефективності комплексів XII—XV від ступеня окиснення центрального атома (базова олива I-12A, початкова концентрація присадки —  $6.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 20 °C, ЧКМТ) [26]

Присадка	$D_3$ , мм	Ступінь окиснення $Mo^{n+}$
XI	0.75	3+
XII	0.54	4+
XIII	0.46	5+
XIV	0.38	6+

Таблиця 6

Енергії зв'язку елементів ( $E_{зв}$ , eВ) у вихідному комплексі  $[(i\alpha-C_3H_7O)_2P(S)S]_2Cu$  та елементів цієї сполуки на поверхні тертя (мастильне середовище — тетрадекан) [26]

$[(i\alpha-C_3H_7O)_2P(S)S]_2Cu$	Вихідний $CuL_2$	Поверхня тертя
Cu $2p_{3/2}$	932.8	933.3
P $2p$	133.6	133.6
S $2p$	162.7	162.8
Інші лінії		932.5 ( $Cu^0$ ) 933.0 ( $Cu^{1+}$ )

розчинах комплексів міді (I), (II), (IV) [26—28, 30—32]. Методом растрової електронної мікроскопії в поєднанні з рентгеноспектральним мікрорезонансовим аналізом (методика [44]) в слідах тертя знайдено елементи (сульфур, мідь, фосфор), які входять до складу цих присадок. При цьому ряд зменшення концентрації сульфур у слідах тертя симбатний ряду зменшення протизношувальної ефективності досліджених присадок. Характерно також, що співвідношення між складовими елементами присадки  $[(n-C_3H_7O)_2P(S)S]_2Cu$  на поверхні тертя і у вихідній сполуці майже постійні [26, 28, 32].

Дані р-рентгеноелектронного спектру комплексу  $CuL_2$  та елементів цього комплексу наведені в табл. 6.

Згідно з цими даними, значення  $E_{зв} = 932.5$  eВ відповідає стану  $Cu^0$ ;  $E_{зв} = 933.0$  —  $Cu^{1+}$ ; величина  $E_{зв} = 933.3$  eВ (основний в спектрі PEC) перевищує значення  $E_{зв}$  для стану  $Cu^{2+}$  у вихідному комплексі. Величина  $\Delta E_{зв}$  відповідає формальному збільшенню ступеня окиснення купруму на 0.4—0.5 од., тобто на поверхні тертя ступінь окиснення купруму близький до 2.5+.

Використавши відомий метод пошарового травлення поверхні тертя іоном аргону, встановлено товщину шару, який містить сполуки міді. Він складає 0.05 мкм з глибиною проникнення в сталевий зразок тертя до 0.1 мкм [31, 32].

Аналогічні закономірності характерні і для комплексів інших металів, наприклад, нікелю, кобальту, цинку та барію [26] (табл. 7). Формальний ступінь окиснення цих іонів металів на поверхні тертя складає: 2.8+ (Ni), 2.3+ (Zn), 2.8+ (Co), 2.1+ (Ba).

Одержані величини в зміні  $E_{зв}$  пояснюємо тим, що іон металу у складі комплексу  $ML_2$  має здатність частково передавати свої електрони при координації на ювенільній поверхні тертя залізу:  $L_2M \rightarrow Fe$ . При цьому, зрозуміло, частко-

Енергії зв'язку іонів металів ( $E_{\text{зв}}, e\text{В}$ ) у вихідних комплексах  $[(\text{ізо-С}_3\text{Н}_7\text{О})_2\text{P(S)S}]_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Zn, Ni, Ba, Co}$ ) та іонів металів на поверхні тертя ("олива" — тетрадекан) [26]

Лінії	Вихідний комплекс	Поверхня тертя
Zn $2p_{3/2}$	1022.0	1022.3
Ni $2p_{3/2}$ *	855.0	855.8
Ba $4p_{3/2}$	133.7	133.8
Co $2p_{3/2}$ **	779.4	780.2

\* Інші лінії в спектрі:  $P_{2p} = 133.7$ ,  $S_{2p} = 162.9$  eВ; \*\*  $P_{2p} = 133.1$ ,  $S_{2p} = 162.6$  eВ.

