

Скорость этого процесса должна зависеть от относительного содержания в системе молекул с высокой степенью полимеризации. Этими факторами, по-видимому, объясняется различие температуры помутнения в растворе полимеров с широким и узким молекулярно-массовым распределением. Следует также иметь в виду, что для растворов полимеров с широким ММР может наблюдаться несовпадение кривой температур помутнения с бинодалью [20].

Экспериментальная часть

Полимеризацию N-изопропилакриламида (Eastman Kodak) осуществляли в водной среде при 18°C в течение 6 ч в присутствии иницирующей системы персульфат аммония–бисульфит натрия (в разных концентрациях) или в бензоле в присутствии динитрила азодиизомасляной кислоты при 70°C в течение 28 ч и $[M] = 0,9$ М и $[ДАК] = 5$ мМ. Из водного раствора полимер выделяли лиофильной сушкой, растворяли в ацетоне и осаждали гексаном. При проведении реакции в бензоле полимер выделялся в виде плотного студнеобразного осадка. По окончании реакции бензол декантировали, полимер растворяли в ацетоне, а затем осаждали гексаном и сушили при комнатной температуре в вакуумном шкафу при остаточном давлении 133,322 Па. Фракционирование ПИПАА проводили при использовании системы ацетон–гексан [18]. ММ полимеров определяли вискозиметрически (вода, 20°C) [21]. Точки помутнения определяли оптическим методом по изменению оптической плотности растворов, нагреваемых или охлаждаемых в термостатируемой ячейке со скоростью 0,2°C/5 мин., при длине волны света 500 нм [22]. Нагревание и охлаждение каждого раствора полимера проводили не менее двух раз. Значения измеряемых температур помутнения отличались не более чем на 0,2°C, из которых брали среднее.

1. Lehn J. M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1988. Bd.27. №1. S.89.
2. Галаев И. Ю. // *Успехи химии*. 1995. Т.64. №5. С.505.
3. Валуев Л. И., Зефирова О. Н., Обыденнова И. В., Платэ Н. А. // *Высокомолекуляр. соед.* 1993. Т.35. №1. С.83.
4. Snowden M. J., Thomas D., Vincent R. // *Analyst*. 1993. Vol.118. №11. P.1367.
5. Kono K., Hayashi H., Takagishi T. J. // *J. Controlled Release*. 1994. Vol.30. №1. P.69.
6. *Reversible Polymeric Gels and Related Systems*. Washington. 1987.
7. Inomata H., Goto S., Otake K., Saito S. // *Langmuir*. 1992. Vol.8. №2. P.687.
8. Eliassaf J. // *J. Appl. Pol. Sci.* 1978. Vol.22. №3. P.873.
9. Tam K. C., Wu Xy, Pelton R. H. // *J. Pol. Sci. Pol. Chem.* 1993. Vol.31(A). №4. P.957.
10. Wu Xy, Pelton R. H., Woods D. R., Hamielec A. C. // *J. Pol. Sci. Pol. Chem.* 1993. Vol.31(A). №4. P.957.
11. Schild H. G. // *Langmuir*. 1991. Vol.7. №4. P.665.
12. Schild H. G., Muthukumar M., Tirrell D. A. // *Macromol.* 1991. Vol.24. №4. P.948.
13. Winnik F. M., Ringsdorf H., Venzmer J. // *Ibid.* 1990. Vol.23. №8. P.2415.
14. Fujishige S., Kubota K., Ando I. // *J. Phys. Chem.* 1989. Vol.93. №8. P.3311.
15. Heskins V., Guillet J. E. // *Macromol. Sci. Chem.* 1968. A.2. P.1441.
16. Schild H. G., Tirrell D. A. // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol.94. №10. P.4352.
17. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А. и др. *Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-вещного распределения полимеров*. М.: Л., 1964. С.169.
18. Kubota K., Fujishige S., Ando I. // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol.94. №12. P.5154.
19. Чу Б., Ву Ч. // *Высокомолекуляр. соед.* 1996. Т.38(A). №4. С.574.
20. Папков С. П. *Равновесие фаз в системах полимер–растворитель*. М., 1981. С.127.
21. Chiantore O., Guaita M., Trossarelli L. // *Makromol. Chem.* 1979. Bd.180. №4. P.969.
22. Winnik F. M. // *Macromol.* 1987. Vol.20. №11. P.2745.

