

ПОЗДРАВЛЕНИЕ ЮБИЛЯРУ

Коллектив ВИАМ сердечно поздравляет с днем рождения старейшего сотрудника института Николая Федоровича Старостенко.

Николай Федорович родился 1 декабря 1919 года. Высшее образование получил в МХТИ им. Д.И. Менделеева и Ленинградской военно-воздушной инженерной академии. С 1949 г. работал в представительстве заказчика при ВИАМ, с 1958 по 1978 г. он возглавлял это представительство. Н.Ф. Старостенко имеет звание полковник-инженер.

В 1966 г. Н.Ф. Старостенко защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук, имеет более 30 научных публикаций по вопросам электрохимического синтеза.

В период с 1978 по 1998 г. до выхода на заслуженный отдых Н.Ф. Старостенко работал ученым секретарем Специализированных Советов при ВИАМ, на эту должность он был утвержден приказом ВАК СССР. Большой опыт рассмотрения и обобщения исследовательских работ, многолетние деловые контакты с ведущими специалистами института позволили ему организовать плодотворную работу по подготовке и оказанию помощи сотрудникам института в присуждении им ученых степеней и ученых званий.

Николай Федорович Старостенко – участник Великой Отечественной войны – награжден медалями «За победу над Германией», «За боевые заслуги», «За безупречную службу в Вооруженных силах СССР» I и II степени, а также юбилейными медалями.



**Старостенко
Николай Федорович**
КАНДИДАТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Находясь на заслуженном отдыхе, он продолжает активно заниматься изучением вопросов получения и свойств различных химических соединений.

Редакция журнала «Авиационные материалы и технологии» публикует краткое сообщение «Полимеры из сульфенов – материалы будущего?».

Н.Ф. Старостенко

ПОЛИМЕРЫ ИЗ СУЛЬФЕНОВ – МАТЕРИАЛЫ БУДУЩЕГО? (краткое сообщение)

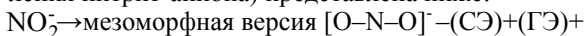
Обнаруженный ранее эффект электролиза с автоматически движущейся текучей поверхностью катодной ртути [1] при дальнейших исследованиях и разработках квалифицирован как самоактивированная катодная эмиссия электронов [2]. Спецификой этой эмиссии оказалось химическое проявление «сухих» (негидратированных) электронов (СЭ) – электронов с дозированным энергосодержанием (~3 эВ) и ничтожной живучестью (доли пикосекунд), предшественников гидратированных электронов (ГЭ)*.

*Общее описание принципа и техники генерации СЭ изложено в работе [3].

Химической особенностью СЭ является их способность разрывать–расщеплять некоторые межатомные связи в ионах и молекулах с образованием интермедиатов – промежуточных соединений типа свободных радикалов, бензинов, карбенов и др. Кроме этого, чисто энергетического действия СЭ, возможны реакции и с поглощением СЭ. В частности, выявлен ряд однотипных своеобразных реакций восстановления кислородсодержащих анионов (Ac^- (ацетат), Form^- (формиат), NO_3^- , NO_2^- и др.), при которых тоже образуются нестабильные химически активные интермедиаты (карбены, нитрены). Общая особенность этих реакций: взаимодействие СЭ происходит с аниона-

ми, находящимися в мезоморфном состоянии, когда межатомные связи центрального атома с атомами кислорода ослаблены (энергия связи составляет <3 эВ). Поглощение СЭ сопровождается разрывом этой связи и отделением –отщеплением атома кислорода. Далее процесс восстановления продолжается присоединением другого электрона (ГЭ) и атома водорода, завершаясь образованием метастабильной синглет-частицы.

Общая схема процесса (на примере восстановления нитрит-аниона) представлена ниже:



В данном случае последовательное действие – поглощение разных электронов – совершенно новое физико-химическое обстоятельство может быть причиной или условием возникновения упомянутых интермедиатов. (Установка, условия переработки растворов нитрита и трансформация нитренов приведены в работе [4].)

Полная аналогия этой схемы реализуется и при получении сульфенов. В этом случае в тех же условиях [4] реакция СЭ с анионами происходит в солевых растворах NaHSO_3 , NaHSO_4 и просто в растворе H_2SO_4 . Прямая фиксация сульфенов пока отсутствует, но получаемые из них продукты служат непосредственным и неоспоримым доказательством генерации и трансформации сульфенов. Так, из аниона HSO_3^- (насыщенный раствор бисульфита натрия) в мезоморфном состоянии $[\text{O}-\text{S}(\text{OH})-\text{O}]^-$ образуется дигидроксил-сульфен-синглет $-\text{[HO}-\text{S}-\text{OH}]^-$, который после полимеризации $(-\text{S}(\text{OH})_2-\text{S}(\text{OH})_2-\text{S}(\text{OH})_2)_x$ дегидратируется и дает новый продукт, выделяющийся из раствора в виде темной аморфной массы – полисульфоксид $(-\text{SO}-)_n$. Отстоявшийся через несколько часов и отделенный черный осадок не растворяется в горячей воде, спирте и кислоте. Этот промытый и высушенный черный продукт при нагревании и прокаливании в пробирке не горит, не плавится, не разлагается, но заметно осветляется. Это изменение – исчезновение цветности – может быть следствием утраты связей между атомами серы (за счет их окисления) и превращения полисульфоксидов в полисульфоксан – новый (уже гетероцепной) полимер $(-\text{SO}_2-)_x$ с повышенной термостойкостью. Не исключено также и более глубокое окисление атомов серы и образование полиоксисульфоксана.

