

The improvement of adhesion of the polymeric materials by modification of metallic surfaces with the high molecular surfactants

G.S. Pop, L.L. Mytrokhina

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Tel./Fax: (044) 573-25-52*

The modification of steel (St3) surface by the copolymer of styrene with maleic acid (CSMA) and its ammonium salts with next drawing of double-layer polymeric film from high density polyethylene and the copolymers of ethylene with vinylacetate, is shown the possibility of obtaining polymeric coating which stable in the conditions of high temperature and humidity. Found that for non-polar polymers by the conformational structure of the adsorbed molecules PSAS and consequently by hydrophobicity of the modifying surfaces. In the case of polar polymers, beside the chemical bonds, which creating by amphiphilic macromolecules of modifier the contribution to the adhesion make also the functional polar groups of the polymer adhesive.

1. Introduction

One of the most important purposes of the anti-corrosion protection of metals by polymeric materials is to create a stable adhesion connection at the interface between a metal and a polymer and insure its stability in usage conditions.

The easiest way to achieve this purpose is covering with polymeric surfaces at high temperature causing oxidation of the adhesive's surface and enhanced interaction with a metal. However a high temperature process induces usually deterioration of the polymer surface' solid properties due to activation of degradation processes. That is why polar and reactive groups are attached to the polymer. Often the positive results are obtained due to the addition of modified components to polymer composition. Unfortunately these methods do not always lead to the necessary solid properties and stability of a surface especially under high temperature and humidity conditions.

In the process of applying a protective layer particular interests are the various means of metallic surface' preparation and particularly its adsorption modification by surface active substances (SAS) which decreasing surface energy of a metal and convergence of molecular properties of the surface of the polymer and substrate [1, 2]. Remarkable is the fact that bipolar molecules of surfactants insure creation of the stable adhesion connections between the substrate and the adhesive not only by influence of surfactants on intermolecular interaction and confirmation of polymeric chains but due to the solubilisation of water and other admixtures by the micelles of surfactants. This is definitely lead to the strengthening of the adhesive strength of the coating [3].

Anionic polymeric surface active substances (PSAS) or polysoaps exceed the low molecular soaps by their surface

activity. In the aqueous solution every molecule of a polysoap may be considered as an associate of usual surfactants, interlaced by the covalent connections maintaining hydrophobic radicals in the form of hydrophobic fields isolated from water by the hydrophilic groups [4]. Taking into account the polymer nature and ability to the conformational changes of polysoaps is reasonable to expect that the deployment of macromolecules and increased contact of hydrophilic carboxylate groups with a metal surface and hydrophobic hydrocarbon chains of the polymer will increase the density of adhesive connections between the adhesive and the substrate. In combination with the surface activity it must promote an improvement of the water stability. In order to verify these hypothesis the copolymer of styrene with maleic acid (CSMA) and its ammonium salts were studied.

2. Experimental

The aqueous solution was made by hydrolysis of copolymer of styrene with maleic anhydride in the deionized water at 65 °C. Polysoaps of the required degree of ionization were made by dissolving of a copolymer of styrene with maleic anhydride in a certain volume of the titrated ammonium solution at room temperature [4]. The concentration of the required solutions was checked by potentiometric titration.

Steel (St3) specimen was used as a substrate, and a double-layer film was created by coextrusion – as a polymeric surface. The defensive layer of this film is made of thermo stabilized and light stabilized low density polyethylene and the adhesion layer was made of polyethylene with a melt index of 15–20 gr/10 min and also of the copolymers of ethylene with vinylacetate (CEVA) containing 4, 6, and 12 percent of vinyl acetate groups.

The modification of the surface of steel samples was

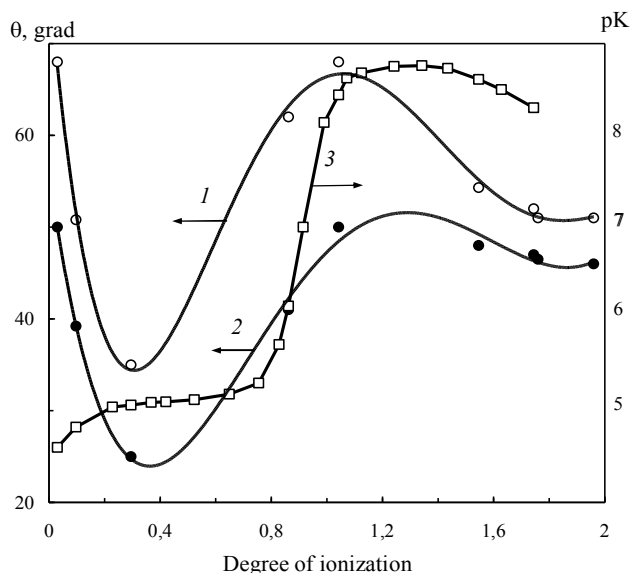


Fig. 1. Dependence of the negative logarithm of an ionization constant pK (3) and of a watering angle θ of St3 surface modified by CSMA (2, 1) of the degree of its ionization α

carried out at normal temperature by adsorption of the CSMA and its ammonia salt from aqueous solution with the concentration of 1 g/l during 10 min. The saturation time of the adsorption layer by molecules of PSAS was defined by kinetic curves of adsorption and the concentration was chosen in the area of the indices which were lesser than an inverse of the characteristic viscosity what means an absence of the molecules aggregation [2, 5].

The covering of the samples St3 sized $(2 \times 20 \times 100) \cdot 10^{-3}$ m with a double-layer polymeric film was accomplished by the thermal pressing. By the results of differential thermal analysis the degradation temperature of the studied PSAS exceeds 180 °C and its definition was based on the adhesive's melt index. This temperature was reached 150 °C for polyethylene and 160–180 °C for CEVA as to the content of the vinylacetate groups.

Determination of the adhesion strength of the metal - polymer systems was carried out by peeling at the angle of 180 °C with the speed of peeling of 3 m/h.

Water stability of an adhesion joint was defined by measuring the adhesion strength by the end of its 200 hour test in water at 80 °C.

3. Results and Discussion

During the research it was affirmed that adsorption of PSAS on the surface of St3 has a mixed character. This follows from the fact that a part of them connected physically can be eliminated by hot water while the macromolecules which are maintained due to chemical interaction are invariably adsorbed and remain stable in the vacuum in the temperature up to 180 °C. The stability of the chemisorbed layer of a surfactant has been checked by measuring of an edge angle watering the modified surface with distillate water.

The singularity of CSMA adsorption from aqueous so-

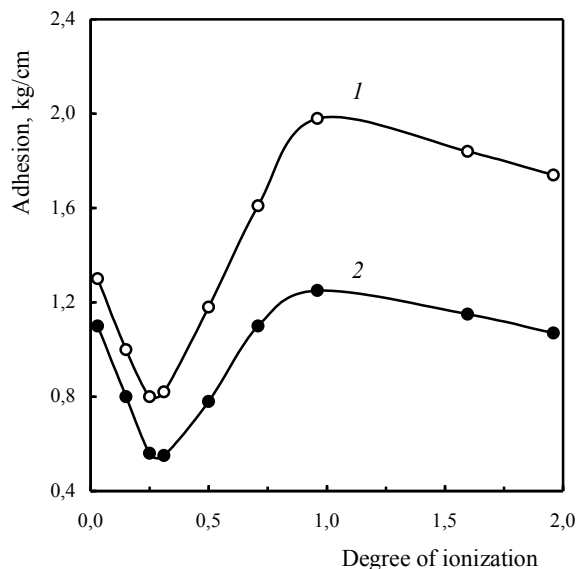


Fig. 2. Dependence of adhesion strength of the system St3 - polyethylene of the degree of ionization α of CSMA. 2 - general adsorption, 1 - chemisorption

lutions is a possibility to get different conformations due to the degree of ionization of macromolecules [4]. The comparison of these changes with an edge angle of the watering θ the surface of St3 modified by the CSMA of different ionization degree (α) is illustrated on fig. 1.

It is shown that in the whole range of α the character of the curves practically doesn't depend on degree of the surfactants' adsorption: in the domain if $0 < \alpha < 0,25$ the angle of watering decreases and then if $0,25 \leq \alpha \leq 1,0$ increases and if $\alpha > 1,0$ falls again remaining stable in the domain if $\alpha > 1,5$. However in the entire range studied ionization degrees after having the physically adsorbed part of CSMA (fig. 1, curve 2) eliminated, hydrophobicity of the metal's surface is lower. Evidently, that is connected with the creation of polymolecular layers of a modifier. This fact is proved by the result of research of the adhesion strength of modified polyethylene (fig. 2). As we can see in the case of chemisorptions modification, adhesion strength is higher in the whole α interval. It is natural that in the case of a mixed adsorption the formed polylayers lead to the lessening of the system's adhesion strength. In connection with that the following researches were only carried out with the specimens modified by the irreversibly adsorbed PSAS.

Analyzing the above-mentioned results in the context of the titration curve (fig. 3, curve 1) we discover a complete similarity of the polarity changing the metallic surface and adhesion of CSMA to the conformational mood of its molecules.

It is known [4] that if there is no ionization, CSMA is situated in a conformation of a compact folded ball stabilized by the phenyl radicals, located in the interior of the ball and maintained by COOH-hydrophilic groups dissolved in water. When the steel specimens were placed into the aqueous solution the CSMA macro-molecules were

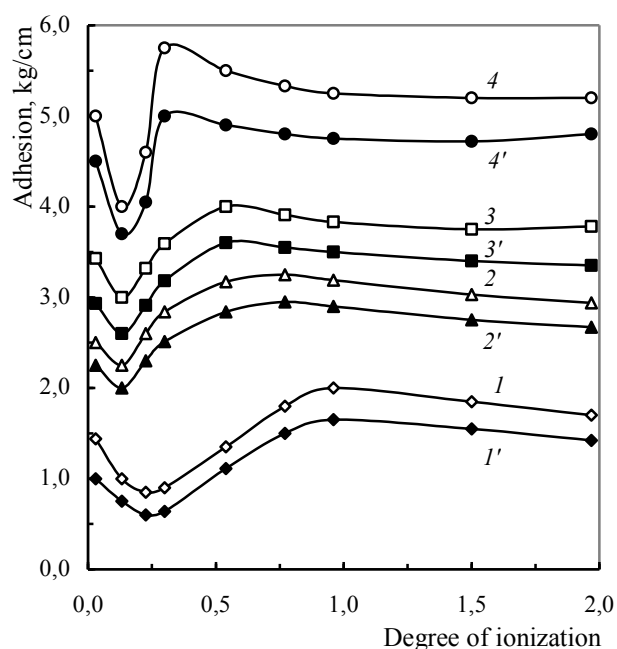


Fig. 3. Dependence of adhesion solidity (*I*, *2*, *3*, *4*) and water stability (*I'*, *2'*, *3'*, *4'*) of the system St3 – polymeric surface of the degree of ionization α CSMA: *I*, *I'* – polyethylene, *2*, *2'* – CEVA (4 % VA), *3*, *3'* – CEVA (6 % VA), *4*, *4'* – CEVA (12 % VA)

connecting through their hydrophilic groups with the active centres at the metal's surface in the conformation characterizing it in an aqueous solution.

With an increasing of ionization degree of a CSMA up to 0,25 an increase of the number of carboxylate groups improves the hydrophilicity of macromolecules. It makes metal surface hydrophilic which is proved by a rather sharp decrease of the angle of watering. The same reason together with low density of molecules is for decreased adhesion strength and water stability of polymeric surfaces in the field of α (fig. 3).

If $0,25 \leq \alpha \leq 1,0$ because of prevaluation of an electrostatic opposition of the identically charged COO^- -groups, the macro-molecules are unrolling and the pK sharply increase (fig. 1, curve 3). Relished hydrophobic phenyl groups will increase hydrophobicity of the metal's surface (fig. 1, curves *1* and *2*). This kind of orientation of the molecules with an unrolled structure in an adsorptive layer promotes improved interaction of hydrophobic groups with polymeric matrices what results in increasing of adhesion strength and water stability of the surface (fig. 3).

On further neutralization of the carboxyl groups ($\alpha > 1$) the unrolled conformation of macromolecules does not

change much. Consequently the adhesion strength and water stability of metallic polymeric system (fig. 3, curves *I* and *I'*) do also slightly modify. This is allow to make conclusions that for non-polar adhesives, adhesion strength and water stability of polymeric surface is in a direct dependence of conformational mood of the modifier and of hydrophobicity of the substrate.

With an increase of polarity of the adhesive at the passage from polyethylene (fig. 3, curves *I* and *I'*) to the copolymer of ethylene with vinylacetate where the number of VA-groups is increasing from 4 to 6 and 12 %, the adhesion strength (fig. 3, curves *2*, *3*, *4*) and water stability (fig. 3, curves *2'*, *3'*, *4'*) increase. Due to this the maximums of dependencies clearly decline to the side of lesser α . That experimental fact can be explained, so that if $0,25 \leq \alpha \leq 1,0$ the lack of adhesive bonds formed by the insufficiency of the surface's hydrophobization of a metal due to the uncompleted confirmative passage of molecules PSAS and insured by adhesive's functional polar groups.

4. Conclusions

Taking all this in consideration we can affirm that during modification of St3 by CSMA, the quantity of adhesion and stability of polymer covering in the conditions of high temperature and humidity, is defined for non-polar polymers by the conformational structure of the adsorbed molecules PSAS and consequently by hydrophobicity of the modifying surfaces. In the case of polar polymers, beside chemical bonds, creating due to amphiphilic the macromolecules of modifier, its contribution to the adhesion make also the functional polar groups of the polymer.

1. Bojko M.V. *Prymenenije polimernykh PAV v kachestve inhibitorov korrozii stali v nejtralnyh hlridnih sredah*, Dis. kand. tech. nauk, Rostov-na-Donu, 2008.
2. Chernikov O.I., Mytrokhina L.L. *Zaschita metallov*, 1990, **26** (4), 586.
3. Lipatov Yu.S., *Koloidnaya chimiya polimerov*, Kyiv, Naukova dumka, 1984.
4. Pop G.S., Kuprienko P.I., *Ukr. Khim. J.*, 1982, (4), 316.
5. Mitrokhina L.L., Chernikov O.I., Pop G.S. A.s., 1058632 USSR, Publ. 07.12.83.

Was received to the editorial office 03.12.2013.

Підвищення адгезії полімерних матеріалів модифікацією металевої поверхні високомолекулярними поверхнево-активними речовинами

Г.С. Поп, Л.Л. Митрохіна

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1, факс: (044) 573-25-52*

Показана можливість отримання стабільного в умовах високої температури і вологості полімерного покриття шляхом модифікації сталі (Ст3) співполімером стиролу з малеїновою кислотою і його амонійною сіллю з подальшим нанесенням двошарової плівки з поліетилену високої щільності і співполімеру етилену з вінілацетатом. Установлено, що для неполярних полімерів адгезійна міцність і водостійкість визначаються конформаційним станом адсорбованих макромолекул поверхнево-активного модифікатора і, відповідно, ступенем гідрофобності поверхні металу. У разі полярних полімерів, поряд з хімічними зв'язками, утвореними амфільними макромолекулами модифікатора, внесок у адгезію вносять функціональні полярні групи полімеру.

Повышение адгезии полимерных материалов модификацией металлической поверхности высокомолекулярными поверхностно-активными веществами

Г.С. Поп, Л.Л. Митрохина

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094, Киев, ул. Мурманская, 1, Факс: (044) 573-25-52*

Показана возможность получения стабильного в условиях высокой температуры и влажности полимерного покрытия путем модификации стали (Ст3) сополимером стирола с малеиновой кислотой и его аммонийной солью с последующим нанесением двухслойной пленки из полиэтилена высокой плотности и сополимера этилена с винилацетатом. Установлено, что для неполярных полимеров адгезионная прочность и водостойкость определяются конформационным состоянием адсорбированных макромолекул поверхностно-активного модификатора и, соответственно, степенью гидрофобности поверхности металла. В случае полярных полимеров, наряду с химическими связями, образованными амфифильными макромолекулами модификатора, вклад в адгезию вносят функциональные полярные группы полимера.

Antioxidant Properties of Nitrogen-containing Derivatives of Polysubstituted Fullerene C₆₀

Ye.V. Polunkin¹, T.M. Kamenieva¹, R.S. Zhyla¹, P.A. Troshin², K.O. Kyrpach¹

¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine, Tel./Fax: (044) 573-25-52;

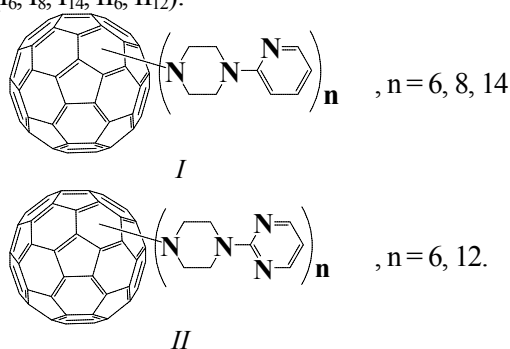
²Institute of Problems of Chemical Physics, RAS,
1, Acad. Semenov avenue, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia

The phenomenon of catalytic termination oxidation chains by exomodified fullerenes with nitrogen-containing heterocyclic substituents in the model reaction of initiated oxidation of benzyl alcohol was revealed. The rate constants and stoichiometric factors of chain termination in the oxidation of benzyl alcohol have been determined.

Fullerenes and their derivatives are interesting for both fundamental and applied science because of their versatility. The study of these compounds in recent 20 years has demonstrated the huge potential of their application in various fields of science, medicine and technology [1, 2].

One of the most valuable area of scientific investigation is the search for compounds with high antioxidant activity. Previously, we have studied the antioxidant and anti tear properties of the free fullerene C₆₀ and its polyhalogenated derivatives [3].

In this paper, the group of novel modified fullerenes based on C₆₀ and 1-(2-pyridyl)piperazine or 2-(1-piperazinyl)pyrimidine obtained from addition of different quantities of nitrogen-containing heterocyclic substituents has been studied. Exohedral fullerenes differ on their structure and the amount of nitrogen-containing groups added to it (I₆, I₈, I₁₄, II₆, II₁₂):



The aim of this work is a study of free radical oxidation of benzyl alcohol in the presence of exohedral nitrogen-containing fullerenes in order to determine relations between their structure and antioxidant activity.