Поступила в редакцию 30.06.97.

УДК 541.133:537.312.6

А.А.ЯРЕМЧЕНКО, В.В.ХАРТОН, Е.Н.НАУМОВИЧ, А.А.ТОНОЯН, В.В.САМОХВАЛ

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $AgNbO_3$

Monoclinic and cubic perovskite phases of $AgNbO_3$ have been demonstrated to co-exist in air and oxygen atmospheres at 300–1100 K, whereas reducing oxygen partial pressure results in a transition of the monoclinic phase into the cubic one and in metallic silver formation. Electrical conductivity of the silver niobate is predominantly electronic. No oxygen anionic or silver cationic component of the conductivity has been found by the e.m.f. and Tubandt's methods. Thermal expansion coefficient of $AgNbO_3$ ceramics has been calculated from the dilatometric data in the temperature range 300 to 1100 K to be $(11,1 \pm 0,2) \times 10^{-6} K^{-1}$.

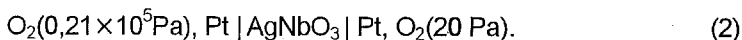
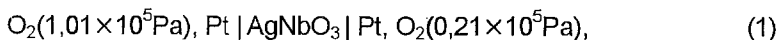
Ниобаты и танталаты серебра, щелочных и щелочноземельных металлов обладают интересными с практической точки зрения электрическими и магнитными свойствами [1–6]. Так, сложные оксиды $ALaNb_2O_7$ ($A=K, Na, Ag, H$) со слоистой структурой типа перовскита были охарактеризованы как ионные проводники, перенос в которых обеспечивается миграцией одновалентных катионов в промежуточных слоях кристаллической решетки между перовскитоподобными слоями [1,2]. Аналогичным образом полиморфная модификация $NaSbO_3$ с решеткой ильменита обладает проводимостью по ионам натрия [7]. Керамические материалы типа $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ и $BaTa_{2/3}A_{1/3}O_3$ ($A=Mg, Zn$) отличаются высокой диэлектрической проницаемостью и пироэлектрическими свойствами, что позволяет найти им широкое применение для сенсоров и диэлектрических резонаторов [3,4]. Перовскитоподобные ниобаты $ANbO_3$ ($A=Na, K$) были охарактеризованы в широком интервале температур как полупроводники [5,6]. Показано, что сложные оксиды $Sr_xNbO_{3-\delta}$ ($x=0,70-0,95$), обладающие высокой электронной проводимостью металлического типа и стабильностью в растворах кислот, являются перспективными материалами для изготовления электродов топливных элементов и электролизеров воды, предназначенных для функционирования в кислых средах [8]. Целью настоящей работы было исследование транспортных свойств ниобата серебра $AgNbO_3$.

Материал и методика

Поликристаллические образцы $AgNbO_3$ были получены по стандартной керамической технологии. В качестве исходных компонентов использовались металлическое серебро (содержание примесей менее 0,1 ат.%) и Nb_2O_5 ("осч"). Серебро было предварительно растворено в азотной кислоте, после чего образовавшийся нитрат в смеси с оксидом ниобия был высушен и термически разложен. Твердофазный синтез осуществлялся на воздухе при температуре 900–950 К в течение 15–20 ч. с несколькими промежуточными перетираниями спеков. Керамические образцы были сформованы методом гидравлического прессования в форме брусков ($3 \cdot 3 \cdot 30$) мм³ и таблеток (диаметр 7 и 10 мм; толщина 1–2 мм) и спечены на воздухе при температурах 1070 ± 10 К в течение 5–15 ч. Плотность спеченной керамики составила 5490 кг/м³.

Экспериментальные методики рентгенографических исследований, исследования электропроводности и термического расширения уже были описаны нами [9,10].