во збільшується і ефективний заряд іону металу М та формально підвищується ступінь його окиснення від 2.0 до  $2.1 \pm 2.8$ .

Таким чином, протизношувальна ефективність досліджуваних комплексів  $\text{ML}_m$  у складі базових мастильних матеріалів зумовлена такими основними чинниками, як природа центрального атома М, склад і стеричні властивості хелатного вузла в  $\text{ML}_m$  та стереохімія і електронні властивості замісників в ацидоліганді L, спряжених з координаційним вузлом комплексів  $\text{M}[\text{X}, \text{Y}]_m$ .

**РЕЗЮМЕ.** Обобщены исследования противозносной эффективности комплексов металлов  $\text{ML}_m$  в составе базовых смазочных материалов. Сделаны выводы о характере влияния природы центрального атома М, состава и стерических свойств хелатного узла в  $\text{ML}_m$ , стереохимии и электронных свойств заместителей в ацидолиганде L, сопряженных с координационным узлом комплексов  $\text{M}[\text{X}, \text{Y}]_2$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{N}, \text{Se}$ ) на их противозносную эффективность.

**SUMMARY.** The research of antiwear of efficiency of complexes of metals  $\text{ML}_m$  in structure of base lubricant materials is generalized. The conclusions about character of influence of a nature of the central atom М, structure and steric of properties chelate of unit  $\text{ML}_m$ , stereochemistry and electronic properties of substituents of acydo ligand L, connected with coordinative knot of the complex  $\text{M}[\text{X}, \text{Y}]_2$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{N}, \text{Se}$ ), on their antiwear effectiveness, are made.

1. Ковтун Г. А., Беренблом А. С., Моисеев И. И. Металло-содержащие присадки к нефтепродуктам. -Москва: ЦНИИ-ТЭ Нефтехим, 1976.
2. Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашхи В. Л. Химмотология. -М.: Химия, 1986.
3. Ковтун Г. А., Моисеев И. И. Металлокомплексные ингибиторы окисления. -Киев: Наук. думка, 1993.
4. Ковтун Г. А., Плужников В. А. Химия и технология металлокомплексных стабилизаторов окисления. -Киев: ИБОНХ АН Украины, 1994.
5. Ковтун Г. А., Плужников В. А. Кислоты Льюиса – стабилизаторы окисления органических соединений. -Киев: ИБОНХ АН Украины, 1994.
6. Ковтун Г. А., Плужников В. А. Химия ингибиторов окисления органических соединений. -Киев: Наук. думка, 1995.
7. Ковтун Г. А. // Теорет. и эксперим. химия. -1993. № 1. -С 3–18.