Experimental

Volumetric determination of antioxidant activity of nitrogen-containing derivatives of fullerene C₆₀ was performed on the model reaction of radical chain initiated oxidation of benzyl alcohol (BA) under experimental conditions (50 ± 0,2 °C and the rate of initiation $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$

mol/l·s) in the kinetic mode of oxidation [4] on the gasometrical device. It allows to measure the rate of oxygen absorption W from 10⁻⁸ to 10⁻⁴ mol/(l·s) and conversion of substrate oxidation of 0,1–1,0 % under the kinetic mode of oxidation. Standard deviation of measurements is 3–5 % [5].

Benzyl alcohol "pure" quality was dried over calcinated K₂CO₃ (during 24 h). It was distilled with Ferum (III) acetylacetonate in an argon atmosphere for removing peroxides. Fraction which boils at 73–74 °C/0,6 kPa was used.

The distillate was passed through the chromatography column (column height 70 cm, diameter 2,0–2,5 cm) with activated charcoal and aluminum oxide with subsequent vacuum distillation in an argon atmosphere. The experimental achievement of a permanent, close to the described in the literature value of the oxidation parameter $k_2/k_6^{1/2}$ (k_2 and k_6 – the rate constant of propagation and quadratic termination of oxidation chains of BA) was accepted as the purity criterion of BA [6, 7].

2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) "pure" quality (Merck, Germany) was selected as the initiator of the oxidative processes. AIBN was purified by crystallization from ethanol (saturated solution temperature is 35°C). Melting point is 105–106 °C (decomposes), which corresponds to the literature data.

Chlorobenzene (Merck, Germany) was used as inert solvent for oxidation. Dehydration and purification of chlorobenzene were fulfilled as described [8].

The constant of initiation rate (k_i, s^{-1}) was calculated according to equation [9]:

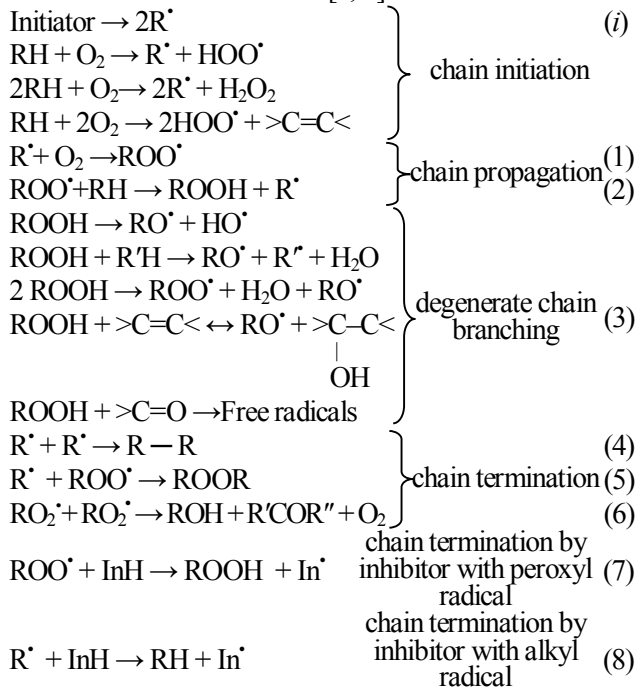
$$\lg k_i = 16,9 - 33 \cdot 500/4,57T.$$

The commercial samples of fullerene C₆₀ received from Hoechst (Germany) with a purity > 99,4 % (wt%) were used.

Samples of nitrogen-containing fullerenes I₆, I₈, I₁₄, II₆, II₁₂ were synthesized at the Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, and they were described in the paper [10].

Results and Discussion

It is known that two types of free radicals: alkyl $C_6H_5C\dot{H}OH$ (R^\cdot) and peroxy $C_6H_5CH(OO^\cdot)OH$ (ROO^\cdot) are formed and taken part in elementary stages in the oxidation of benzyl alcohol. The chain mechanism of oxidation reactions was studied in detail [6, 7].



Investigated nitrogen-containing fullerenes inhibit auto- and initiated (Fig. 1, *a*) oxidation of the BA at partial pressures of oxygen $P_{O_2} = 0,02-0,10$ MPa.

Earlier we have defined stoichiometric factor of inhibition (f) in the oxidation of BA by fullerene C_{60} . It shows how many radicals react with an inhibitor molecule and products of its transformation until the oxidation process reaches the uninhibited state [11]. Stoichiometric factor of

chain termination in the oxidation of benzyl alcohol for fullerene C_{60} is close to two. It agrees with the process of radical polyaddition to fullerene, i.e. the process stops on the formation of dialkyl- and diperoxyfullerenes. Halogenated derivatives of fullerene C_{60} (fluorinated, chlorinated, brominated) also stoichiometrically inhibit auto- and initiated oxidation of organic substrates (benzyl alcohol, hexamethylphosphoramide, methyl oleate, oils, biodiesel) [12, 13].

Stoichiometric factor of chain termination in the oxidation of BA in the presence of exohedral nitrogen-containing fullerenes (Full) is described below:

$$f = \tau W_i / [Full]_0 \gg 16,$$

wherein τ – the induction period; W_i – free radicals generation rate by thermal decomposition of 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile.

Studied fullerenes reveal the new and unique (for fullerenes) ability – catalytic (multiple) inhibition oxidation chains of BA.

It was found that the initial rate in the inhibited oxidation of BA is inversely proportional to the concentration of fullerenes (Fig. 1, *a*, fullerene I_{14}) and it is in direct ratio to the rate of oxidation chains initiation (Fig. 1, *b*). Although, the rate dependence in the inhibited oxidation of BA (W) on the partial pressure of oxygen (P_{O_2}) is associated with the chemical structure of exomodified nitrogen-containing fullerenes.

The oxidation rate W does not depend on the partial pressure of oxygen in the range of 0,02–0,10 MPa with adding fullerenes I_8 or I_{14} into oxidizable BA. The obtained kinetic regularities showed that fullerenes I_8 and I_{14} take part in the catalytic chain termination in the oxidation with peroxy (ROO^\cdot), instead of alkyl (R^\cdot) radicals.

The antioxidant activity of inhibitors is characterized by their effective rate constant of interaction with peroxy radi-

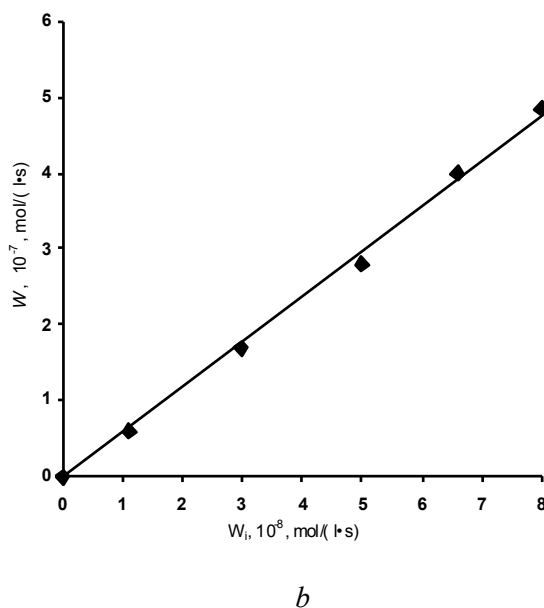
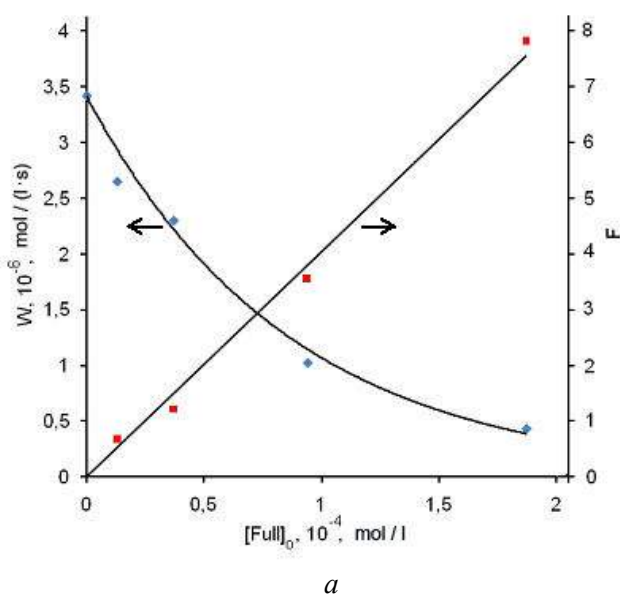


Fig. 1. *a* – Dependence of benzyl alcohol oxidation rate W (1) and parameter F (2) on the initial concentrations of fullerene I_{14} ; *b* – the dependence of benzyl alcohol oxidation rate W on the initiation rate of free radicals W_i at $[I_{14}]_0 = 2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l

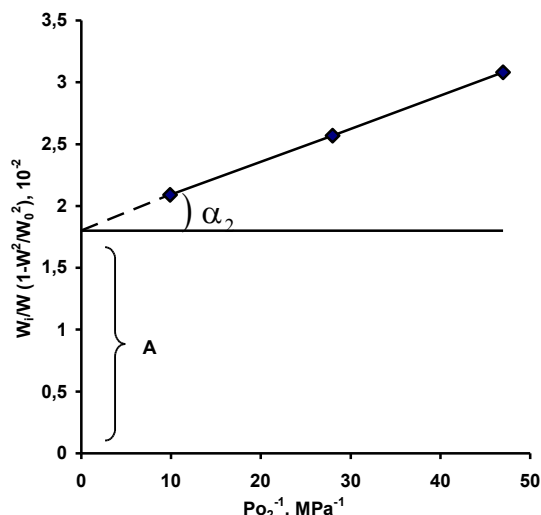


Fig. 2. Dependence of parameter $W_i/W(1-W^2/W_0^2)$ on $P_{O_2}^{-1}$ (oxidation of benzyl alcohol inhibited by fullerene $[I_6]=1,18 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

icals k_7 [5, 9]. It should consider the detail calculation of the rate constant for chains termination of BA inhibited oxidation k_7 with fullerene I_{14} as an example. The BA oxidation rate reaches its limiting value $W_\infty = 0,17 \cdot 10^{-4}$ mol/(l·s) with increasing of initial concentrations $[I_{14}]$ to $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l. The chain length of the stabilized oxidation is $\nu = W_\infty/W_i = 5,7$ under these conditions.

k_7 values were calculated according to equation [9]:

$$k_7 = (W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1}) \cdot (W_i k_6)^{1/2} / f [I_{14}]$$

Experimentally, the value of k_7 can be obtained from the dependence of the parameter F (the degree of the braking effect of the inhibitor $W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1}$) on the initial concentration of fullerene $[I_{14}]$ (Fig. 1, a) [5, 9]:

$$W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1} = \frac{fk_7[I_{14}]_0}{\sqrt{W_i k_6}}$$

The rate of BA oxidation (W_0) is equal to $3,42 \cdot 10^{-6}$ mol/(l·s) in the absence of inhibitor.

According to the plot (Fig. 1, a), it was defined the slope ratio of straight line 2 for coordinates $[I_{14}]$ -F

$$\text{tg} \alpha_1 = \frac{F}{[I_{14}]_0}$$

The value $k_7 = 2,78 \cdot 10^3$ l/(mol·s) could be determined under the rate of initiation $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ mol/(l·s), the constant value $k_6 = 2,8 \cdot 10^7$ l/(mol·s) [6, 7], $\text{tg} \alpha_1 = 4 \cdot 10^4$ l/mol and stoichiometric factor $f = 16$.

The rate of BA oxidation (W) inhibited by fullerenes I_6, I_{16}, II_{12} decreases symbatically with decreasing of oxygen partial pressure in the range from 0,10 to 0,02 MPa. The rate of uninhibited BA oxidation (W_0) is not depend on P_{O_2} for the same experimental conditions. Such patterns are unique kinetic test, which indicates the participation of fullerene in chain termination in the BA oxidation simultaneously with alkyl R^\cdot and peroxy ROO^\cdot radicals [4, 9], and they are described by

the equation (for example, choose a fullerene I_6) [12]:

$$W_i/W(1-W^2/W_0^2) = A + BP_{O_2}^{-1},$$

wherein $A = \frac{fk_7[I_6]_0}{k_2[BA]}, B = \frac{fk_8[I_6]_0}{k_1\gamma}$,

Henry coefficient $\gamma = [O_2]/P_{O_2}$.

The dependences of the parameter $W_i/W(1-W^2/W_0^2)$ on $P_{O_2}^{-1}$ were plotted (Fig. 2) based on experimental data. Taking into account values $A = 1,8 \cdot 10^{-2}$, $[I_6]_0 = 1,18 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $[BA]_0 = 9,64$ mol/l, $k_2 = 6,6$ l/(mol·s) and $f = 16$ the rate constant of fullerene I_6 interaction with peroxy radicals was determined as $k_7 = 0,61 \cdot 10^3$ l/(mol·s).

Taking into account values of $B = \text{tg} \alpha_2 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ (Fig. 2), $[I_6]_0$, Henry coefficient $\gamma = (10,86 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$ mol/(l·MPa) [14] and $f = 16$ the parameter $k_8/k_1 = 0,114$ could be determined.

Taking into account estimated on the known methodology [14] $k_1 = (7,9 \pm 0,6) \cdot 10^8$ l/(mol·s), the rate constant of the interaction of fullerene I_6 with alkyl radicals has been calculated as $k_8 = 0,11 \cdot 10^7$ l/(mol·s).

The percentage ratio of oxidation chain termination on inhibitor with peroxy radicals (β) was determined by equation [15]:

$$\beta = \frac{k_7[ROO^\cdot]}{k_7[ROO^\cdot] + k_8[R^\cdot]} = \frac{A}{A + BP_{O_2}^{-1}}$$

For fullerene I_6 it were $\beta = 87\%$ (at 0,1 MPa) and $58,3\%$ (at 0,02 MPa).

The rate constants of chain termination in the BA oxidation by exommodified nitrogen-containing fullerenes for comparison with the best known scavengers of free alkyl and peroxy radicals are presented in the table.

Among the investigated nitrogen-containing fullerenes series sample II_{12} has revealed the highest antioxidant efficiency at the interaction with the alkyl radicals, achieving

The rate constants of chains termination of benzyl alcohol oxidation by exommodified nitrogen-containing fullerenes and percentage (β)

Fullerene	$k_{ROO^\cdot} \cdot 10^2$, l/(mol·s)	$k_R \cdot 10^7$, l/(mol·s)	β , %	
			0,1 MPa O ₂	0,02 MPa O ₂
C ₆₀	1,4*	1,3*	23,4	6
I ₆	6,1	0,11	87	58,3
I ₈	10	—	—	—
I ₁₄	27,8	—	—	—
II ₆	6,18	0,064	91,7	71,8
II ₁₂	4,25	0,6	47,1	15,7
1-(2-pyridyl)piperazine	4,74	0,15	—	—
2-(1-piperazinyl)pyrimidine	24,8	—	—	—
2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methyl-phenol (Ionol)	130	—	—	—
Stable nitroxides 2,2',6,6'-tetra-methylpiperidine series	—	0,8–2	—	—

* - $[C_6H_5CH_2OH]_0 = 4,82$ mol/l in chlorobenzene

the best antioxidants – stable nitroxyl radicals of 2,2',6,6'-tetramethylpiperidine series [15].

It was found that exohedral nitrogen-containing fullerenes interact less actively with peroxy radicals (k_7), than well-known industrial scavenger of peroxy radicals 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (Ionol), but unlike Ionol they actively interact with alkyl radicals (k_8).

For all examined fullerenes the observed time of termination effect is many times greater than the induction period, calculated on the basis of assumption that the test substances are once consumed in the BA oxidation.

This can lead to prolonged inhibition in the oxidation processes of organic compounds that is important for the application of these compounds as components and compounds to prevent early oxidation or aging of fuels, lubricants and industrial organic products.

Possible peculiarities of chain termination catalysis in oxidation probably could be clarified by the detailed mechanisms of chemical reactions involving nitrogen-containing exohedral derivatives of fullerene C₆₀, which yet have to be explored.

Thus, according to the research results it can be suggested that there is a new field of application of nitrogen-containing fullerenes as catalytic inhibitors of the chain termination in oxidation of organic substrates.

1. Peet J., Kim J.Y., Coates N.E. et al., *Nature Mat.*, 2007, (6), 497–500.
2. Nielsen G.D., Roursgaard M., Jensen K.A., *Basic Clin Pharmacol Toxicol.*, 2008, (103), 197–208.
3. Polunkin E.V., Kameneva T.M., Piljavskij V.S. et al., *Kataliz i neftekhimija*, 2012, (20), 70–74.
4. Denisov E.T., Azatjan V.V., *Ingibirovanie cepnyh reakcij*, Chernogolovka, RAN, 1997.
5. Jemanujel' N.M., Denisov E.T., Majzus Z.K., *Cepnye reakcii okislenija uglevodorodov v zhidkoj faze*, M., Nauka, 1965.
6. Shendrik A.N., Mycyk N.P., Opejda I.A., *Kinetika i kataliz*, 1977, **18** (4), 1077.
7. Shendrik A.N., Opejda I.A., *Ukr. Khim. Zhurn.*, 1978, **4** (8), 855–858.
8. Vajsberger A., Proskaujer Je., Riddik Dzh. et al., *Organicheskie rastvoriteli. Fizicheskie svojstva i metody ochistki*, M., Izdatel'stvo inostrannoju literatury, 1958.
9. Kovtun G.A., Pluzhnikov V.A., *Khimija ingibitorov okislenija organicheskikh soedinenij*, Kiev, Nauk. Dumka, 1995.
10. Troshin P.A., Troshina O.A., Ljubovskaja R.N. et al., *Funkcional'nye proizvodnye fullerenov: metody sinteza i perspektivy ispol'zovanija v organicheskoi jelektronike i biomedicine*, Ivanovo, Ivan. gos. un-t, 2010.
11. Kovtun G.A., Zhila R.S., Kameneva T.M. et al., *Dop. NAN Ukrainy*, 2008, (11), 134–136.
12. Kovtun G.O., Zhila R.S., Kameneva T.M., *Dop. NAN Ukrainy*, 2007, (12), 138–143.
13. Polunkin E.V., Kameneva T.M., Piljavskij V.S. et al., *Kataliz i neftekhimija*, 2012, (20), 70–74.
14. Mogilevich M.M., Pliss E.M., *Okislenie i okislitel'naja polimerizacija nepredel'nyh soedinenij*, M., Khimija, 1990.
15. Kovtun G.A., Aleksandrov A.L., Golubev V.A., *Izv. AN SSSR, Ser. him.*, 1974, (10), 2197–2204.