С целью оценить наличие кислородионной составляющей электропроводности ниобата керамика была исследована методом здс при температуре 1000–1170 К с помощью концентрационных электрохимических ячеек:



Поскольку, согласно данным [1,2,7], для перовскитоподобных оксидов типа $A^+B^{5+}O_3$ можно ожидать существования проводимости по катионам A^+ , одной из задач настоящей работы было установить вклад парциальной проводимости по ионам серебра в удельную электропроводность $AgNbO_3$. Определение проводимости по катионам Ag^+ проводилось по методу Тубандта [11], который основан на измерении массы электрохимически активного компонента, перенесенного в результате пропускания постоянного тока через гальваническую ячейку. Исследования были выполнены в температурном интервале 1020–1130 К с использованием электрохимической ячейки с инертными платиновыми электродами:



Ячейка включала две либо три таблетки ниобата серебра со шлифованной поверхностью, которые были сжаты между собой [11]. В отдельных случаях на поверхность контакта образцов наносились тонкие слои платиновой черни (поверхностная плотность менее 5 мг/см²) с целью уменьшить электрическое

сопротивление ячейки. При наличии проводимости по катионам Ag^+ пропускание постоянного тока должно приводить к приращению массы образца, находящегося на катоде (католита), и убыли массы на аноде (анолита), причем данные изменения массы должны быть равны между собой в пределах погрешности эксперимента. Приращение и убыль массы определяется с использованием закона Фарадея:

$$\Delta m = \frac{M}{zF} \cdot I \tau \cdot t_i,$$

где M и z – молярная масса переносимого компонента и количество электронов, требуемое для его разряда, I и τ – сила и время протекания постоянного тока, t_i – ионное число переноса.

Результаты и их обсуждение

Рентгенографические исследования ниобата серебра, отожженного на воздухе при 1070 ± 10 К в течение 3–5 ч и медленно охлажденного с целью получения равновесного при низких температурах фазового состава, позволили установить сосуществование в образцах двух фаз: моноклинного AgNbO_3 [12] и кубической фазы со структурой перовскитного типа. Соотношение между количеством данных фаз в керамике ниобата, оцененное по соотношению интенсивностей 100%-ных рефлексов на дифрактограммах, составило 10:3. Кроме того, на дифрактограммах было обнаружено несколько слабых дополнительных линий, интенсивность которых не превышала 5% по отношению к интенсивности 100%-линии основной фазы с моноклинной структурой. Дополнительные рефлексы соответствовали значениям межплоскостных расстояний: $d = 0,1833$; $0,1701$; $0,1655$; $0,1570$ и $0,1516$ нм. Отжиги в атмосфере чистого кислорода при температуре до 1070 К не приводили к значимым изменениям фазового состава. Исследования AgNbO_3 после отжига в воздушной атмосфере и в атмосфере кислорода методом ДТА показали отсутствие термических эффектов в интервале 300–1200 К, что свидетельствует о равновесности полученного фазового состава керамики.

Было установлено, что фазовый состав керамики AgNbO_3 в значительной степени зависит от условий термической обработки в атмосфере с пониженным содержанием кислорода. Так, при отжиге в атмосфере азота (парциальное давление кислорода около 20 Па) по мере увеличения температуры содержание моноклинной фазы уменьшается, а количество фазы кубического перовскита возрастает. Полное отсутствие моноклинной фазы было отмечено после термообработки при температуре 1130 ± 10 К. В то же время в образцах появляется фаза металлического серебра, содержание которого увеличивается пропорционально уменьшению количества моноклинной фазы. Если после отжига при 640 К на дифрактограммах можно было обнаружить лишь слабый 100%-ный рефлекс серебра, то после отжига при 1130 К соотношение интенсивностей 100%-ных линий кубической перовскитной фазы и металлического Ag составляло примерно 2:1. Кроме того, отжиг при 1130 К приводит к возникновению слабых рефлексов с $d = 0,342$; $0,320$; $0,299$; $0,291$; $0,2625$; $0,2119$; $0,1961$; $0,1841$; $0,1669$; $0,1642$; $0,1610$; $0,1535$; $0,1448$ и $0,1395$ нм. Дополнительных рефлексов после отжига ниобата в атмосфере азота при температурах ниже 870 К не обнаружено. Таким образом, моноклинная фаза AgNbO_3 является нестабильной при пониженных давлениях кислорода. Можно предположить, что термодинамически стабильной при таких условиях является фаза со структурой кубического перовскита, обладающая вакансиями по катионам подрешетки серебра.

Исследования методом эдс с помощью концентрационной кислородной ячейки (1) показали практическое отсутствие кислородионной проводимости: эдс ячейки при данных химических потенциалах кислорода на электродах зафиксирована не была. При проведении экспериментов с ячейкой (2) было отмечено возникновение эдс на уровне 2 мВ, которая, однако, может быть отнесена на счет протекания на одном из электродов фазового перехода, приводящего к образованию кубической перовскитной фазы и металлического серебра.