8. Сенченко Г. Г., Суховеев В. В., Ковтун Г. А. // Нефтепереработка и нефтехимия. -1991. -№ 41. -С. 51–53.
9. Ковтун Г. А., Сенченко Г. Г., Суховеев В. В., Лысенко Д. Л. // Доп. АН УРСР. -1990. Сер. Б. -№ 10. -С. 48–49.
10. Сенченко Г. Г., Суховеев В. В., Ковтун Г. А. // Нефтепереработка и нефтехимия. -1992. -№ 43. -С. 60–62.
11. Ковтун Г. А., Жуковская Г. Б., Кратко Г. А., Суховеев В. В. // Доп. АН УРСР. -1991. -№ 4. -С. 105–107.
12. Суховеев В. В., Ковтун Г. А., Жуковская Г. Б., Кратко Г. А. // Нефтепереработка и нефтехимия. -1992. -№ 43. -С. 39–41.
13. Сенченко Г. Г., Суховеев В. В., Ковтун Г. А. // Доп. АН Украины. -1992. -№ 8. -С. 139–142.
14. Кратко Г. А., Суховеев В. В., Жуковская Г. Б., Ковтун Г. А. // Там же. -1992. -№ 11. -С. 140–143.
15. Ковтун Г. А., Кратко Г. А., Суховеев В. В., Жуковская Г. Б. // Теорет. и эксперим. химия. -1992. -№ 3. -С. 236–238.
16. Ковтун Г. А., Суховеев В. В., Сенченко Г. Г., Лысенко Д. Л. // Нефтепереработка и нефтехимия. -1994. -№ 46. -С. 39–43.
17. Суховеев В. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. А. // Там же. -1994. -№ 46. -С. 43–46.
18. Ковтун Г. Г., Плужников В. А., Пилявский В. С. и др. // Доп. НАН Украины. -1995. -№ 4. -С. 88–90.
19. Суховеев В. В., Сенченко С. Г., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. О. // Там же. -1997. -№ 10. -С. 160–162.
20. Суховеев В. В., Сенченко С. Г., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. О. // Там же. -1998. № 1. -С. 183–185.
21. Суховеев В. В., Швидко О. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. О. // Там же. -1998. -№ 5. -С. 146–149.
22. Суховеев В. В., Швидко О. В., Ковтун Г. О. // Укр. хім. журн. -1999. -№ 8. -65. -С. 113–116.
23. Суховеев В. В., Швидко О. В., Пустарнакова Г. Ф., Ковтун Г. О. // Доп. НАН Украины. -1999. -№ 2. -С. 153–156.
24. Суховеев В. В., Ковтун Г. А., Швидко Е. В. и др. // Катализ и нефтехимия. -1997. -№ 3. -С. 24–25.
25. Суховеев В. В., Ковтун Г. А., Сенченко С. Г., Сенченко Г. Г. // Там же. -1997. -№ 3. -С. 20–23.
26. Москаленко О. В. Автореф. дис. канд. хім. наук. -Кіів: ИБОНХ НАН України, 2000.
27. Ковтун Г. А. // Сб. Безызносность. -Ростов-на-Дону, 1994. -С. 106–113.
28. Ковтун Г. А., Жуковская Г. Б. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1990. -С. 46–48.
29. Ковтун Г. А., Майфет Ю. П., Суховеев В. В. // Сб. "Износостойкость машин". -Брянск: БТИ, 1991. -Ч. 2. -С. 61–62.
30. Москаленко О. В., Суховеев В. В., Пилявский В. С., Ковтун Г. А. // Катализ и нефтехимия. -1995. -№ 1. -С. 25–26.
31. Ковтун Г. А., Москаленко О. В., Суховеев В. В., Пилявский В. С. // Там же. -1996. -№ 2. -С. 35–36.
32. Суховеев В. В., Москаленко О. В., Пилявский В. С., Ковтун Г. А. // Там же. -1997. -№ 3. -С. 18–19.
33. Суховеев В. В., Ковтун Г. А., Швидко Е. В., Пустарнакова Г. Ф. // Там же. -1999. -№ 3. -С. 26–28.
34. Суховеев В. В., Кратко Г. А., Ковтун Г. А. Тр. Всесоюз. конф. "Селективное окисление углеводородов и ресурсосбережение углеводородного сырья", Харьков, 1991.
35. Суховеев В. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. А., Кратко Г. А. // Нефтепереработка и нефтехимия. -1992. -№ 42. -С. 71–73.
36. Суховеев В. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. А., Пархоменко П. И. // Там же. -1993. -№ 44. -С. 74–76.
37. Суховеев В. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. О. Металлокомплекс: фармакологічні властивості. -Кіів: ИБОНХ НАН України, 1999.
38. Суховеев В. В., Сенченко Г. Г., Ковтун Г. О. Металлокомплексні сполуки — дирингенти фотосинтезу. -Кіів: ИБОНХ НАНУ, 1997.
39. Суховеев В. В. // Вісн. Тернопільського педуніверситету. -1997. -С. 24–29.
40. Вингер А. Б., Виленкин А. В., Гайснер Д. А. Зарубежные масла и присадки. -М.: Химия, 1981.
41. Главати О. Л., Бурлака Г. Г., Тираторкин Ю. Т. и др. Топлива и смазочные материалы для транспортных средств. Справочник. -Кіів: Изд-во "Донецчина", 1997.