Was received to the editorial office 03.12.2013.

Антиокиснювальні властивості полізаміщених азотвмісних похідних фулерену C₆₀

Є.В. Полункін¹, Т.М. Каменєва¹, Р.С. Жила¹, П.А. Трошин², К.О. Кирпач¹

¹*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1, факс: (044) 573-25-52;*

²*Інститут проблем хімічної фізики РАН,
Росія, 142432, Черноголовка Московської обл., просп. Акад. Семенова, 1*

Виявлено явище каталітичного обриву ланцюгів окиснення екзомодифікованими фулеренами з азотвмісними гетероциклічними замісниками в модельній реакції ініційованого окиснення бензилового спирту. Визначено константи швидкості та стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту.

Антиокислительные свойства полизамещенных азотсодержащих производных фуллерена C₆₀

Е.В. Полункин¹, Т.М. Каменева¹, Р.С. Жила¹, П.А. Трошин², К.А. Кирпач¹

¹*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094, Киев, ул. Мурманская, 1, Факс: (044) 573-25-52*

²*Институт проблем химической физики РАН,
Россия, 142432, Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1*

Обнаружено явление каталитического обрыва цепей окисления экзомодифицированными фуллеренами с азотсодержащими гетероциклическими заместителями в модельной реакции инициированного окисления бензилового спирта. Определены константы скорости и стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления бензилового спирта.

Селективная конверсия тетрагидрофурфурилового спирта в δ -валеролактон на Cu/ZnO–Al₂O₃-катализаторе

В.В. Брей, А.М. Варварин, С.В. Прудюс

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-01-27; E-mail: brei@ukr.net*

Изучено превращение тетрагидрофурфурилового спирта в δ -валеролактон на различных Cu-содержащих оксидах. Установлено, что соосажденный Cu/ZnO–Al₂O₃-катализатор обеспечивает 73%-ю селективность по δ -валеролактону с 50%-й конверсией спирта при 280 °С в потоке водорода.

Тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС) получают гидрированием фурфурола или фурфурилового спирта [1, 2]. Фурфуrol, который относится к возобновляемым блок-соединениям [3], производят из обогащенной пентозанами растительной биомассы путем кислотного гидролиза [4]. Поэтому получаемый из фурфурола тетрагидрофурфуриловый спирт можно рассматривать как возобновляемое и перспективное соединение для производства различных химических продуктов широкого применения.

Особый интерес представляет открытая Р. Паулем в 1933 г. реакция дегидратации ТГФС над Al₂O₃ при 300–400 °С, которая сопровождается расширением цикла с образованием 2,3-дигидропирана [5]. На основе дигидропирана можно синтезировать алифатические соединения с функциональными группами в положении 1–5, которые трудно получить другим путем [6], например 1,5-пентадиол, глутаровую кислоту, δ -валеролактон. Обычно синтез этих соединений осуществляют в несколько стадий. Так, 2,3-дигидропиран гидролизуют до 2-гидрокситетрагидропирана и затем гидрируют в 1,5-пентадиол [7]. Однако в настоящее время найдены катализаторы прямого синтеза пентадиола из ТГФС [8, 9].

Несомненный интерес представляет поиск катализаторов одностадийного синтеза δ -валеролактона из тетрагидрофурфурилового спирта. Этот лактон может быть использован для получения полиэфиров, которые характеризуются высокими механическими параметрами, обладают биоразлагаемостью и биосовместимостью, что делает их полезными для медицины [10–12]. Также δ -валеролактон может быть использован для получения различных сополимеров, которые находят применение в фармацевтике в качестве носителей лекарственных препаратов [13–15].

Сведения о прямом превращении ТГФС в δ -валеролактон в литературе весьма немногочисленны. В основном этот лактон фиксировали как побочный про-

дукт конверсии спирта в тетрагидрофуран на Ni–Cu-катализаторе в количестве ~2 % [16], а на Fe–Cu-катализаторе – до 13 % при 315 °С [17]. Более высокий выход δ -валеролактона наблюдали на Cu/Zn/Al/Ca/Na-катализаторе при 300 °С [18].

В настоящей работе представлены результаты по превращению тетрагидрофурфурилового спирта в δ -валеролактон на различных медьсодержащих оксидах.

В изучаемом процессе тестировали медьсодержащие смешанные оксиды, которые синтезировали как совместным осаждением гидроксидов металлов из растворов их солей, так и пропиткой гранулированного оксида алюминия и осажденного кремнезема растворами нитратов соответствующих металлов.

Катализатор Cu–ZnO–ZrO₂–Al₂O₃ (далее обозначен как Cu/ZnZrAl) получали соосаждением гидроксидов из нитратов соответствующих металлов с последующей термообработкой, как описано в работе [19]. Смешанные оксиды CuO–ZnO–Al₂O₃ (Cu/ZnAl) с различным мольным соотношением компонентов синтезировали следующим образом. Рассчитанные количества Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O и Al(NO₃)₃·9H₂O растворяли в дистиллированной воде и при перемешивании добавляли раствор 3n (NH₄)₂CO₃ до полного выпадения осадка. После старения осадка в течение 4 ч при 45 °С его промывали водой и фильтровали. Полученный гель экструдировали и сушили при 120 °С. Высушенные гранулы прокаливали при 350 °С в течение 4 ч, измельчали и отбирали фракцию 0,5–2 мм.

Образцы Cu/Al₂O₃ и Cu/SiO₂ с нанесенной фазой оксида меди (масс. доля CuO соответственно 45 и 30 %) получали пропиткой оксидов водным раствором нитрата меди. Для пропитки использовали фракцию 0,5–2 мм предварительно высушенных (250 °С, 1 ч) гранул Al₂O₃ (НТЦ “Алвиго”, Украина) и порошок белой сажи Newsil 115 (Китай), который после пропитки экструдировали и сушили при 120 °С. Далее образцы подвергали термообработке при 350 °С в течение 4 ч.

Таблица 1. Состав и текстурные параметры медьсодержащих оксидов

Катализатор	Состав, моль	$S_{уд.}$, м ² /г	V_S , см ³ /г	$D_{пор.}$, нм
Cu/ZnZrAl	CuO:ZnO:ZrO ₂ :Al ₂ O ₃ = 6:1:2:4	140	0,31	8,7
Cu/ZnAl-1	CuO:ZnO:Al ₂ O ₃ = 10:5:1	56	0,30	21,4
Cu/ZnAl-2	CuO:ZnO:Al ₂ O ₃ = 5:5:1	75	0,29	15,4
Cu/Al ₂ O ₃	Мас. доля CuO на Al ₂ O ₃ 45 %	100	0,31	10,0
Cu/SiO ₂	Мас. доля CuO на SiO ₂ 30 %	120	0,43	14,4
Al ₂ O ₃	–	280	0,82	10,7

Параметры пористой структуры катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе Quantachrome Nova Win-2.

Состав используемых медьсодержащих катализаторов и их текстурные параметры приведены в табл. 1.

Каталитическое превращение тетрагидрофурулового спирта (Merck) осуществляли в стальном реакторе проточного типа диаметром 8 мм со стационарным слоем катализатора (3 см³) с размером частиц 1–2 мм в интервале температур 240–300 °С при атмосферном давлении как в потоке водорода (10–15 мл/мин), так и в его отсутствие. Перед реакцией образцы восстанавливали водородом (25–30 мл/мин) при 180–200 °С в течение 2 ч. Спирт подавали в реактор с помощью шприцевого дозатора “Orion Model 361”. Объемную скорость подачи жидкого ТГФС (V) варьировали в интервале 0,5–2 ч⁻¹. Продукты реакции, собранные в охлаждаемой льдом ловушке, анализировали на хроматографе “Chrom-5” с 50-метровой капиллярной колонкой и идентифицировали по ¹³C ЯМР-спектрам на спектрометре “Bruker Avance-400”.

Результаты по превращению ТГФС на различных

контактах в отсутствие потока водорода представлены в табл. 2. Наиболее высокий выход δ-валеролактона (19 %) наблюдается на Cu/ZnAl-1-оксиде при 280 °С. На другом образце Cu/ZnAl-2 с меньшим содержанием меди величины конверсии и селективности по δ-ВЛ снижались на ~5 % (табл. 2). Повышение выхода δ-валеролактона при увеличении содержания меди в Cu-Ni- и Cu-Fe-катализаторах наблюдали также другие исследователи [16, 17]. Следует отметить, что нанесенный Cu/Al₂O₃-катализатор обеспечивает более высокую конверсию спирта по сравнению с Cu/ZnAl-1, но селективность лактона на последнем существенно выше (табл. 2). Основным продуктом конверсии ТГФС на Cu/Al₂O₃, как и на чистом γ-Al₂O₃, является дигидропиран (табл. 2). Следует отметить высокую, практически 100%-ю селективность Cu/SiO₂ образца по отношению к 2-гидрокситетрагидропирану, однако при весьма низкой конверсии спирта (табл. 2).

Изучение превращения ТГФС на Cu/ZnAl-1 при 280 °С при различных объемных скоростях подачи реагента ($V = 0,5, 1$ и 2 ч⁻¹) показало, что наиболее высокая конверсия спирта и селективность по δ-валеролактону наблюдается при $V = 1$ ч⁻¹, что соответствует нагрузке на катализатор 10 ммоль C₅H₁₀O₂/г_{кат} в 1 ч.

Как правило, эксперименты по трансформации ТГФС проводят в атмосфере водорода, который способствует сохранению активности катализатора вследствие гидрирования образующихся нелетучих побочных продуктов [16, 18, 20]. Поэтому дальнейшие эксперименты были проведены в потоке водорода при объемной скорости подачи жидкого спирта 1 ч⁻¹ на двух наиболее активных катализаторах – Cu/ZnAl-1 и Cu/Al₂O₃. Полученные данные представлены в табл. 3 и на рис. 1.

Сравнение результатов исследований (табл. 2, 3) показало, что водород способствует повышению конверсии ТГФС и селективности по δ-валеролактону. При этом более селективным по δ-валеролактону является соосажденный Cu/ZnAl-1-катализатор.

С повышением температуры реакции на этом катализаторе наблюдалось увеличение конверсии тетра-

Таблица 2. Превращение тетрагидрофурулового спирта на медьсодержащих оксидах при 280 °С в отсутствие потока водорода ($V = 1$ ч⁻¹)

Катализатор	Конверсия ТГФС, %	Выход δ-ВЛ, %	Селективность, %			
			δ-ВЛ	2 ГТПП	ДГП	Другие
Cu/ZnZrAl	21	2	7	71	0	22
Cu/ZnAl-1	34	19	55	26	0	19
Cu/ZnAl-2	29	14	49	29	0	22
Cu/Al ₂ O ₃	50	20	39	11	43	7
Cu/SiO ₂	13	0	0	100	0	0
Al ₂ O ₃	89	0	0	0	79	21

Примечание. Здесь и в табл. 3: δ-ВЛ – δ-валеролактон; 2ГТПП – 2-гидрокситетрагидропиран; ДГП – дигидропиран; Другие – не идентифицированные соединения.

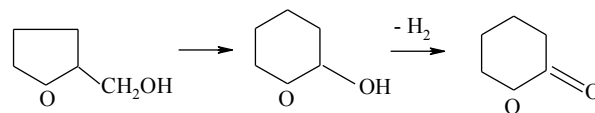
Таблица 3. Превращение тетрагидрофурфурилового спирта в потоке водорода ($V = 1 \text{ ч}^{-1}$)

Катализатор	T , °C	Конверсия ТГФС, %	Выход δ -ВЛ, %	Селективность, %			
				δ -ВЛ	2ГТПП	ДГП	Другие
Cu/ZnAl-1	280	50	37	73	8	0	19
	300	63	41	66	9	0	25
Cu/Al ₂ O ₃	280	67	31	46	5	31	18
	300	73	28	38	5	41	16

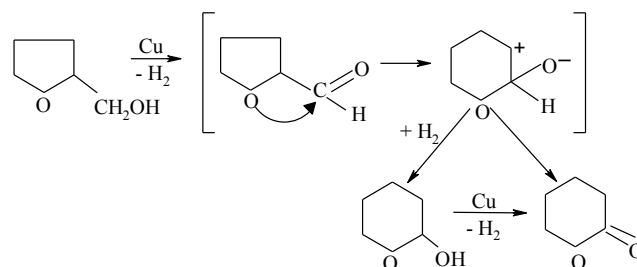
гидрофурфурилового спирта и выхода δ -валеролактона (рис. 1). Однако максимум по селективности (73 %) зафиксирован при 280 °C (рис. 1). Сравнение каталитической активности Cu/ZnAl-1 в превращении ТГФС при 280 °C в отсутствие и в присутствии водорода показало, что конверсия спирта в случае проведения реакции в потоке H₂ увеличивается в 1,5 раза, селективность и выход δ -валеролактона возрастает с 55 до 73 и с 19 до 37 % соответственно. Близкие по выходу δ -валеролактона (47 %) и конверсии ТГФС (55 %) результаты получены авторами работы [18] при 300 °C на более сложном по составу Cu/Zn/Al/Ca/Na-катализаторе и при втрое меньшей скорости подачи спирта ($V = 0,3 \text{ ч}^{-1}$).

Стабильность работы Cu/ZnAl-1-катализатора изучена при 280 °C. Установлено, что конверсия тетрагидрофурфурилового спирта (X) при начальной величине 50 % снижалась до 23 % после 10 ч работы катализатора (рис. 2). При этом селективность (S) по δ -валеролактону в первые 5 ч работы катализатора существенно не снижалась и составила 73–67 % (рис. 2).

В литературе нет однозначного мнения о пути превращения тетрагидрофурфурилового спирта в δ -валеролактон. Авторы работы [18] предположили, что промежуточным продуктом является 1,5-пентадиол, который может дегидрироваться до δ -валеролактона на Cu/Zn/Al/Ca/Na-катализаторе. Более обоснованный маршрут реакции предложен в работе [20] через дегидрирование промежуточного циклического полуацеталь:



Причем δ -валеролактон был получен дегидрированием предварительно синтезированного 2-гидрокситетрагидропирана на Cu/Al₂O₃ [20]. Мы полагаем, что ключевой стадией является дегидрирование спирта на активных центрах меди с образованием неустойчивого тетрагидрофурфураля. Далее происходит расширение цикла с образованием переходного комплекса, который может изомеризоваться с переносом гидрид-иона в δ -валеролактон или гидрироваться в циклический полуацеталь:



Термодинамический расчет показал, что дегидрирование ТГФС в δ -валеролактон $C_5H_{10}O_2 \leftrightarrow C_5H_8O_2 + H_2$ является слабозндотермическим процессом ($\Delta H_R(280 \text{ °C}) = +3,5 \text{ кДж/моль}$), и конверсия спирта может достигать 73 % при 280 °C.

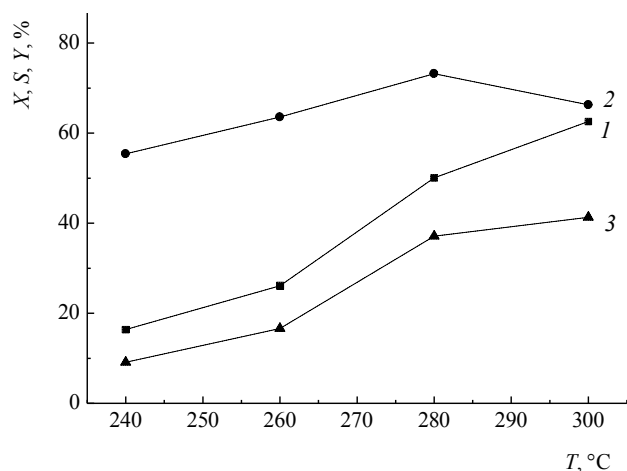


Рис. 1. Конверсия тетрагидрофурфурилового спирта (1), селективность (2) и выход δ -валеролактона (3) на Cu/ZnO-Al₂O₃-катализаторе в потоке водорода при различных температурах ($V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$)

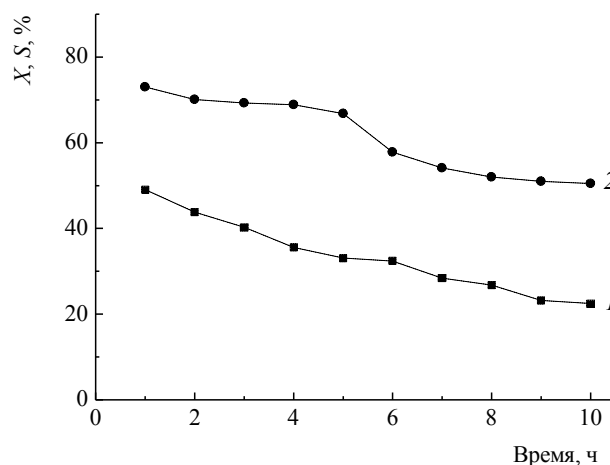


Рис. 2. Конверсия тетрагидрофурфурилового спирта (1) и селективность по δ -валеролактону (2) на Cu/ZnO-Al₂O₃-катализаторе в потоке водорода в зависимости от продолжительности работы катализатора ($T = 280 \text{ °C}$, $V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$)

Таким образом, установлено, что получаемый методом соосаждения Cu/ZnO–Al₂O₃-катализатор эффективно дегидрирует тетрагидрофурфуриловый спирт до δ-валеролактона. Наиболее высокая селективность по лактону (73 %) при 50%-й конверсии спирта достигается в потоке водорода при 280 °С.