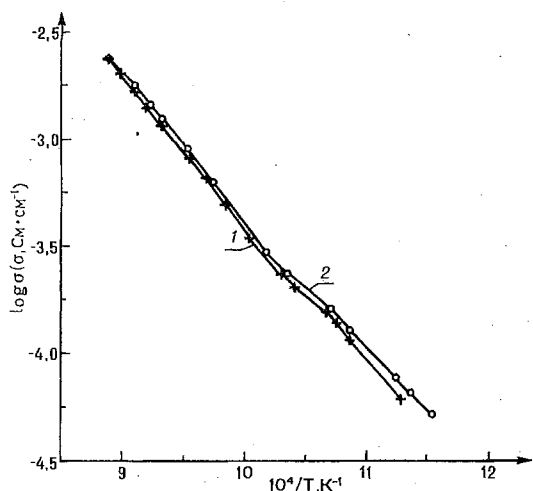


Рис.1. Температурная зависимость удельной электропроводности керамики AgNbO_3 на воздухе при измерении в режиме нагрева (1) и в режиме охлаждения (2)

Согласно результатам исследований керамики AgNbO_3 по методу Тубандта, катионная проводимость также не является характерной для ниобата. Изменение массы образцов при температуре от 1020 до 1120 К и при различных зарядах, перенесенных через ячейку (3), находилось в пределах погрешности эксперимента (0,001 г). В то же время теоретические значения изменения массы, рассчитанные по закону Фарадея в предположении, что число переноса по серебру близко к единице, составляли от 0,05 до 0,7 г. Таким образом, проводимость AgNbO_3 является преимущественно электронной.

Температурная зависимость удельной электропроводности ниобата серебра на воздухе представлена на рис.1. Энергия активации проводимости была рассчитана по стандартной Аррениусовской модели:

$$\sigma = \frac{A_0}{T} \cdot \left[-\frac{E_a}{RT} \right],$$

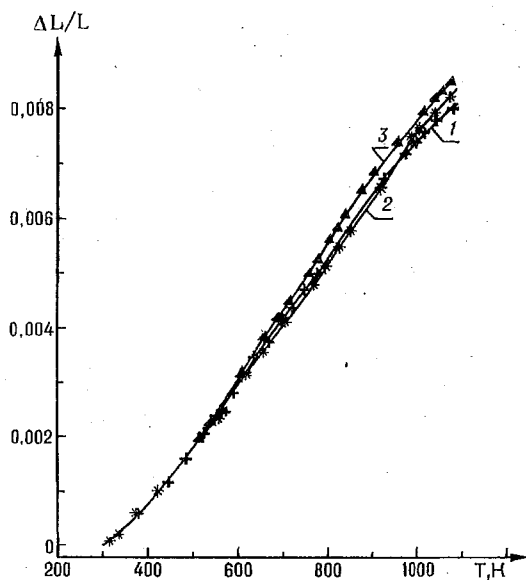


Рис.2. Температурная зависимость относительного удлинения керамики AgNbO_3 после отжига на воздухе (1), в кислороде при 1070 К (2) и в азоте при 670 К (3)

где σ – удельная электропроводность, A_0 – предэкспоненциальный множитель и E_a – энергия активации. Согласно результатам регрессионного анализа, энергия активации электропроводности ниобата серебра составляет 129 ± 4 кДж/моль.

Результаты дилатометрических исследований AgNbO_3 , представленные на рис.2 и в таблице, согласуются с данными по фазовому составу керамики. Так, коэффициенты термического расширения (КТР) образцов, отожженных в атмосфере кислорода и воздуха, совпадают в пределах погрешности измерений и составляют $(11,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Отжиг в атмосфере азота приводит к возрастанию КТР. Температурные зависимости относительного удлинения керамики AgNbO_3 близки к линейным в интервале 500–1050 К.