42. *Чертков Я. Б., Виннер А. Б.* // Катализ и нефтехимия. -1995. -№ 1. -С. 12—15.  
43. *Виннер А. Б., Чертков Я. Б.* // Там же. -1996. -№ 2. -С. 16—19.  
44. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. -Москва: Химия, 1984.

45. *Charlton M.* // J. Amer. Chem. Soc. -1975. -97 (6). -P. 1552.  
46. *Гордон Ф., Форд Р.* Спутник химика. -Москва: Мир, 1976.  
47. *Заславский Ю. С., Заславский А. Н.* Механизм действия противознозных присадок к маслам. -Москва: Химия, 1978.  
48. *Кулиев А. М.* Химия и технология присадок к маслам и топливам. -Москва: Химия, 1972.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ

Надійшло 15.03.2000

УДК 541.183

**Ю. И. Тарасевич**

## **СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В УКРАИНЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДСОРБЦИИ И ИОННОГО ОБМЕНА**

Проанализированы исследования в области химии поверхности, адсорбции и ионного обмена, выполненные в институтах Национальной академии наук Украины, университетах страны и прикладных институтах Государственного комитета промышленной политики Украины. Показан весомый вклад этих работ в создание современных представлений о явлениях, протекающих на границе раздела фаз. Подчеркнута практическая значимость проведенных исследований для разработки современных химических технологий в Украине, включая и технологии, направленные на защиту окружающей среды.

Исследования в области поверхностных явлений всегда были приоритетными в Украине. Еще в начале 20-го столетия А. В. Думанский в Киевском политехническом институте изучал взаимодействие различных электролитов, оксикислот, мочевины с коллоидным гидроксидом железа и гидроксидами других тяжелых металлов [1]. Преподаватель Киевского университета Б. А. Шишковский [2] в 1906 г. предложил широко известное уравнение, которое хорошо описывает падение поверхностного натяжения водных растворов поверхностно-активных веществ с увеличением их концентрации. Пользуясь уравнением Шишковского в дифференциальном виде, можно перейти от уравнения адсорбции Гиббса к уравнению мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [3].

Один из основателей и руководителей Носовской сельскохозяйственной опытной станции (1913–1928 гг., Черниговская обл.) академик К. К. Гедройц в 20-е годы выполнил фундаментальные исследования по ионообменной способности почв [4], заложив основы учения об их коллоидно-химической природе. В начале 30-х годов сотрудник, позже профессор Института физической химии АН УССР М. В. Поляков выполнил фундаментальные исследования по формированию пористой структуры силикагелей в присутствии паров органических веществ — бензола, толуола и ксилола, и изучению адсорбционных свойств таких сорбентов [5]. Это позволило ему обнаружить эффект памяти (запомина-

ния), который заключается в повышенной избирательности сорбентов и ионообменников к молекулам и ионам, в присутствии которых формировалась их структура. Таким образом, М. В. Поляков предвосхитил активно развивающееся сейчас направление темплатного синтеза селективных сорбентов и катализаторов.

В 50-е годы академик А. В. Думанский и его ученики в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) АН УССР начали активно использовать метод теплот смачивания для оценки энергетики взаимодействия воды с различными дисперсными материалами — глинами, целлюлозой, желатиной, крахмалом и др. Эти работы обобщены в монографии [6]. Они положили начало термохимическому методу изучения взаимодействия молекул различных жидкостей с поверхностью дисперсных твердых тел.

Новый этап исследований в области адсорбции и ионного обмена в Украине связан с работами академика Ф. Д. Овчаренко в ИОНХ АН УССР, профессоров И. Е. Неймарка и Д. Н. Стражеско в Институте физической химии АН УССР. Ф. Д. Овчаренко изучил адсорбционные свойства глин и глинистых минералов различного строения и состава, наметил пути регулирования их свойств и области практического использования [7]. Особую значимость приобрели его работы по геометрическому и химическому модифицированию глин и глинистых минералов путем их обработки горячими минеральными кислотами и растворами катионных ПАВ. Многогранная научная деятель-