1. Merat N., Godawa C., Gaset A., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1990, **48**, 145–149.
2. Ковальчук А.П., Пасынков Н.И., Ржаников Н.Н., Демин А.Г., *Пат.* 1209691 СССР, Опубл. 02.07.1986.
3. Bozell J.J., Petersen G.R., *Green Chem.*, 2010, **12** (4), 539–554.
4. Кашковский В.И., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 31–41.
5. Paul R., *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 1489–1495.
6. Неницеску К.Д., *Органическая химия*. Т. 2. Москва, Иностр. Лит., 1963.
7. Schniepp L.E., Geller H.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1646–1648.
8. Koso S., Ueda N., Shinmi Y. et al., *J. Catal.*, 2009, **267**, 89–92.
9. Koso S., Furikado I., Shima A. et al., *Chem. Commun.*, 2009, (15), 2035–2037.

10. Solaro R., Cantoni G., Chiellini E., *Eur. Polym. J.*, 1997, **33** (2), 205–211.
11. Lou X., Detrembleur C., Jérôme R., *Macromolecules.*, 2002, **35**, 1190–1195.
12. Darensbourg D.J., Karroonnirum O., Wilson S.J., *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 6775–6787.
13. Yang J., Jia L., Hao Q. et al., *Macromol. Biosci.*, 2005, **5**, 896–903.
14. Lee H., Zeng F., Dunne M., Allen C., *Biomacromol.*, 2005, **6** (6), 3119–3128.
15. Zeng F., Lee H., Allen C., *Bioconjugate Chem.*, 2006, **17** (2), 399–409.
16. Bagnall W.H., Goodings E.P., Wilson C.I., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4794–4798.
17. Thomas H.P., Wilson C.L., *Ibid.*, 1951, **73**, 4803–4805.
18. Zheng H.-Y., Zhu Y.-L., Teng B.-T. et al., *J. Mol. Catal. A*, 2006, **246**, 18–23.
19. Шаранда М.Е., Прудюс С.В., Брей В.В., *Укр. хим. журн.*, 2008, **74** (12), 78–82.
20. Sato S., Igarashi J., Yamada Y., *Appl. Catal. A*, 2013, **453**, 213–218.

Поступила в редакцию 04.10.2013 г.

Селективна конверсія тетрагідрофурфурилового спирту в δ-валеролактон на Cu/ZnO–Al₂O₃-катализаторі

В.В. Брей, А.М. Варварін, С.В. Прудіус

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-01-27; E-mail: brei@ukr.net

Вивчено перетворення тетрагідрофурфурилового спирту в δ-валеролактон на різних Cu-вмісних оксидах. Установлено, що співосаджений Cu/ZnO–Al₂O₃-катализатор забезпечує 73%-у селективність по δ-валеролактону з 50%-ю конверсією спирту при 280 °С у потоці водню.

Selective Conversion of Tetrahydrofurfuryl Alcohol into δ-Valerolactone over Cu/ZnO–Al₂O₃ Catalyst

V.V. Brej, A.M. Varvarin, S.V. Prudius

Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, Gen. Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 452-01-27; E-mail: brei@ukr.net

The transformation of tetrahydrofurfuryl alcohol into δ-valerolactone over several Cu-containing oxides was studied. It was found, that precipitated Cu/ZnO–Al₂O₃ catalyst provides 73 % selectivity towards δ-valerolactone with 50 % alcohol conversion at 280 °C under hydrogen flow condition.

Сравнительное тестирование цеолитных катализаторов и кислотного оксида ZrO_2-SiO_2 в крекинге вакуумного газойля

В.В. Брей¹, Э.Г. Исмаилов², Е.И. Иньшина¹, Т.М. Мамедова², С.В. Пруднус¹

¹Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,

Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-01-27;

²Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку

Проведено сравнительное тестирование кислотного оксида ZrO_2-SiO_2 и двух цеолитных катализаторов в крекинге вакуумного газойля при 500 °С и массовой скорости подачи сырья $WHSV = 22 \text{ ч}^{-1}$. Показано, что на ZrO_2-SiO_2 выход бензиновой фракции ($\leq 200 \text{ °C}$) снижается на 20 %, а выход легкого газойля крекинга ($\leq 350 \text{ °C}$) повышается вдвое по сравнению с этими показателями для цеолитных катализаторов.

Каталитический крекинг вакуумного газойля в потоке (FCC) относится к одному из наиболее крупнотоннажных промышленных процессов в мире как по переработке сырья, так и по потреблению катализаторов [1]. В основном применяют микросферические лантаноидсодержащие (мас. доля $\sim 2 \%$) кислотные катализаторы на основе Y-фоказита. Разработка конкурентоспособных катализаторов крекинга на сегодня является весьма актуальной задачей, в частности, с учетом дефицита редкоземельных элементов. В качестве таких заменителей можно рассматривать сильнокислотные смешанные оксиды, в том числе на основе циркония и кремния [2].

Смешанный оксид ZrO_2-SiO_2 был предложен Standard Oil как катализатор крекинга в 1944 г. [3]. Вскоре С. Thomas [4] объяснил причину появления кислотных центров в его структуре и предсказал, что максимальная концентрация В-центров может достигаться при соотношении ионов $Si^{4+}/Zr^{4+} = 2$. Интерес к этому оксиду возобновился в последние 15 лет, когда сильнокислотный ZrO_2-SiO_2 -катализатор позволил заменить жидкие кислоты в производстве политетраметиленацетата из тетрагидрофурана с добавкой ацетангида [5]. Предложены золь-гель-методы его синтеза, позволяющие получать мезопористые образцы с высокими удельной поверхностью, концентрацией и силой кислотных центров [6, 7].

В настоящей работе изложены результаты сравнительного тестирования смешанного оксида ZrO_2-SiO_2 и двух промышленных цеолитных катализаторов в крекинге вакуумного газойля.

Экспериментальная часть

Образцы промышленных катализаторов крекинга Омникат-210П (корпорация “Грейс/Девисон”) и Цекар-600 (ООО “Компания КАТАХИМ”, Россия), а также кислотный ZrO_2-SiO_2 были протестированы в крекинге вакуумного газойля. Последний образец с

мольным отношением $Si/Zr = 2$ получен золь-гель методом из раствора цирконийоксихлорида октагидрата, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, и тетраэтоксисилана (ТЭОС) по методике, описанной в работе [8].

Дифрактограммы катализаторов регистрировали на приборе ДРОН-4-07 в отфильтрованном $CuK\alpha$ излучении в интервале углов $2\theta = 5-80^\circ$. Параметры пористой структуры рассчитывали из изотерм адсорбции-десорбции азота, измеренных с использованием анализатора “Nova 2200 e Surface Area and Pore Size Analyzer”. Термограммы образцов сняты на серийном дериватографе Q-1500D фирмы MOM (Венгрия) с компьютерной регистрацией данных в интервале 20–1000 °С.

Силу кислотных центров катализаторов в терминах функции Гаммета H_0 определяли по стандартной методике с применением 0,1%-х растворов индикаторов в циклогексане [2]. Общую концентрацию кислотных центров находили методом обратного титрования *n*-бутиламина, адсорбированного на поверхности образца из раствора циклогексана в присутствии индикатора бромтимолового синего.

Тестирование образцов проводили на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при 500 °С и массовой скорости подачи сырья $WHSV = 22 \text{ ч}^{-1}$ (22 г газойля на 1 г катализатора в 1 ч). Загрузка катализатора составляла 15 г, продолжительность опыта – 15 мин. До начала экспериментов реакторную систему продували азотом с расходом 50 мл/мин. В качестве сырья использовали гидроочищенный вакуумный газойль (табл. 1). По завершении эксперимента систему вновь продували азотом для полной десорбции образовавшихся продуктов, после чего проводили регенерацию катализатора при 650 °С. Регенерация образцов позволяла сохранить их стабильную активность в течение 50 ч работы. Углеводородный состав газов крекинга, а также фракционный и углеводородный составы жидких продук-

Таблица 1. Физико-химические характеристики вакуумного газойля

Показатели	Вакуумный газойль
Плотность, кг/м ³	900,5
Содержание	
Сера, ppm	800
Азот, ppm	1053
Водород, % мас.	11,94
Углерод, % мас.	83,67
Кислород, % мас.	1,94
Фракционный состав, °С	
Начало кипения	280
10 %	348,5
50 %	410,0
90 %	485,5
Конец кипения	574,8
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	7,1
Температура вспышки, °С	175
Температура застывания, °С	10
Средняя молекулярная масса	205
Углеводородный состав:	
Непредельные	–
Ароматические	36,0
Парафины + нафтены	64,0

тов определяли в соответствии с методиками ASTM D2887 и ASTM D3710 на хроматографе Autosystem-XL фирмы "Perkin Elmer". Температуру конца кипения бензиновой фракции принимали равной 200 °С. В хроматографическом анализе этой фракции использовали капиллярную колонку Zebtron ZB-1 (активная фаза: 5 % фенил – 95 % диметилполисилоксан, 100 м × 0,32 мм × 10 мкм).

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1 приведены физико-химические характеристики использованного вакуумного газойля. В составе газойля содержание парафинов и нафтенов (масс. доля 64 %) в 1,8 раза превышало долю ароматических соединений.

Цеолитные катализаторы содержали оксиды редкоземельных элементов (масс. доля 1,8–1,9 % РЗЭ₂O₃), Омникат-210П, кроме того – примесь платины (2 ppm) как промотора дожига СО в СО₂.

По полученным рентгенограммам, основу этих катализаторов составлял NaY-фожазит с добавкой каолинита в Омникате-210П и γ-Al₂O₃ – в Цеокаре-600 (рис. 1).

Синтезированный образец ZrO₂-SiO₂ по данным рентгенофазового анализа остается аморфным после прокаливания при 700 °С, что дает основание сделать заключение об относительно равномерном распределении катионов в оксидной матрице.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции–

Таблица 2. Текстуальные и кислотные параметры изучаемых катализаторов

Образец	S ₂ , м ² /г	V _р , см ³ /г	R _р , нм	[ВН], ммоль/г	[ВН], мкмоль/м ²	H _{0max}
Омникат-210П	170	0,10	1,1	0,6	3,5	–
Цеокар-600	280	0,48	3,4	1,0	3,6	-8,2
ZrO ₂ -SiO ₂	390	0,29	1,5	1,7	4,4	-13,16

десорбции азота на изучаемых катализаторах и рассчитанное из них распределение пор по радиусам. В табл. 2 суммированы текстуальные и кислотные параметры катализаторов. Для Омникат-210П характерно бимодальное распределение пор по радиусам с максимумами при 1,2 и 2,7 нм, Цеокар-600 имеет наиболее крупные поры с радиусом 3,4 нм, а цирконийсиликат характеризуется преимущественно порами со средним радиусом 1,5 нм (рис. 2, табл. 2).

Образцы Цеокар-600 и ZrO₂-SiO₂ в отличие от желтоватых микросфер Омникат-210П имеют белый цвет. Это позволило определить для них распределение кислотных центров по силе индикаторным методом (рис. 3). Результаты показали, что ZrO₂-SiO₂ является более кислотным оксидом, чем цеолитный катализатор. Он характеризуется также большей плотностью кислотных центров (4,4 мкмоль/м²) по сравнению с образцами цеолитной основы (табл. 2). В структуре Цеокар-600 70 % центров относятся к среднекислотным и характеризуются значениями функции Гаммета -5,6 ≥ H₀ ≥ -8,2. Остальные центры – слабокислотные (+1,5 ≥ H₀ ≥ -5,6). В ZrO₂-SiO₂ доля среднекислотных центров составляет 53 %, сильнокислых (-8,2 ≥ H₀ ≥ -11,35) – 47 % (рис. 3), доля наиболее сильных центров (-11,35 ≥ H₀ ≥ -13,16) – 12 %. Эти результаты подтвердили заключение С. Томаса [4] и правило Танабе [2] о возможности формирования сильных брэнстедовских центров в смешанном ZrO₂-SiO₂-оксиде, когда основным компонентом является кремнезем.

Результаты по сравнительному тестированию изучаемых образцов в крекинге вакуумного газойля представлены в таблицах 3 и 4.

Цирконийсиликат уступает промышленным цеолитным катализаторам крекинга примерно на 20 % по конверсии газойля и по выходу бензина (табл. 3). Выход газов и потери в виде кокса для ZrO₂-SiO₂ находятся на уровне цеолитных катализаторов. К преимуществам цирконийсиликата следует отнести повышенный вдвое (18 %) выход легкого газойля как возможного сырья для получения дизельного топлива. Повышенный выход дизельной фракции наблюдался на цирконийсиликатном образце также при крекинге вакуумного газойля в условиях аэрозольного катализа [9]. При этом селективность по светлым нефтепродуктам, полученным на ZrO₂-SiO₂, превышала соответст-

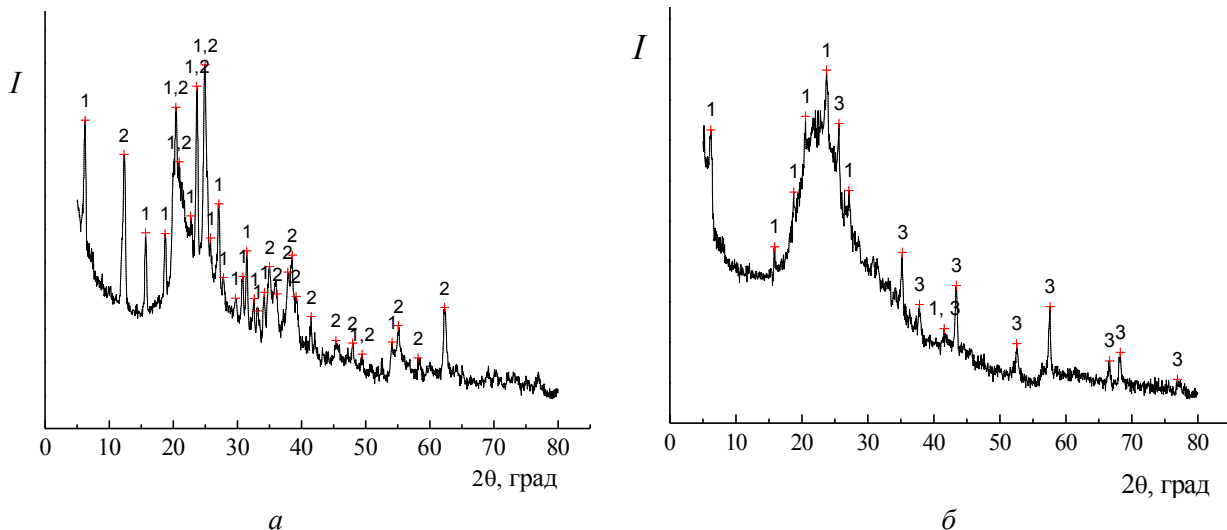


Рис. 1. Дифрактограммы цеолитных катализаторов: Омникат-210П (а), Цеокар-600 (б):
1 – NaY – фожазит, 2 – каолинит, 3 – γ -Al₂O₃

вующие показатели для цеолитного катализатора Nexus-345p [9]. При снижении нагрузки на ZrO₂-SiO₂-катализатор до WHSV = 1 ч⁻¹ выход бензиновой фракции возрастал до 41 % при 60 % конверсии газойля.

В бензиновой фракции, полученной на ZrO₂-SiO₂, содержится примерно вдвое меньше *n*-парафинов и нафтенов, но больше ароматических соединений (на ~10 % по сравнению с их содержанием для цеолитных образцов, табл. 4). Это повышает октановое число бензина крекинга на 3–4 пункта – до 93.

Каталитический крекинг относится к весьма изученным процессам, который описан в ряде монографий и обзоров [например, 10–12]. Принятым считается ионный механизм его протекания с последовательным образованием карбониевых и карбениевых ионов. Большинство исследователей полагают, что образование этих ионов инициируют брэнстедовские кислотные центры катализатора [1, 2, 10–12]. В структуре HY-фожазита такими центрами являются мостиковые группы ^{IV}Al–OH–Si^{IV} [1, 11], однако в лантанированном фожазите наиболее сильные В-центры образуются

путем гидратации катионов редкоземельных элементов по схеме [1]: Ln³⁺ + H₂O → Ln(OH)²⁺ + H⁺. Возникающий протон, как и гидратированный катион, компенсируют отрицательный заряд цеолитной матрицы. Добавка лантананоидов также препятствует выходу ионов ^{IV}Al³⁺ из цеолитной решетки при термопаровой регенерации катализатора [11]. В смешанном ZrO₂-SiO₂-оксиде В-центрами являются мостиковые группы ^{VIII}ZrO(H)Si^{IV}.