Коэффициенты термического расширения керамики AgNbO_3

Атмосфера отжига керамики	Температура отжига, К	Среднее значение КТР, $\alpha \cdot 10^6 \cdot \text{K}^{-1}$ (300–1100 К)
Воздух	1070	$11,1 \pm 0,2$
Кислород	1070	$11,1 \pm 0,2$
Азот	670	$11,8 \pm 0,3$

1. Sato M., Watanabe J., Uematsu K. // J. Sol. State Chem. 1993. Vol.107. P.460.
2. Sato M., Jin T., Uematsu K. // J. Sol. State Chem. 1993. Vol.102. P.557.
3. Portelles J., Gonzales I., Kiriev A. et al. // J. Materials Sci. Lett. 1993. Vol.12. P.1871.
4. Kim I.-T., Oh T.-S., Kim Y.-H. // J. Materials Sci. Lett. 1993. Vol.12. P.182.
5. Tanaka J., Tsukioka M., Miyazawa Y. et al. // Solid State Communications. 1980. Vol.34. P.221.
6. El-Elshearefy E., Abou Sekkina M. M. // J. Materials Sci. Lett. 1994. Vol.13. P.37.
7. Wang B., Chen S.C., Greenblatt M. // J. Sol. State Chem. 1994. Vol.108. P.184.
8. Manoharan R., Goodenough J. B. // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol.137. №3. P.910.
9. Kharton V.V., Naumovich E.N., Vecher A.A., Nikolaev A.V. // J. Sol. State Chem. 1995. Vol.120. P.128.
10. Хартон В.В., Наумович Е.Н., Николаев А.В. и др. // Электрохимия. 1993. Т.29. Вып.10. С.1201.
11. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М., 1989.
12. Powder Diffraction Files (ASTM). Card №22-471.

Поступила в редакцию 04.08.97.

УДК 573.6.086.83:663.1

Т.И.СОКОЛЬЧИК, Г.ВЕСШАМБРЭ, П.БЭСС, В.Н.ЛЕОНТЬЕВ

ДИАСТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЙ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ α -ХЛОРГИДРИНОВ

Stereochemistry of 5-chlorononanone-4 and 4-chlorooctanone-3 reduction by fungi *Mortierella isabellina* and yeast *Saccharomyces cerevisiae* was investigated. The optically pure diastereomers of corresponded α -chlorohydrines with S-configuration of carrying OH-group carbon atom was received as a result.

α -Галогенгидрины широко применяются в органическом синтезе главным образом в качестве удобных реагентов для получения через оксираны оптически активных диолов, amino-, тио-, азидоспиртов, многие из которых обладают биологической активностью и могут быть использованы для производства лекарственных препаратов, инсектицидов и др. [1]. Химические методы, за исключением восстановления α -галогенкетонов асимметрическими агентами [2], не позволяют получать хиральные α -галогенгидрины с высокой энантиомерной чистотой. Вместе с тем известно, что биохимические реакции, происходящие в живых клетках и катализируемые ферментами, отличаются высокой стереоселективностью [3]. Поэтому биотрансформация начинает успешно конкурировать с химическим синтезом. Причем изучаются как чистые ферменты [4], так и ферментные системы дрожжей [5], бактерий и грибов [6,7]. Восстановление α -галогенгидринов могут катализировать различные оксидоредуктазы, в частности в работах [4,8] описано восстановление алифатических и ароматических α -галогенкетонов лактатдегидрогеназой (КФ 1.1.1.27) и алкогольдегидрогеназой (КФ 1.1.1.1), выделенными из разных источников. Однако в литературе отсутствуют сведения о микробиологическом восстановлении 5-хлорнонанона-4 и 4-хлорооктанона-3. В связи с этим представлялось целесообразным исследовать восстановление каждого из этих α -хлоркетонов несколькими различными микроорганизмами и провести сравнительный анализ стереохимии образующихся α -хлоргидринов.

Материал и методика

Были использованы штамм мицелиального гриба *Mortierella isabellina* NRRL 1757 и коммерческий препарат лиофилизированных пекарских дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Штамм *M.isabellina* выращивали на среде следующего состава (г/л): 5 – дрожжевой экстракт (DIFCO), 5 – экстракт сои (ROQUETTE), 4 – глюкоза, 5 – NaCl, 5 – KH_2PO_4 , дистиллированная вода. Клетки *M.isabellina* культивировали в условиях аэрации при 27°C в течение 48 ч.

Условия биоконверсии: предварительно выращенные на питательной среде указанного состава и тщательно отмытые физиологическим раствором (0,8% NaCl) от ростовой среды клетки микроорганизма периодически культивировали при 27°C с аэрацией в течение 6, 24 и 48 ч на воде с хлоркетонем (1 г/л).