Другой сульфен $(\text{OH})\text{SO}(\text{OH})-$ дигидроксисульфен-синглет получается аналогичным способом в ~4 М растворе серной кислоты из аниона HSO_4^- . Образующийся сульфен немедленно полимеризуется, но полимер не выделяется из сернокислого раствора (растворимость его – следствие большого числа (ОН)-групп в составе полимолекулы).

Однако его наличие в растворе обнаруживается довольно просто и разными способами.

– При длительном испарении переработанного раствора (что сопровождается повышением концентрации в нем полимера и кислоты) он не высыхает, а превращается в полужидкую прозрачную студнеподобную массу. Такое структурирование – результат продолжения (а может быть и усиления) образования эфирных связей полимера с кислотой, в том числе и «мостиковых» связей между полимерными молекулами, т. е. частичной «сшивки» полимера. Промытая спиртом (для удаления избыточной кислоты и воды), эта студнеподобная масса при нагревании до определенной критической температуры бурно (взрывоподобно) испаряется – выбрасывает туман (без цвета и без запаха), превращаясь в твердый аморфный пористый и слабоокрашенный (кремового цвета) продукт – «шлак». Он не растворяется в воде, спирте и кислоте, но раскаленный в пламени газовой горелки излучает красный свет. Причиной этого может быть сохранение связей между атомами серы, экранированными от окисления обрамлением из оксидных и эфирсульфатных групп;

– Эфирные образования полимера более наглядно проявляются при взаимодействии его с многоатомными спиртами. Так, с добавкой к переработанному раствору маннита и сорбита (до насыщения) в нем через сутки исчезает кислота ($\text{pH}_{\text{раствора}}=7$). После испарения такого раствора остается неоднородная смесь кристаллических и аморфных веществ. При защелачивании раствора этой смеси (добавлением бикарбоната натрия) из него осаждается объемная белая аморфная масса – полиорганосульфоксид – новый тип химических продуктов. Отделенная от раствора и промытая спиртом, эта белая масса при нагревании разлагается с выделением бесцветных летучих продуктов с сильным запахом – видимо, производных отщепляемых органических радикалов, что указывает на вероятность участия нескольких спиртовых групп в образовании эфирных связей с полимером. Остаток после термолиты – сероватый порошок – очевидно, представляет собой высохший полимер – полиоксисульфоксид;

– Не менее показательно получение полимера при защелачивании переработанного раствора добавкой бикарбоната натрия, когда наблюдается немедленное выделение бесцветной аморфной массы, которая постепенно становится оранжевой. Отделенный от раствора, промытый спиртом и высушенный оранжевый полимерный продукт при нагревании обугливается, превращаясь в мягкий черный порошок. В данном случае при защелачивании (помимо нейтрализации избыточной кислоты) происходит быстрая дегидратация (ОН)-групп полимера (утрачивается его растворимость) и последующее замедленное замещение сульфатэфирных групп на карбонатные, т. е. образование оранжево окрашенного полимера. Это

замещение подтверждается термолизом с обугливанием с помощью «внутриполимерной» окислительно-восстановительной реакции (между атомами серы и углерода) и возникновением сульфоксанового фрагмента в цепи полимера.

Такой же сульфен образуется при переработке раствора NaHSO_4 . Однако в этом случае полимеризация сульфена сопровождается накоплением щелочи NaOH , поэтому полимер $(-\text{SO}(\text{OH})_2-)_x$ хотя и остается в растворе, но часть (OH) -групп в нем может быть уже дегидратирована. С добавлением к переработанному раствору бикарбоната натрия выделяется аморфная сероватая масса полиоксисульфоксида $(-\text{SO}_2-)_x$. Никаких внешних признаков трансформации этого вещества при нагревании не наблюдалось, т. е. возможность окисления атомов серы и образования полиоксисульфоксана в этом случае пока не подтверждена.

Получение группы новых полимеров демонстрирует эффективность «сухих» электронов как самостоятельного реагента для химического синтеза.

Химические реакции, в которых участвуют сухие электроны, объединяет с фотолизом, электролизом, радиолизом и, в ряде случаев, с термолизом общая концепция – трансформация посту-

пающей извне энергии (лучистой, электрической, тепловой) в химическую энергию, т. е. превращение исходных веществ в продукты с большей химической активностью, с более высоким уровнем реакционной способности. Часто это бывают *интермедиаты* разного типа, в том числе и впервые обнаруженные сульфены.

Новые неорганические полимеры демонстрируют эффективность «сухих» электронов как самостоятельного реагента для химического синтеза материалов будущего.

Отметим два обстоятельства при обосновании прогноза по реализации новых полимеров в материаловедении:

– доступность образования органополисульфоксанов открывает широкие возможности при вариации состава и свойств этих модификаций;

– термо- и химическая стойкость полиоксисульфоксанов может способствовать получению расплавов таких полимеров и переработке их подобно переработке стеклокварцевых композиций.

Неоспоримым достоинством может считаться относительная простота получения полисульфоксидов при сопоставлении, например, с синтезом кремнийорганических производных и производством других синтетических продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старостенко Е.П., Старостенко Н.Ф. //ЖФХ АН СССР. 1961. Т. XXXV. №5. С. 1168.
2. Старостенко Н.Ф., Старостенко Е.П. //ДАН РАН. 1997. Т. 352. №6. С. 751.
3. Старостенко Н.Ф. /В сб. труды VII Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике». М.: МГТУ им Н.Э. Баумана. 2013. Ч. 1. С. 296.
4. Старостенко Н.Ф. /В сб. тезисов докладов XIX Менделеевского съезда. Волгоград. 2011. Т. 2. С. 593.