Для протонирования молекул алканов в обычных условиях требуются сверхкислоты типа HF-SbF₅ с H₀ ≥ -20,3 [2]. Очевидно, что В-центры изучаемых катализаторов неспособны протонировать алканы при обычных температурах. Однако с повышением температуры способность твердых кислот к протонированию реагирующих соединений значительно увеличивается, что было показано методами электронной спектроскопии диффузного рассеяния и ИК-спектроскопии на примерах протонирования молекул стандартных индикаторов HY-фожазитом [13] и ZrO₂-SiO₂ [8]. Так, HY способен протонировать 1,3,5-трихлорбензол (рK_{вн}⁺ = -16,14) при 200 °С, а ZrO₂-SiO₂ – 1-фтор-2,4-

Таблица 3. Результаты тестирования катализаторов (500 °С, WHSV = 22 ч⁻¹)

Продукты крекинга, масс. доля %	Катализатор		
	Омникат-210П	Цеокар-600	ZrO ₂ -SiO ₂
Газы C ₄	13,8	14,8	13,7
Бензиновая фракция, конец кипения – 200 °С	45,6	46,0	26,8
Легкий газойль (200–350 °С)	7,5	8,0	18,4
Тяжелый газойль	28,3	26,2	38,1
Кокс	2,6	2,7	3,0
Конверсия сырья, %	62,0	63,5	43,5
Селективность по бензину, %	73,5	72,5	61,6

Таблица 4. Состав бензиновых фракций, полученных на изучаемых катализаторах (500 °С, WHSV = 22 ч⁻¹)

Массовая доля компонента, %	Катализатор		
	Омникат-210П	Цеокар-600	ZrO ₂ -SiO ₂
<i>n</i> -Парафины	22,60	20,6	12,2
Изопарафины	23,80	24,4	27,7
Олефины	16,60	17,8	18,4
Нафтены	10,40	8,8	4,8
Ароматические, включая бензол	26,60	28,4	36,9
Бензол	1,45	1,56	1,05
Октановое число (и.м.)	89,0	89,5	93,0

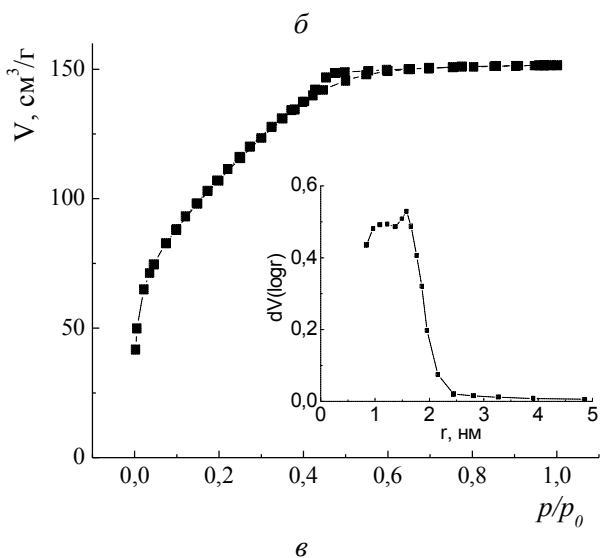
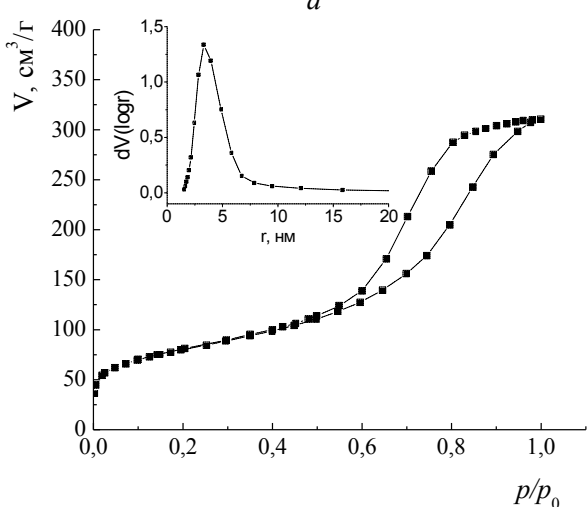
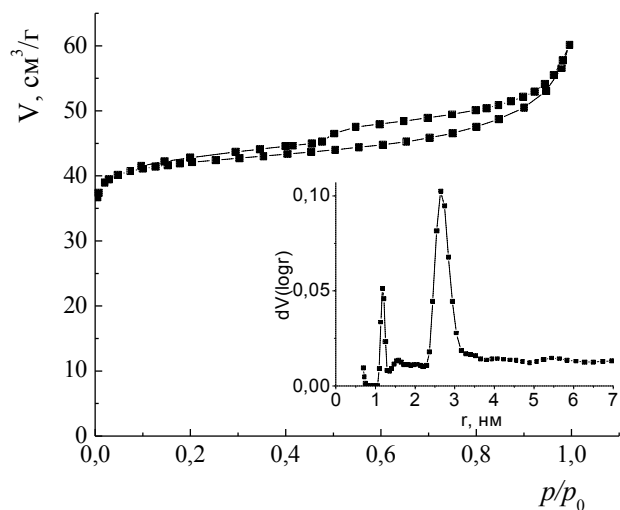


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по радиусам для Омникат-210П (а), Цеокар-600 (б) и ZrO_2-SiO_2 (в)

динитробензол ($pK_{BH^+} = -14,52$) при $85^\circ C$. Таким образом, различная сила кислотных центров катализаторов может нивелироваться при достаточно высоких ($450-520^\circ C$) температурах крекинга.

Известно, что именно микропористая структура це-

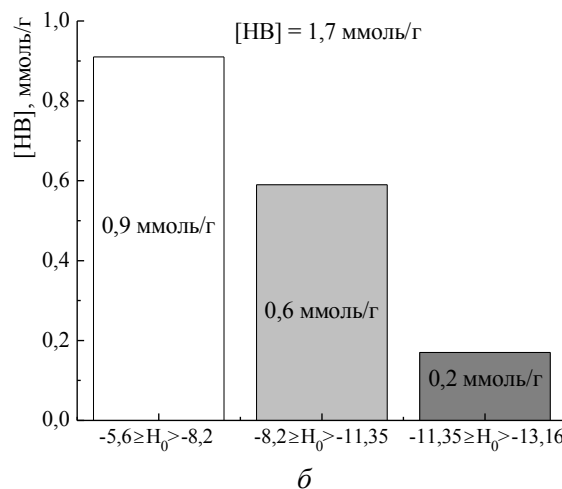
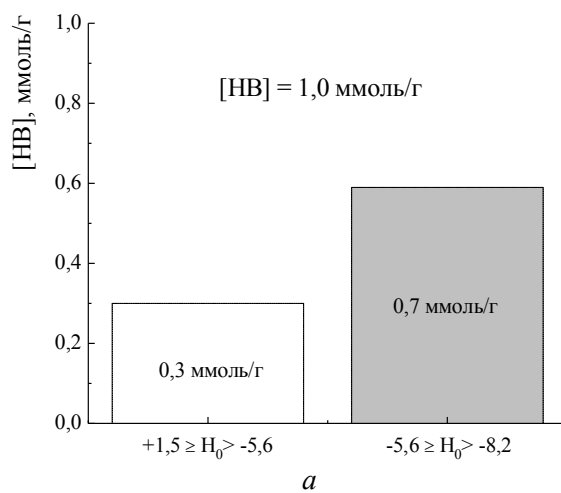


Рис. 3. Распределение кислотных центров по силе в терминах функции кислотности Гаммета для Цеокар-600 (а) и ZrO_2-SiO_2 (б)

олитных катализаторов крекинга обеспечивает ряд их преимуществ по сравнению с аморфными алюмосиликатами [1, 10, 12]. В частности, это может быть связано со способностью микропор стабилизировать промежуточные карбениевые ионы, повышая тем самым эффективность крекинга [11]. Так, квантово-химическое моделирование крекинга 1-гексена на H-ZSM5 показало, что в микропорах этого пентасила возможно образование относительно стабильных карбениевых ионов, β -расщепление которых протекает более легко, чем на индивидуальном В-центре [14].

Выводы

Сравнительным тестированием двух цеолитных катализаторов крекинга и смешанного ZrO_2-SiO_2 -оксида подтверждено, что более кислотный цирконийсиликат уступает по активности промышленным катализаторам в крекинге вакуумного газойля ($500^\circ C$, $WHSV = 22\text{ ч}^{-1}$). На ZrO_2-SiO_2 конверсия газойля снижается на 20 %, но при этом вдвое повышается выход легкого газойля крекинга. Бензиновая фракция, полученная на ZrO_2-SiO_2 , содержала больше ароматических соединений по сравнению с продуктами, образующимися на цеолитных катализаторах.

1. Крылов О.В., *Гетерогенный катализ*, Москва, ИКЦ “Академкнига”, 2004.
2. Танабе К., *Катализаторы и каталитические процессы*, Москва, Мир, 1993.
3. Connolly G.C. et al., *Pat.* 2364949 USA, Publ. 12.12.1944.
4. Thomas C.L., *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 2564–2573.
5. Setoyama T., Kobayashi M., Kabata Y., et al., *Catal. Today*, 2002, **73**, 29–37.
6. Брей В.В., Мележик О.В., Прудюс С.В., Бодол Н.С., *Пат.* Украина на корисну модель № 37173 від 25.11.2008.
7. Прудюс С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2010, **18**, 1–5.
8. Inshina E.I., Shistka D.V., Telbiz G.M., Brei V.V., *Chem. Phys. Technol. Surface*, 2012, **3** (4), 395–400.
9. Гликин М.А., Гликина И.М., Мамедов Б.Б. и др., *Хим. пром-сть Украины*, 2012, **1**, 16–22.
10. Войцеховский Б.В., Корма А., *Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика*, Москва, Химия, 1990.
11. Cheng W.-C., Habib E.T., Rajagopalan K. et al., “Fluid catalytic cracking” in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2-nd ed.; Eds. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Weinheim, Wiley-VCH, 2008, **6**, 2741–2778.
12. Патриляк Л.К., *Катализ и нефтехимия*, 2001, **9–10**, 14–25.
13. Brei V.V., Shistka D.V., Telbiz G. M., *Polish J. Chem.*, 2008, **82** (1–2), 179–182.
14. Guo Y.-H., Pu M., Chen B.-H., Cao F., *Appl. Catal. A*, 2013, **455**, 65–70.

Поступила в редакцию 21.10.2013 г.

Порівняльне тестування цеолітних каталізаторів і кислотного оксиду ZrO_2-SiO_2 у крекінзі вакуумного газойлю

В.В. Брей¹, Е.Г. Ісмаїлов², О.І. Іншина¹, Т.М. Мамедова², С.В. Прудіус¹

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-01-27;
²Інститут нафтохімічних процесів НАН Азербайджану, Баку*

Проведено порівняльне тестування кислотного оксиду ZrO_2-SiO_2 і двох цеолітних каталізаторів у крекінзі вакуумного газойлю при 500 °С і масовій швидкості подачі сировини $WHSV = 22 \text{ год}^{-1}$. Показано, що на ZrO_2-SiO_2 вихід бензинової фракції ($\leq 200 \text{ °C}$) знижується на 20 %, а вихід легкого газойлю крекінгу ($\leq 350 \text{ °C}$) – удвічі підвищується порівняно з цими показниками для цеолітних каталізаторів.

Comparative testing of zeolite catalyst and acidic oxide ZrO_2-SiO_2 in cracking of vacuum gas oil

V.V. Brey¹, E.G. Ismailov², E.I. Inshina¹, T.M. Mamedova², S.V. Prudius¹

*¹Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 452-01-27
²Institute of Petrochemical Processes, NAS of Azerbaijan, Baku*

The comparative testing of acidic oxide ZrO_2-SiO_2 and two zeolite catalysts for cracking vacuum gas oil was carried out at 500 °C and $WHSV = 22 \text{ h}^{-1}$. It was shown that on ZrO_2-SiO_2 the yield of gasoline fraction ($\leq 200 \text{ °C}$) decreases on 20 %, and the yield of light cracking gas oil increases twice in comparison with these indices for zeolite catalysts.

Disperse systems based on vegetal phosphatides

G.S. Pop, Yu.S. Bodachivskiy, V.I. Bilenka

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine, Tel./Fax: (044) 573-25-52*

The work investigated the alternative sources of vegetable origin, particularly fuisis and hydrofuisis received by sunflower and rapeseed oil purification. By the physicochemical analysis is shown the synergistic strengthen of their practically important properties as active additives, possibility for preparation of emulsions and emulsion-suspension systems with unusual micellar structure, adjustable stability, surface-active and rheological properties in a wide range of densities. Demonstrated the applications of the developed disperse systems for improving the effectiveness of disclosure productive formations, prevention of the bottomhole zone watering, completion of construction and repair of wells in conditions of abnormal formation pressures.

Currently urbanization of society and industrial human activity aimed at its achievement reached such an extent that further industrial-consumer exploitation of natural resources became dangerous for existence of humanity itself. In accordance with Declaration of 2nd UN Conference on environment and sustainable development (Rio de Janeiro, 1992), the main concepts of which confirmed and developed by world community at the summit of heads of state in Johannesburg in 2002, reasonable settlement to solve ecological-economic contradiction should be effected in parity equity with the greatest industrial, ecological and economic effectiveness. In this connection the rational usage of natural resources has to be based on non-depleting usage of renewable resources, maximum possible reduction of consumption of nonrenewable resources and extended usage of secondary resources, maximum utilization, safe rendering harmless and waste disposal, development of appropriate state-of-art technologies for these purposes.

Based on these fundamental principles, in order to receive emulsions with various practical applications we've analyzed the possibility to reduce consumption of hydrocarbon raw materials and products of its processing by rational usage of secondary products with maximum waste utilization from oil refineries and agricultural product processing enterprises [1–3].

In particular, through modification of high-tonnage acid tars highly stable emulsions being inhibitors of corrosion of oil-and-gas fields equipment were received. Based on waste of production of detergent-dispersant addition agents for lubricants and acidic waters received from production of synthetic fatty acids, highly effective invert dispersion (additive "Disine") was created – a concentrate for numerous invert-emulsion systems for oil- and gas- producing industry [2, 3].

Low biodegradability of oil-base products and increased requirements to ecological safety of used compositions promoted search and development of new ecologically safe emulsions. Comprehensive analysis of condition and

evaluation of prospects to arrange their production certify necessity of complex approach to create modern technological compositions taking into account availability, cost and technological effectiveness. In our opinion, the most prospective way to resolve this task is usage of renewable agricultural resources and by-products of its processing [1, 2]. Among them high-tonnage highly-concentrated emulsions attract attention – in particular alkali soap discharges, sediment tank fuses and aqutation gels (hydrofuisis) which are generated by refinery of sunflower oil on oil-extracting process.

Currently soap discharges are totally used by soap industry for soap production, however fuisis and hydrofuisis still remain little-studied and are not used with proper application. Therefore the subject of this work was to study composition and properties of hydrofuisis in order to receive emulsions and emulsion-suspension systems with regulated stability and colloidal-chemical properties.

Experimental results

Fuisis used in this study is a composition of water emulsion (2,5–40 %) in vegetable oil (45–85 %) with a small quantity of substances insoluble in diethyl ether (particles of peelings, scraps of cell walls, etc. – 1,5–2,5 %) and is stabilized with phosphatides (10–45 %).

Hydrofuisis represent oil emulsion (10–30 %) in water (40–70 %) stabilized with phosphatides (20–45 %). Solid light grey residue prepared by vacuum drying reminds walnuts by taste and has a smell of sunflower oil. For analysis of their composition, water was separated from hydrofuisis with acetone extraction. A residue was separated, dried up and divided into fractions by dissolution in ethanol. Cephalin fraction was filtered (24 %) and ethanol solution was evaporated to yield lecithin (18 %).

In order to analyze interaction of phosphatides with solvents and determination of their molecular affinity to phases with different polarity, we have carried out systematic studies of solubility of primary mixture of phosphatides

and separated fractions in oils and hydrocarbons. As nonpolar solvents there were used pure hydrocarbons with various content of carbon atoms (octane, decane, hexadecane) and their technical mixtures (diesel fuel, gas condensate). It was found that with increase of molecular mass, viscosity and density of used hydrocarbons the intermolecular interaction between phosphatides and a solvent is also increased that results in rise of dispersion's viscosity in order: diesel fuel < hexadecane < decane < octane. Addition of polar solvents, for example, water, promotes transfer of hydrocarbon solutions of phosphatides into gel state due to transformation of spherical invert micelles to cylindrical ones and structuring of a whole system.

Having used received regularities of changes in properties of fusions and hydrofusions in various solvents, we've obtained direct and invert emulsions and emulsion-suspension systems with regulated properties and stability. Composition of prepared dispersions and results of systematic analyses of their colloidal-chemical properties is given in the table.

Emulsion-suspension systems were prepared by addition of solid bulking agent to the corresponding fine emulsions such as barium sulfate (BaSO_4) with a specific gravity $\rho = 4500 \text{ kg/m}^3$, calcium carbonate (CaCO_3) with $\rho = 2710 \text{ kg/m}^3$, gas-filled or solid glass microspheres. The latter are regular spheres of sodium-boron-silicate glass with $\rho = 2400 \text{ kg/m}^3$. Gas-filled microspheres are free flowing powders which formed from thin wall (0,5–2,0 microns) glass particles in the correct spherical shape with a diameter 10–180 μm and a specific gravity of 265–280 kg/m^3 .

Discussion

It was found that hydrofusions and their components – lecithin, cephalin – can be dissolved in many hydrocarbonic and organic solvents – heptane, octane, nonane, decane, chloroform, benzene, toluene, carbon tetrachloride, tetrahydrofuran, diethyl ether, petroleum ether, etc. They can be dissolved little bit less in tetradecane, hexadecane, gas condensate, diesel fuel. Unlike cephalin, lecithin can be dissolved well in diethyl ether and isopropyl alcohol. In methyl acetate, acetone and other ethers and ketones both compounds, like hydrofusions itself, can not be dissolved even at heating. In acid and alkali conditions a disintegration of phosphatides is observed with generation of dispersions of milky colour.

It is established that, unlike fats, phosphatides of vegetal oils have properties of hydrophilic colloids. In the presence of water they swell that is induced with hydrolysis of salt state group and transfer to a form where free hydroxyls are present.

In industrial conditions at processing of raw oil with water vapours at pressure of $2\text{--}3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ due to aequation of hydroxyls the pasty water-in-oil emulsions are formed. When they are diluted with water, due to reduction in concentration of phosphatides, structure of the system is changed and emulsions come to fluid condition forming opalescent blurred systems. Received emulsions at mild

temperatures (up to 60 °C) are stable in time. With increase of water content, as seen from sample 1–3, (see the table), viscosity of emulsions is reduced and density is increased.

The presence in molecules of bulky hydrophilic part generated by polar groups of phosphoric acid and nitrogen basis enables phospholipids to disperse in water whereas hydrophobic radicals from long aliphatic chains – residues of higher saturated and unsaturated acids – impart them an affinity to organic solvents. By tendency to hydration, individual groups of oil phospholipids are arranged in the following order: phosphatide acids < phosphatidyl ethanolamines < phosphatidyl cholines. High hydration level of phosphatidyl cholines is caused by simultaneous presence in molecule of acid and basic groups due to which in water they almost entirely come to ionic form to form zwitterions.

Unlike phosphatidyl ethanolamines and phosphatidyl inositols a higher hydration of lecithins is caused by absence in their molecules of intermolecular hydrogen bonds which prevents the water penetration to polar groups of phospholipids. Due to this fact, all analyzed phosphatides give colloidal solutions of certain level of dispersion both in hydrocarbons and water. This process proceeds through swelling of phosphatides with creation of lamellar anisotropic melt. At mechanical influence, for example, by ordinary shaking or mixing with mechanical mixers, dispersing of swelled mass in excess of solvent takes place with formation of closed lamellas named vesicles [4]. At higher concentrations multilamellar vesicles are easily formed with diameter of particle from 0,1 till 100 μm . Generated paste-like mass has pseudoisotropic texture with oil furrows.

In organic solvents phospholipids form spherical micelles but at specific concentration of surfactants and in low quantity of water they swell generating viscous gel state emulsions. With increase of concentration to 5–7 % molecules of phosphatides are lengthened and transformed into cylindrical units. An increase of viscosity after addition of water is proved to be stipulated by univariate growth and generation of huge rod-like micelles which interlace and form in volume three-dimensional grid similar by flow properties semidiluted solutions of polymers rather than swelled associates of molecules.

Addition into organic solutions of phospholipids of polar solvents (water, dimethyl formamide, glycol) promotes generation of jellous structures with high level of structuring in volume by hydrogen bonds. Phosphatides are bonded with water molecules by four hydrogen bonds. Binding of solvents by phosphatides in organic gels is proved by spectral studies. As for IR spectra, the most intensity has $\nu(\text{C}=\text{O})$ absorption band. After addition of solvents its maximum practically remains at 1715 cm^{-1} . Perceptible shift to absorption of $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ester groups is not observed. This fact witnesses for absence or not strong enough influence of polar solvents with carbonyl groups and glycerine residue of phospholipid molecules. Nevertheless, important shifts are observed for absorption zones of phosphate

Composition and properties emulsions on the basic phosphatides of vegetable oils

№№ Sam- ples	Aqueous fase, % vol.		Oil fase, % vol.			Phopha- tides, % vol.	Additives, % vol.		Emulsion`s type, consistency	Density, kg/m ³	Viscosity, Pa·c	Electrical- stability, V	Separation of hydrocarbon, % vol./day
	Solubi- lizat.	Addi- tion	Oil	Diesel fule	Conden- sate		Title	Amount					
1	50,00	–	22,00	–	–	28,00	–	–	o/w, paste	980	>4,0	–	0
2	27,50	45,00	12,10	–	–	15,40	–	–	o/w, low flowing	990	0,70	–	0
3	22,10	54,50	9,70	1,30	–	12,40	–	–	o/w, low flowing	980	0,45	–	0
4	35,00	28,30	15,20	2,00	–	19,50	–	–	o/w, moving system	970	1,50	–	0
5	47,90	–	21,10	4,20	–	26,80	–	–	w/o, paste	960	>4,0	–	0
6	46,10	–	20,30	7,80	–	25,80	–	–	w/o, paste	950	>4,0	–	0
7	38,60	–	17,00	22,80	–	21,60	–	–	w/o, paste	940	>4,0	–	0
8	35,30	–	15,50	29,40	–	19,80	–	–	w/o, moving system	930	0,52	>500	0
9	31,20	–	13,80	37,50	–	17,50	–	–	w/o, low flowing	920	0,26	>500	0
10	17,80	42,90	7,80	21,50	–	10,00	–	–	w/o, plastic system	950	3,10	220	0
11	20,70	53,90	9,30	4,50	–	11,60	–	–	w/o, paste	860	>4,0	–	0
12	16,20	64,70	7,20	2,90	–	9,00	–	–	w/o, paste	894	>4,0	–	0
13	11,40	75,60	5,00	1,10	–	6,90	–	–	w/o, paste	920	>4,0	–	0
14	36,00	–	47,00	–	–	17,00	–	–	w/o, low flowing	950	0,67	–	2
15	25,70	28,60	33,60	–	–	12,10	–	–	w/o, low flowing	966	0,72	–	0
16	18,50	47,80	24,75	–	–	8,95	–	–	w/o, low flowing	975	0,94	–	0
17	18,00	50,00	23,50	–	–	8,50	–	–	o/w, easy flowing	976	0,45	–	0
18	7,20	80,00	9,40	–	–	3,40	–	–	o/w, flowing	990	0,007	–	70 (water)
19	7,00	78,60	9,20	–	–	3,30	bentonit clay	1,90	o/w, flowing	980	0,009	–	0
20	17,80	26,95	7,80	–	36,95	10,00	emultal	0,5	w/o, moving system	900	2,20	>500	2
21	9,00	38,20	3,90	–	43,40	5,00	emultal	0,5	w/o, flowing	890	0,09	>500	4
22	5,50	50,00	2,42	–	37,58	3,00	emultal	1,5	w/o, moving system	910	1,28	150	2
23	9,80	37,45	4,30	42,95	–	5,50	–	–	w/o, moving system	925	0,055	330	3

Table continued

№№ Sam- ples	Aqueous fase, % vol.		Oil fase, % vol.			Phospha- tides, % vol.	Additives, % vol.		Emulsion`s type, consistency	Density, kg/m ³	Viscosity, Pa·c	Electrical- stability, V	Separation of hydrocarbon, % vol./day
	Solubi- lizat.	Addi- tion	Oil	Diesel fule	Conden- sate		Title	Amount					
24	31,70	9,40	13,90	27,20	–	17,80	–	–	w/o, plastic system	930	3,70	>500	0
25	17,00	30,00	8,00	–	35,00	10,00	–	–	w/o, plastic system	900	2,20	>500	4
26	13,60	45,00	6,00	–	27,70	7,70	–	–	w/o, plastic system	910	3,20	420	3
27	6,25	50,00	2,50	–	37,75	3,50	–	–	w/o, flowing	907	0,80	100	3
28	4,21	26,80	1,84	–	55,70	2,35	CaCO ₃	9,10	w/o, flowing	1020	0,05	220	10
29	3,85	25,00	1,70	–	51,00	2,15	CaCO ₃	16,30	w/o, moving system	1170	0,12	230	8
30	3,50	22,70	1,50	–	47,2	2,00	CaCO ₃	23,10	w/o, moving system	1280	0,25	240	7
31	5,00	25,50	6,60	–	51,42	2,38	BaSO ₄	9,10	w/o, flowing	1200	0,07	190	10
32	4,60	23,80	6,00	–	47,20	2,10	BaSO ₄	16,30	w/o, moving system	1450	0,36	200	7
33	4,20	21,60	5,50	–	43,60	2,00	BaSO ₄	23,10	w/o, moving system	1700	0,44	210	6
34	–	15,40 38% CaCl ₂	2,20	26,43	–	3,20	CaCO ₃ , Microsphere (ρ=2400kg/m ³)	14,02, 39,05	w/o, moving system	1740		>500	2
35	–	39,20 10% CaCl ₂	3,45	29,49	–	3,45	Microsphere (ρ=265kg/m ³)	24,41	w/o, moving system	770	0,24	190	5
36	–	18,50 10% CaCl ₂	4,80	20,70	–	6,20	Microsphere (ρ=280kg/m ³)	49,80	w/o, plastic system	610	1,36	235	0
37	–	25,98 H ₂ O	2,02	18,08	–	5,60	Microsphere (ρ=280kg/m ³)	48,32	w/o, moving system	530	0,69	330	4

group. Maximum ν (P=O) absorption band is shifted from 1265 to 1220 cm^{-1} . This shift $\Delta\nu$ is induced by generation of hydrogen bonds with formation of which the gel state structure is explained [5, 6]. Hydration of P=O groups and reduction of frequency orientation caused by it certify that phosphatide group is the most favourable place to connect water molecules. Namely due to that the latter has the biggest polarity and both donor (P-OH) and acceptor (P=O) centers which participate in generation of hydrogen bonding, the group is enable to form heteromolecular associates similarly to gel forming solvents. With increase of water concentration till certain critical parameter, when water acts as thickening agent, not only viscosity is increased, but also density of emulsions whereas system stability is slightly reduced.

Similar changes are observed when to add to direct emulsions small quantity pure hydrocarbon solvents (hexane, heptane, octane, nonane, decane), gas condensate, oil, diesel fuel and other oil products. Contrary to colloidal dissolution of water in organic gels [4], in hydrofusus stabilization of hydrocarbons is observed that is accompanied also by intensive increase of viscosity (samples 2–4) till transfer of the system to stagnant pasty condition (samples 5–7). Increase of concentration of diesel fuel till 4,2 % results in phases conversion with formation of inverse emulsions w/o (sample 5) which by properties are complete opposition to the previous ones. Samples of emulsions 5–9 indicate that diesel fuel reduces density of primary invert emulsions increasing plasticity of stagnant mass right up to its transformation to mobile system (sample 8) and further – to fluid low viscous invert emulsion (sample 9) with maximum electrical stability and high sediment stability. Additional introduction of water into mobile systems causes increase of their viscosity and transfer to paste state (samples 10–13). Electrical stability is deteriorated for the last three samples due to high content of water phase (more then 60 %). On the contrary, sediment stability of emulsions owing to high viscosity remains sufficient even at heating till 100 °C. Also our attention attracts the fact that after adding large quantity of water to emulsion w/o (till 87 %), despite small quantity of diesel fuel (1,1–4,5 %), the system remains inverse and stable (sample 13).

In the area of transitional ratios of water/hydrocarbon an increase of viscosity of systems occurs till certain critical content both water and hydrocarbons. Above this level stipulated by peculiarities of micelles structures, semisolid mass with maximum quantity of water hold by hydrophilic layers of vesicles “rolls” in surplus of water without phase inversion due to significant energy consumption on destruction of created structure. Interestingly that in transitional area when hydrocarbons are added, systems are also thickened into semisolid mass with further increasing plasticity of emulsions w/o (samples 5–7) and their transfer to fluid liquids (samples 8–9). These emulsions are stable in time owing to high association and structuring of phosphatide molecules in a volume.

Unlike hydrofusus of vegetal oils that are emulsions o/w, fusis are stable emulsions w/o. Containing phosphatides and high oil content are favourable for creation of inverse structures in which contained water is in colloidal dissolved state (sample 14). Added water is not solubilized now but emulsified with formation of stable emulsions as seen from table (samples 15–16). Whereas stability and viscosity of emulsions naturally increases with increase of water concentration that confirms convincing formation of inverse emulsions exactly. Probably, phosphatides form three-dimensional grid by hydrogen bonding. As consequence viscosity increases reaching maximum in the region of 64,3 % water content. Further water addition changes water-oil ratio to formation of hydrophilic systems that results in phases inversion and emulsions w/o change into o/w emulsions. The viscosity falls sharply what is observed in examples 17 and 18. Probably, when nature of dispersion environment is changed to polar solvent – water, internal hydrophobic core consolidates and highly hydrate shell is formed around functional hydrophilic groups of phosphatides which increases effective cut space of polar areas and promotes conversion of hexagonal anisotropic melt to lamellar one.

Unlike hydrofusus, which emulsions remain stable in all the range of ingredient ratios, irrespective of type of vegetal oils (samples 14–17), emulsion systems based on fusis at increased water content are already unstable. For example, when water content is higher then 87 % (sample 18), coagulation of phosphatides is observed that is water acts as flocculant. Consequently, determinative criteria of emulsions stability is both a concentration of active substance and a ratio of mutually not soluble phases – water and oil. Just optimal correlation ensures stability of right emulsions and presents the most important lever to control disperse system properties on basis of phosphatides of vegetal oils. When quantity of phosphatides is sufficient, consistence and viscosity of invert emulsions are easy to regulate at each stage of preparation keeping principle necessary condition: in case of increased viscosity the oil phase is added to the system in order to reach of necessary parameters, whereas for thickening of emulsions an additional quantity of water or water solution is introduced into.

It should be noted that majority of received emulsions is not only sedimentary stable within prolonged period of time but thermally stable in wide temperature interval. In particular, it is shown that a sample, which corresponds to content 19, remains homogenous at constant ageing in thermostat in range of temperatures of 20–95 °C during 3 days. Structuring and high stability of emulsions are confirmed by results of filtration studies.

Regulation of properties of obtained invert emulsions is possible also by introduction of known emulsifiers-stabilizers, solutions of mineral salts and weighting materials. Additional introduction of surfactants, for example emulgal, facilitates preparation, reduces duration of agitation, increases stability of invert emulsions at reduction of

concentration of phosphatides and considerably improves technological properties (samples 20–22) what considerably improves technical-economical and ecological indices of emulsion usage.

Properties of emulsions for samples 23–24 indicate that at equal volume ratio of water and hydrocarbon phases with increase of phosphatides concentration from 5,5 % till 17,8 %, consistence changes and viscosity increases with preservation of high sedimentary stability. By reducing phosphatides concentration from 10,0 % till 7,7 % and increasing concentration of water phase from 47 % to 59 % viscosity of emulsions as in previous cases (samples 9–10) is increased (samples 25–26). For sample 27 quite low values of viscosity and electrical stability are typical that is provided by low content of phosphatides. Consequently, necessary condition to improve properties of analyzed emulsions is increase of phosphatides concentration or additional introduction of co-detergents like emulgal (samples 20–22).

Studies of system's stability have shown that direct emulsions with concentration of fillers 10–30 % are stable only at o/w ratio equal to 0,1/0,9, concentration of phosphatides more then 4 % and temperature not exceeding 60 °C. Under other conditions, owing to insufficient volumetrical filling of systems and low adherence, adsorption-solvate layer on surface of drops of hydrocarbon and solid phases formed by phosphatides appears to be very weak and is destroyed partially generating suppositions to flocculation of internal phase and exfoliation of emulsions. The temperature intensifies this factor and renders assistance to accelerate exfoliation process. It is established also that prevention of exfoliation and rise of stability of w/o emulsions stabilized by phosphatides can be achieved by introduction of gel-forming agents, for example, bentonite clay (sample 19) or fine-dispersed fillers (calcium carbonate, barium sulfate) or attendant surface active fillers (oxyethylated alkylphenols – neonols AF₉-10 and AF₉-12), synthetic fatty acids with fractions C₁₂₋₁₄, mixtures of tars of vegetal fats and adiposis which are generated in the result of distillation of fat acids from soap stock of vegetal oils or adiposis, and mixtures of complex alkylol amides obtained by their interaction with ethanol amines. In these cases, viscosity and density of w/o emulsions increases in proportion to concentration of added water.

W/o Emulsions are very stable without additional stabilizers due to interaction of primary monolayer of radially oriented bulky hydrophilic groups of phospholipids with surface of drops of internal water phase intensifies interaction of unsaturated hydrocarbon chains of oleic, linolenic and other polyene acids, and together with hydrocarbon radicals of saturated fatty acids provides not only affinity of micelle structures with hydrocarbon environment but secures also long-distance component of systems order and its effective structuring. No doubts, this is assisted to generate multilayer vesicles which divide water drops and particles of solid phase and prevent their coalescence. This confirms convincingly changing of type of emulsions from

direct emulsion to invert one owing to intensive mixing of dispersions and insignificant increase of concentration of hydrocarbon phase (samples 5, 11–13).

Based on broad physical-chemical studies of hydrofuzis by synergetic intensification of practically important properties with active additives of highly dispersed fillers, we've received a number of invert emulsion–suspension systems with regulated stability, surface active and rheological properties in broad range of density – from 530 till 1740 kg/m³.

In order to reduce density of emulsion–suspension systems the filled with gas microspheres with high mechanical solidity and density of 265–280 kg/m³ were added to them. Microspheres are slightly moistened with water and organic solvents therefore their introduction into system should be realized by special technology keeping with certain correlation of water and hydrocarbon phases with sufficient quantity of emulsifier. In the systems with a high content of aqueous phase (correlation water/hydrocarbon = 70,0/30,0), despite large concentration of phosphatides (> 17 %), owing to high viscosity it's possible to introduce not more than 20 % of microspheres. On the contrary, by increase of content of hydrocarbon phase till 25 % with considerably lower concentration of phosphatides (3,5–6,2 %) we've received fluid emulsion in which it is possible to introduce up to 50 % of microspheres (samples 28–30). With further increase of microspheres concentration the systems again lose mobility and become paste state. Presumably, despite large difference in specific gravity of dispersion system and filler due to forming of three-dimensional cellular system by phosphatides mentioned above, emulsion–suspension systems remain highly structured and easily prevent microspheres from separation.

Density increase is easily achieved by addition to emulsions of typical weighting materials – CaCO₃ (samples 31–33) and BaSO₄ (samples 34–36), and also solid glass microsphere (sample 37). Whereas their introduction doesn't deteriorate properties of systems but renders emulsions structuring and reduction of filtration. Increase of quantity of solid phase results in increase of both density and viscosity even when concentration of phosphatides is not high.

Summing up complex research results on structure and properties of compositions on the basis of vegetable phosphatides it can be argued that due to an unusual structural organization, low interfacial tension, high solubilized ability to both polar and non-polar solvents, it was succeeded to develop ways of structure regulation of disperse systems. On this basis created reagent for inverse emulsions [7], which is used in the development of a number of practically important dispersed compositions [8]. We propose stable emulsion–suspension systems for the completion of the construction and repair of wells in conditions of abnormal formation pressures [9, 10]. Further research of the regularities of self-organization of the phosphatides in environment of different polarity and development of ideas about changing the nature of wetting breed of bottomhole zone were

allowed to develop effective structures for tapping of productive formations, prevention of watering [11], decolmation and improve the efficiency of oil, gas and gas-condensate wells [12].

Conclusions

1. Phosphatides of vegetal oils are characterized by increased solubilization, surface activity and related to them strongly pronounced emulsifying and stabilizing properties. Viscosity and stability of their emulsions increase with increase of phosphatides concentration.

2. In dispersion systems based on phosphatides of vegetal oils water plays role of builder and stabilizer. Increase of quantity of added water increases viscosity and stability of invert emulsions.

3. When quantity of phosphatides is sufficient, consistence and rheological properties of emulsions are easily to regulate at every stage of preparation by adding water or hydrocarbons. Viscosity of emulsions changes from fluid, easy mobile with regulated stability to semisolid paste state systems by change of water/hydrocarbon phases ratio.

4. Owing to insignificant volume filling of hydrophilic systems and low adhesion of surface active substances, the adsorption-solvate layer formed by phosphatides and water on surface of drops of oil phase is destroyed. The presence of small quantity of hydrocarbon solvent phases is lead to inversion with generation of stable w/o emulsions stabilized by mixed monolayer of emulsifier. The acyl residues of emulsifier are provided for connection of micelle structures with hydrocarbon environment and increased structural-mechanic properties of generated dispersion systems.

5. Emultal addition as co-detergent facilitates preparation, reduces time of mixing and increases stability of invert emulsions when concentration of phosphatides is reduced what improves technical-economic and ecological characteristics of usage of emulsions.

6. Introduction to emulsions of known weighting agents – CaCO_3 , BaSO_4 , glass microspheres – allows to increase their density up to 1740 kg/m^3 providing whereas high stability of systems. Filling of emulsions stabilized by phosphatides with gas microspheres reduces their density till 510 kg/m^3 whereas systems remain stable within long period of time.

7. Owing to possibility to regulate colloidal-chemical

properties and stability in wide range of water/oil phases ratio, concentrations of vegetable phosphatides and co-detergents, active additions of mineral salts, fillers and clays, invert emulsions can be widely applied in gas-and-oil production industry as technological liquids for tapping of productive formations, prevention of watering, completion of construction and thorough repairs of wells.

1. Pop G.S., Bilenka V.I., Kucherovskiy V.M., *Third World Congress on Emulsion*, 24–27 Okt. 2002, Lyon – France, 1–A 206, P.97.

2. Pop G.S., Bodachivska L.Y., Vecherik R.L., *Co-laboration to solve the problem of waste*. Abs. of Intenational Conf., 5–6 Oct. 2004, Kharkov, 2004, 147–150.

3. Pop G.S., *First World Congress on Emulsion Proceedings*, 19–22 Oct., Paris-France, 1993, 3, 4-20.233.0-06.

4. Shipunov J.A., *Progress in chemistry*, 1997, 66 (4), 328–353.

5. Bellamy L., *Novie Dannie po IK-apektram slognih molekul*, Moscow, Mir, 1971.

6. Shipunov J.A., Shumilina E.V., *Kolloidni Zhurn*, 1996, 58 (1), 123–132.

7. Pop G.S., Bodachivska L.Y., Bilenka V.I., Kucherovskiy V.M., *Pat. 52980A UA*, Publ. 15.01.2003.

8. Pop G.S., Bilenka V.I., *Ecotechnologies and resource saving*, 2002, 5, 38–42.

9. Pop G.S., Bilenka V.I., Kucherovskiy V.M. *Mat. of Sc. Conf. Raising efficiency of using surfactants in the oil-and-gas production*, Iv.-Franlivsk, 2000, 30–33.

10. Pop G.S., Bodachivska L.Y., Bilenka V.I. *Pat. 52981 UA*, Publ. 15.01.2003.

11. Pop G.S., Bodachivska L.Y., Chabo M.Dj. *Pat. №86719 UA*, Publ. 12.05.2009.

12. Pop G.S., Bodachivska L.Y., Vecherik R.L., *Chem. Prom. of Ukraine*, 2008, (3), 39–42.

Was received to the editorial office 07.11.2013.

Дисперсні системи на основі рослинних фосфатидів

Г.С. Поп, Ю.С. Бодачівський, В.І. Біленька

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1, факс: (044) 573-25-52*

В роботі досліджені альтернативні джерела рослинного походження, зокрема фузи і гідрофузи від очистки соняшникової та ріпакової олій. На основі фізико-хімічних досліджень та синергетичного підсилення їх практично-важливих властивостей активними добавками показана можливість отримання емульсій та емульсійно-суспензійних систем з незвичайною мицелярною структурою, регульованими стабільністю, поверхнево-активними і реологічними властивостями в широкому діапазоні густини. Продемонстрована можливість використання розроблених дисперсних систем для підвищення ефективності розкриття продуктивних пластів, попередження обводнення привибійної зони, завершення будівництва та ремонту свердловин в умовах аномальних пластових тисків.

Дисперсные системы на основе растительных фосфатидов

Г.С. Поп, Ю.С. Бодачевский, В.И. Беленькая

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 253094, Киев, ул. Мурманская, 1, Факс: (044) 573-25-52*

В работе исследованы альтернативные источники растительного происхождения, в частности фузы и гидрофузы от очистки подсолнечного и рапсового масла. На основе физико-химических исследований и синергетического усиления их практически-важных свойств активными добавками показана возможность получения эмульсий и эмульсионно-суспензионных систем с необычной мицелярной структурой, регулируемой стабильностью, поверхностно-активными и реологическими свойствами в широком диапазоне плотностей. Продемонстрирована возможность использования разработанных дисперсных систем для повышения эффективности раскрытия продуктивных пластов, предупреждения обводнения призабойной зоны, завершения строительства и ремонта скважин в условиях аномальных пластовых давлений.

Антикорозійне покриття сталевих труб на основі вторинного поліетилентерефталату

В.П. Коношенко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел.: (044) 559-98-90

Розглянуто питання переробки вторинного поліетилентерефталату (ПЕТФ) в антикорозійне покриття для захисту сталевих трубопроводів від корозії. В якості стабілізаторів гідролітичної деструкції ПЕТФ застосовано ароматичні карбодііміди. Покриття наносили на заґрунтовану трубу методом екструзії із розтопу. Проведено випробування властивостей покриття в лабораторних та заводських умовах. Установлено, що за основними захисними та експлуатаційними властивостями покриття на основі ПЕТФ повністю відповідає вимогам технічної документації на захисні покриття трубопроводів.

Технологія механічної переробки вторинного поліетилентерефталату (ПЕТФ) у вигляді полігонної пляшки залежно від виробника й наявного устаткування [1–3] може дещо відрізнятися, але обов'язково включає стадії видалення механічних включень, подрібнення сухим або вологим способом, холодну мийку, центрифугування, гарячу мийку, сушіння. На виході отримують ПЕТФ-пластівці (флейки) розміром 10–14 мм, які можна використовувати самостійно як цільовий продукт або переробляти на агломерат, гранулят чи композит. Однією з найбільш енергоємних стадій технологічного процесу є стадія виготовлення ПЕТФ-флейок. Для його реалізації потрібна технологічна лінія з великою кількістю устаткування (подрібнювачі, мийні машини, сепаратори, відстійники, транспортери) за значних енергетичних затрат. Водночас собівартість композиційного матеріалу на основі ПЕТФ у декілька разів перевищує вартість ПЕТФ-флейок і вартість первинного ПЕТФ [4]. Незважаючи на це, більшість вітчизняних виробників обмежується лише першою стадією – виготовленням ПЕТФ-флейок. Причиною такого стану речей є технологічні складнощі пов'язані з процесом гідролітичної деструкції полімеру, яка прискорюється за наявності вологи та каталізаторів кислотного й основного характеру [5].

При переробці ПЕТФ в екструдері утворюється низка твердих, рідких і газоподібних продуктів (схема 1).

Це в основному терефталева кислота та її етиленпохідні, гідроперекиси, фрагменти полімеру, а також ряд газоподібних продуктів, серед яких основним є ацетальдегід. Нові кислотні кінцеві групи, що утворюються в процесі деструкції, прискорюють процес гідролізу полімеру, і далі реакція йде авто каталітично та малоконтрольовано.

З метою запобігання деструкції ПЕТФ у процесі переробки й поліпшення його фізико-механічних властивостей ведуться роботи з реакційної модифікації вторинного ПЕТФ [6–8], що полягають у хімічній взаємодії кінцевих функціональних груп поліестеру (–ОН, –COOH) з реакційноздатними добавками або подовжувачами ланцюга в розтопленому стані. В результаті реакцій біфункціональних сполук, таких, як діізоціанати, діангідріди, діепоксиди, дигідроксазоліни, із функціональними групами ПЕТФ, молекулярна маса останнього збільшується. Однак практика показує, що біфункціональні сполуки переважно ведуть до утворення небажаних побічних продуктів, що обмежує застосування цих сполук [9]. Крім того, реакційна модифікація ПЕТФ у розтопі дещо гальмує процес термічної деструкції, не перешкоджаючи значно інтенсивнішому процесу гідролітичної деструкції.

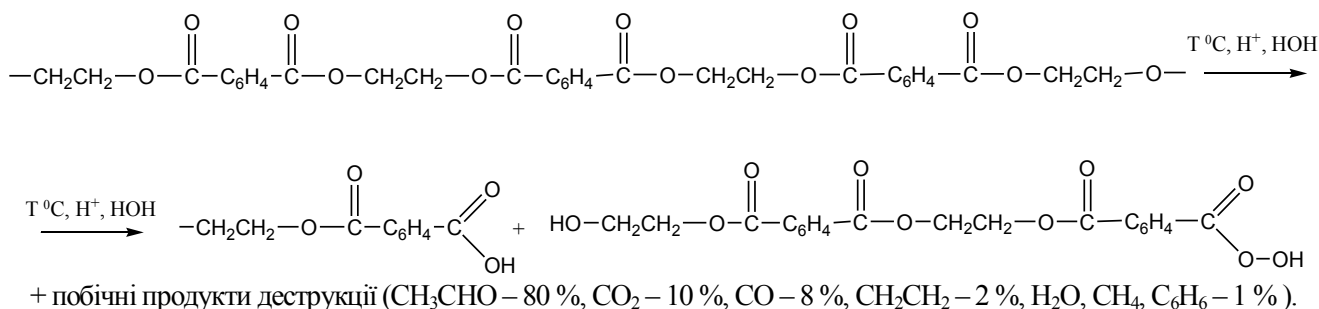


Схема 1.

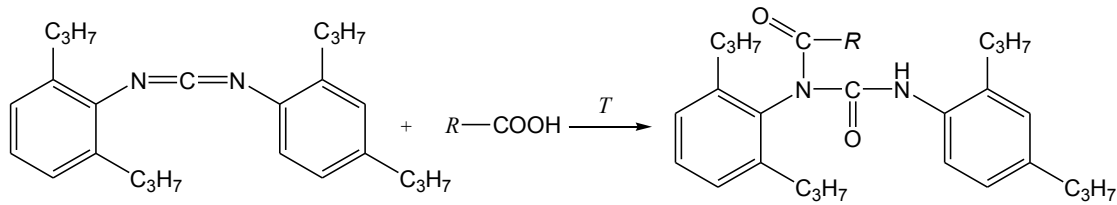
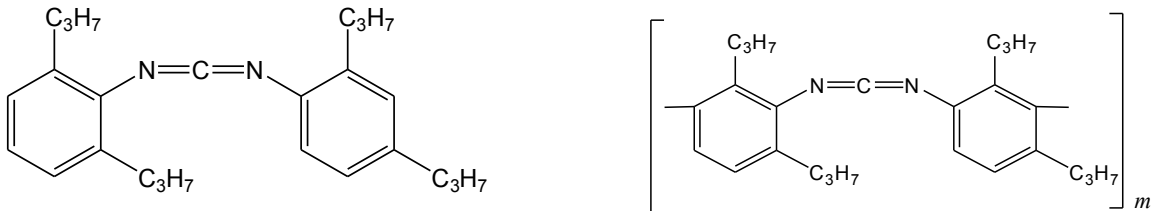


Схема 2.



N,N' -2,6,2',6'-тетраізопропілдіфенілкарбодіімід

$m = 10-50$.

Схема 3.

Для вирішення проблеми гідролізу ПЕТФ ми застосували в ролі стабілізаторів гідролітичної деструкції відомі з зарубіжного досвіду ароматичні карбодііміді, механізм дії яких ілюструє схема 2.

Як видно з рівняння реакції, карбодііміді, вступаючи в реакцію з карбоксильними групами – продуктами гідролізу ПЕТФ, утворюють нерозчинні сечовини і, тим самим, гальмують подальший гідроліз. У промисловості їх застосовують у вигляді моно- або полікарбодіімідів (схема 3).

Поліестери й карбодііміді нездатні зберігати властивості протягом тривалого часу за високої температури, тому бажано, щоб тривалість як контакту, так і взаємодії карбодіімідних добавок із розтопами поліестерів були якомога коротшими. Найприйнятнішим вважають тривалість взаємодії розтопу поліестеру з карбодіімідом 3 хв. Стабілізована еластомерна композиція високостійка до термоокиснення, гідролізу і світла. Крім того, підвищуються міцність композиції на розрив, відносне видовження, інші фізико-механічні показники. Внаслідок цього з композиції виготовляють гідравлічні трубки, бампери, інші формовані вироби. Водночас слід зазначити, що за високого вмісту моно- і полікарбодіімідів погіршується екологічна ситуація, тому їх застосування в технології переробки ПЕТФ має бути оптимально необхідним і контрольованим. Фірми-виробники постачають на ринок готові 30%-ві концентрати карбодіімідів у поліестері, що істотно спрощує технологію переробки ПЕТФ [10].

Склад композиції обирали з урахуванням внеску окремих компонентів у забезпечення необхідних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей покриття. Крім того, брали до уваги технологічність виготовлення та застосування композиції, стабільність властивостей у процесі довготривалої експлуатації.

Щоб визначити оптимальний склад покриття, ми виготовили низку поліестерних композицій із різним

співвідношенням інгредієнтів, які були випробувані в лабораторних умовах (табл. 1). Крім ПЕТФ і карбодіімідів до складу композиції вводили співполімер етилену, пластифікатор і наповнювач.

Сировиною для виготовлення поліестерної композиції слугували подрібнені відходи (флейки) пластикового посуду з ПЕТФ або флейки за ТУ 24-1-216250046-001-2003 з індексом текучості розплаву 7–9 г/10 хв і вологістю не більше 0,02 %.

Застосований у складі композиції стабілізатор – ароматичний полікарбодіімід Stabaxol P виробництва фірми “Rhein Chemie” (Німеччина).

Пластифікаторами були діметилфталат, діетилфталат, дибутилфталат або їх суміші у різних співвідношеннях.

Наповнювачем і підсилювачем фізико-механічних властивостей покриття в складі композиції слугував базальт у вигляді базальтових ниток завдовжки 0,5–2,5 мм, одержаних подрібненням джгута базальтового технічного ЖБТН 0-330 (ТУ У 00292729.001-96).

В ролі термопластичного адгезиву застосовано го-

Таблиця 1. Склад поліестерної композиції для виготовлення покриття

Інгредієнт	Масова частка, %	Кількість на 1 т продукції, кг
Поліетилентерефталат (гранулят або флейки)	85,0	850
Термопластичний адгезив	4,5	45
Пластифікатор	5,0	50
Стабілізатор	1,5	15
Технологічна добавка	0,5	5
Наповнювач	3,5	35
Усього:	100,0	1000,0

Таблиця 2. Адгезійні властивості антикорозійного покриття на основі поліетиленетерфталату

Час, доба	Температура, °С	Адгезійна міцність до сталі, Н/мм (кГ/см)		Адгезійна міцність до поліетилену, Н/мм (кГ/см)	
		На зразках	На трубі	На зразках	На трубі
1	20	3,2	2,9	2,4	2,5
3	20	4,1	3,7	3,5	3,6
3	40	2,3			
3	60	1,3			
5	20	5,6	5,5	3,8	3,7
5	40	2,8			
5	60	1,9		1,7	

тові ринкові композиції на основі співполімеру етилену з метакриловою кислотою або графт-прищеплені співполімери поліетилену з малеїновим ангідридом – Lukalen G3710E (“LyondellBasell”, Німеччина), Amplify GR 320 (“DOW Plastics”, Бельгія).

Особливо важливим для запобігання деструкції є рівномірний розподіл карбодіімідів по всій масі розплаву поліестеру. Фірма-виробник рекомендує застосування полікарбодіімиду як агента гідролітичної стабільності поліестерів з масовою часткою 0,5–2,5 % [10]. За такої низької концентрації полікарбодіімиду в складі поліестерної композиції неможливо виготовити покриття однорідного складу. Тому для дослідних партій покриття спочатку отримували 20%-й концентрат монокарбодіімиду в поліестері. Розроблений композиційний матеріал, технологічність його виготовлення та властивості захисного покриття на його основі оцінено в лабораторних і заводських умовах на дослідних партіях.

Дослідні партії захисного антикорозійного покриття виготовляли за такою схемою. В змішувач закритого типу, обладнаний системою термостатування й перемішування, завантажували інгредієнти, згідно з рецептом, і перемішували протягом 10 хв для рівномірного розподілу суміші. Отриману масу подавали у за-

вантажувальний бункер черв'ячного екструдера типу ЧП 45 х 45. З екструдера розтоп через термостатовану плоскощільну фільтру витискувався на заґрунтовану трубу діаметром 230 мм, яка знаходилась у поступально-обертвовому русі. Зверху розтоп прикочувався притисним роликком, який формував покриття завтовшки 2,3–2,5 мм. Через 5–10 с розтоп тверднув, а трубу клали на стелаж для повітряного охолодження. Температура розтопу на виході з екструдера становила 205–210 °С. Ізоляцію проводили в цеху при 20 ± 3 °С. Заізольовані труби залишали в цеху для контрольних замірів властивостей ізоляційного матеріалу. Контрольні заміри адгезійних властивостей покриття, які проводили через 1, 3 та 5 діб після нанесення покриття, наведено в табл. 2.

Для нанесення покриття з розтопу використовували антикорозійну ґрунтовку ПТ-07 за ТУ У 24.6-03563790-112-2007. Покриття випробовували за методиками, згідно з ДСТУ 4219-2003. Адгезійна міцність поліестерного покриття до сталі по ґрунтовці на трубі через 3 доби за 20 °С становила не менше як 3,7 Н/мм, через 5 діб – не менше ніж 5,5 Н/мм, адгезійна міцність до поліетилену – відповідно 3,5 і 3,8 Н/мм (див. табл. 2). Адгезійна міцність розробленого покриття до сталі й поліетилену через 5 діб на лабораторних зразках при 60 °С

Таблиця 3. Фізико-механічні властивості покриття на основі поліестерної композиції та сучасних покриттів трасового й базового нанесення

Назва показника, розмірність	Результати випробувань					Нормоване значення, метод випробування
	Поліестерна композиція	Заводське поліетиленове покриття	Протегол УР-32-55 (ФРН)	Амберкоут 2000 (Канада)	Фрусіс 1000 А (Японія)	
Товщина, мм	2,5–2,8	2,0–3,0	1,5	1,3	2,3–2,8	2,0–3,0 ГОСТ 9.602-89
Міцність на удар, 20 °С, Дж/мм, не менше	12,8	10,0	14,0	10,0	21,0	10,0 ДСТУ 4219-2003
Міцність на розрив, 20 °С, МПа	47,5	12,0	Не контр.	Не контр.	Не контр.	15,0 ДСТУ 4219-2003
Відносне подовження при розриві, %	25,0	200 (для поліетилену)	Не контр.	Не контр.	Не контр.	20,0 ДСТУ 4219-2003
Суцільність, кВ/мм	7,8	10,0	10,0	7,4	8,0	5,0 ДСТУ 4219-2003

становила не менш як 1,7–1,9 Н/мм, що відповідає вимогам ДСТУ 4219-2003, галузевим вимогам ВСН 008 і ГОСТ Р 51164.

Розроблений матеріал випробуваний за показниками, передбаченими відповідною документацією на антикорозійні покриття трубопроводів. Фізико-механічні характеристики розробленого покриття, показники заводського поліетиленового покриття, поліуретанових і поліепоксидних покриттів провідних зарубіжних фірм та вимоги ДСТУ 4219 наведено в табл. 3.

Як видно з даних табл. 3, за ударною міцністю та діелектричними властивостями розроблене покриття не поступається показникам зарубіжних фірм. За міцністю на розрив покриття на основі ПЕТФ переважає покриття на основі екструдованого поліетилену, хоча поступається йому за показником відносного видовження при розриві.

Таким чином, розроблене антикорозійне покриття на основі вторинного ПЕТФ може бути перспективним для застосування в комплекті з антикорозійною ґрунтовою ПГ-07 при ізоляції підземних трубопроводів і резервуарів.

Використання вторинного ПЕТФ дасть змогу не лише зменшити забруднення довкілля, а й розширити

сировинну базу композиційних полімерних матеріалів без значних капіталовкладень та інвестицій.

1. Крючков А. Описание принципиальной схемы комплектной линии по первичной переработке ПЭТ-тары фирмы "Retech", отработанной на ЗАО НПП "Полипластик", 2005, документ № 2071/2072.
2. Fraisse F., Verney A., *Polymer degradation and stability*, 2005, **90** (2), 250–255.
3. Awaja F., Pawel D., *Eur. Polym. J.*, 2007, **41** (7), 1453–1477.
4. Бедансков А.Ю., Борисов В.А. Микикаев А.К., *Пласт. массы*, 2007, (4), 49–52.
5. *Энциклопедия полимеров*, Москва, 1977.
6. Biklaris D.K., Rarayannidis G.P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1996, **34**, 1337.
7. Сова Н.В., Савченко Б.М., Пахаренко В.О., *Хім. пром-сть. України*, 2008, (2), 40–44.
8. Сова Н.В., Савченко Б.М., Пахаренко В.О., *Там само*, 2008, (4), 44–47.
9. Kumar A., Gupta S.K., *Polymer.*, 1997, **24**, 449.
10. *Проспект фірми "Rhein Chemie"*, Маннхейм, Німеччина, 2012.

Надійшла до редакції 05.02.2013 р.

Антикоррозионное покрытие стальных труб на основе вторичного полиэтилентерефталата

В.П. Конюшенко

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 559-98-90*

Изучены вопросы переработки вторичного полиэтилентерефталата (ПЕТФ) в антикоррозионное покрытие для защиты стальных трубопроводов от коррозии. В качестве стабилизаторов гидролитической деструкции ПЭТФ применены ароматические карбодиимиды. Покрытие наносили на загрязненную поверхность трубы методом экструзии из расплава. Свойства покрытия испытаны в лабораторных и в заводских условиях. Установлено, что по основным защитным и эксплуатационным свойствам покрытие на основе ПЭТФ полностью соответствует требованиям технической документации на защитные покрытия трубопроводов.

Anticorrosion coating of steel tubes based on recycled polyethyleneterephthalate

V.P. Konyushenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-98-90*

The problems in the processing of recycled polyethyleneterephthalate (PET) anticorrosion coating to protect steel pipes from corrosion. As stabilizers hydrolytic degradation of PET used aromatic carbodiimides. Coating was applied to the primed surface of the pipe extrusion from the melt. The tests of the properties of the coating in the laboratory and in the factory. Found, that the main safety and operational performance on basis of PET is fully compliant with the technical documentation for the protective coatings of pipelines.

Электрокаталитическое моделирование самоорганизации серосодержащих аминокислот

И.Е. Миронюк, О.С. Кругляк, Г.С. Шаповал

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Методом спектроскопии импеданса на медном катоде установлена зависимость энергий адсорбции и латеральных взаимодействий тиолсодержащих аминокислот (АК) цистеина и ацетилцистеина от потенциала электрода, что свидетельствует о возможности электрокаталитического моделирования и регулирования предорганизации молекул АК и соответствующих супрамолекулярных взаимодействий при формировании ими самоорганизованных структур.

Самоорганизация аминокислот (АК) в биосистемах играет существенную роль в изменениях конформации белковых макромолекул [1–3], в процессах транспорта и детоксикации ядов [4, 5] в организме.

В этой связи большое значение приобретает информация о влиянии самоорганизации на супрамолекулярные взаимодействия АК, которые, с нашей точки зрения, могут быть смоделированы *in vitro* с помощью адсорбции в физиологической среде на поверхности отрицательно заряженного биометалла. Такое электрокаталитическое моделирование особенно перспективно в связи с тем, что АК как самостоятельно, так и в составе ферментов, участвуют в процессах переноса электронов на поверхности клеточных мембран, заряд которых регулирует активность ряда ферментов [6].

Наиболее часто в литературе описывают исследование этого направления, посвященные адсорбции на поверхности золота АК, содержащих сульфгидрильную группу [7–10], образованию с их участием на поверхности металлов монослоев и самоорганизованных структур разного назначения, в том числе селективному распознаванию ионов металлов, созданию сенсоров на различные органические биомолекулы [7], изучению единичных актов взаимодействия АК с нуклеиновыми кислотами [8], разработке новых энантиоактивных катализаторов [1–3].

С нашей точки зрения, для исследования формирования самоорганизованных структур и супрамолекулярных взаимодействий функциональных групп АК, не являющихся якорными при адсорбции на поверхности данного металла, весьма информативными являются электрохимические методы, которые дают возможность изменять величину отрицательного потенциала электрода. Мы считаем, что адсорбция АК на поверхности электрода может служить адекватной моделью предорганизации при образовании самоорганизованных структур, на базе которой можно получить достаточно достоверную информацию о супрамолекулярных взаимодействиях молекул АК, адсорбированных на поверхности используемого металла.

Исследования электрохимического поведения тиолсодержащих АК на медном электроде проводили в основном в области анодных потенциалов, где специфическое взаимодействие групп –SH с Cu ведет к ускорению анодного растворения меди [11]. Не исключено, что при катодных потенциалах на поверхности медного электрода тиольные группы должны играть значительную роль в процессе адсорбции, что с учетом наличия способных к латеральным взаимодействиям карбоксильных и аминогрупп может привести к образованию самоорганизованных структур. Для проверки этого предположения мы сравнили параметры адсорбции тиолсодержащих цистеина и ацетилцистеина с их лишенным –SH-группы аналогом – α -аланином.

С учетом изложенного, целью настоящей работы явилось исследование процесса самоорганизации и супрамолекулярных взаимодействий цистеина и ацетилцистеина при электрокаталитическом воздействии на них поверхности медного катода.

В качестве метода исследования избрана спектроскопия электрохимического импеданса, что, с одной стороны, позволило выделить ответственную за адсорбцию якорную группу, определить энергию взаимодействия АК с электродом, с другой – проследить за межмолекулярными взаимодействиями остальных функциональных групп АК.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования – L-цистеин, N-ацетилцистеин, α -аланин производства Fluka – использовали без дополнительной очистки. Фоновый электролит – 0,1 М NaCl – готовили из дважды перекристаллизованного хлорида натрия (хч) в бидистиллированной воде. Растворы исследуемых веществ в 0,1 М водном NaCl готовили непосредственно перед измерениями.

Адсорбцию соединений на медном катоде изучали с помощью универсальной системы ACM Instruments Auto по трехэлектродной схеме [12]. Рабочим электродом служил медный торцевой электрод ($d = 3,0$ мм), вспомогательным – платиновая пластина ($25,0 \times 15,0$ мм), потенциал задавали относительно насыщенного

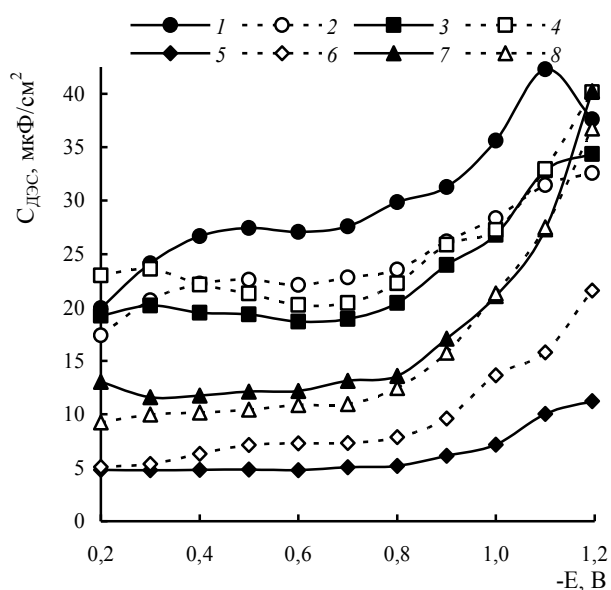


Рис. 1. Дифференциальная емкость двойного электрического слоя медного электрода в присутствии $0,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л цистеина (1, 2), ацетилцистеина (3, 4) и α -аланина (5, 6) и в фоновом растворе 0,1 М NaCl (7, 8) без доступа кислорода (1, 3, 5, 7) и в присутствии кислорода (2, 4, 6, 8)

хлорсеребряного электрода сравнения. Измерения проводили в присутствии и в отсутствие кислорода, для удаления которого раствор продували аргоном в течение 60 мин. Степень заполнения электрода θ рассчитывали по классической модели параллельных конденсаторов.

Результаты исследования и их обсуждение

Чтобы судить о природе якорной группы при адсорбции тиолсодержащих АК, были проанализированы кривые зависимости дифференциальной емкости ($C_{дэс}$) двойного электрического слоя (ДЭС) от потенциала (E) медного катода.

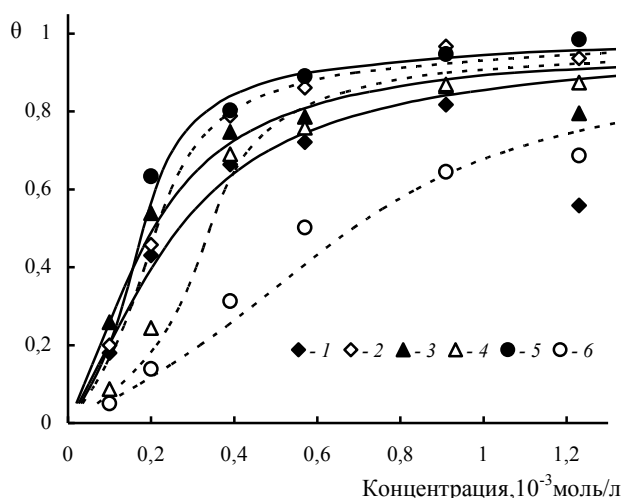


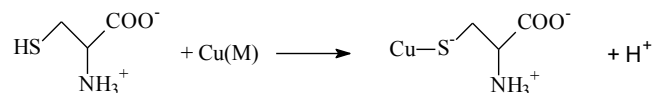
Рис. 2. Изотермы адсорбции цистеина на медном электроде при потенциалах -0,2 В (1, 2), -0,6 В (3, 4) и -1,1 В (5, 6) без доступа кислорода (1, 3, 5) и в его присутствии (2, 4, 6). Точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация по уравнению Фрумкина

Так, при добавлении цистеина в фоновый раствор в интервале $E = 0 - -1,1$ В емкость ДЭС повышалась симбатно концентрации этой АК. Аналогичный эффект наблюдали для ацетилцистеина, тогда как α -аланин, не содержащий сульфгидрильной группы, закономерно снижает емкость ДЭС (рис. 1).

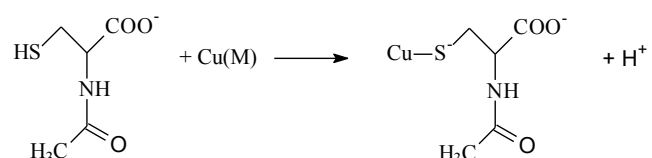
Это дает основание полагать, что при адсорбции как цистеина, так и ацетилцистеина, якорной группой является сульфгидрильная, во взаимодействии которой с поверхностью медного катода определенную и, очевидно, существенную роль играет специфическая адсорбция, что подтвердили специально проведенные Шаповал Г.С. и Кругляк О.С. эксперименты [13].

Эффект повышения емкости ДЭС, очевидно, обусловлен депротонированием сульфгидрильной группы ($R-SH \rightarrow R-S^- + H^+$) и специфической адсорбцией как цистеина, так и ацетилцистеина в виде анионов, что приводит к увеличению плотности отрицательного заряда поверхности электрода. Аналогичное повышение емкости ДЭС от 15 до 30 мкФ/см² наблюдали G. Nager, A.G. Brolo [9] при депротонировании сульфгидрильной группы и адсорбции цистеина на поверхности золотого электрода.

Специфическую адсорбцию цистеина на меди в кислой среде при использованных нами концентрациях этой АК можно представить следующей схемой:



Аналогично осуществляется специфическая адсорбция на медном катоде ацетилцистеина при pH меньше 5:



Для этих АК рассчитаны изотермы адсорбции, которые характеризуются насыщением адсорбционного слоя при концентрациях $0,6-1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 2, 3). Судя по изотермам, степени заполнения для цистеина и ацетилцистеина значительно превышают θ для α -аланина (рис. 4) достигая 0,8 и выше. В то же время θ по-разному зависит от потенциала электрода. Так, для цистеина максимальная степень заполнения при -0,2 В составляет 0,63 при $C = 0,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, при более отрицательных потенциалах -0,95 (рис. 2).

Возрастание адсорбции цистеина с ростом потенциала вероятно связано с наличием у него положительно заряженной аминогруппы. При концентрациях цистеина $C > 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается уменьшение θ , что, очевидно, связано с переориентацией молекул на поверхности катода и возможной их десорбцией.

Для ацетилцистеина максимальные степени заполнения наблюдаются вблизи $E = -0,2$ В и закономерно

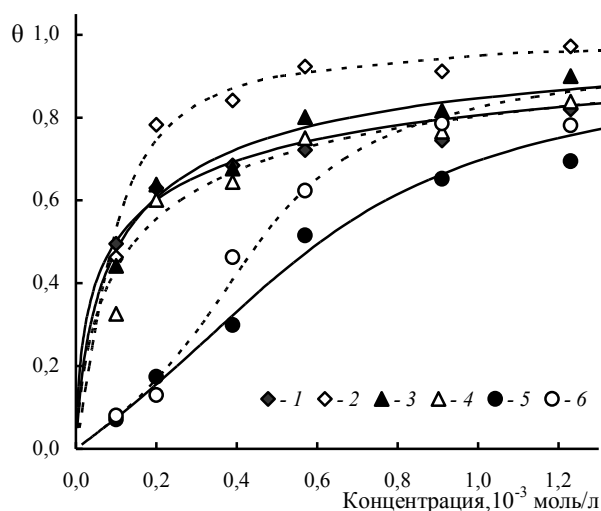


Рис. 3. Изотерма адсорбции ацетилцистеина на медном электроде при потенциалах $-0,2$ В (1, 2), $-0,6$ В (3, 4) и $-1,1$ В (5, 6) без доступа кислорода (1, 3, 5) и в присутствии кислорода (2, 4, 6). Точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация по уравнению Фрумкина

снижаются до 0,6 при E ниже $-0,99$ В. Насыщение поверхности ацетилцистеином достигается при его концентрации $0,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л, причем с ее увеличением величина $\theta = 0,8$ остается практически постоянной при всех исследованных концентрациях (рис. 3).

Эти эффекты легко проследить на кривых зависимости емкости ДЭС медного катода от концентрации цистеина и ацетилцистеина при различных потенциалах (рис. 5).

В случае адсорбции α -аланина наблюдается более медленное по сравнению с цистеином и ацетилцистеином возрастание степени заполнения с концентрацией, а насыщение достигается при вдвое более высокой $C = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что является дополнительным свиде-

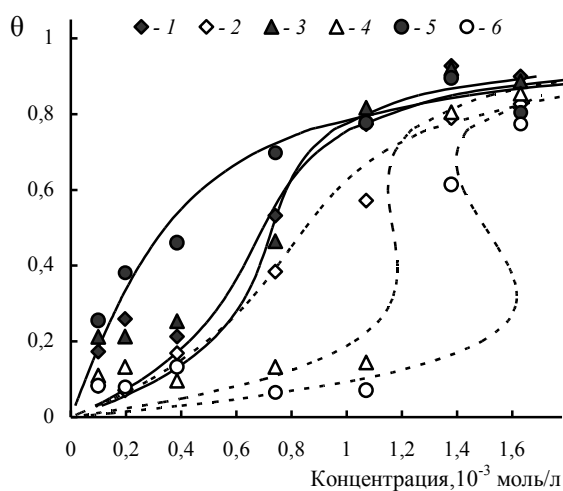


Рис. 4. Изотерма адсорбции α -аланина на медном электроде при потенциалах $-0,2$ В (1, 2), $-0,6$ В (3, 4) и $-1,1$ В (5, 6) без доступа кислорода (1, 3, 5) и в присутствии кислорода (2, 4, 6). Точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация по уравнению Фрумкина

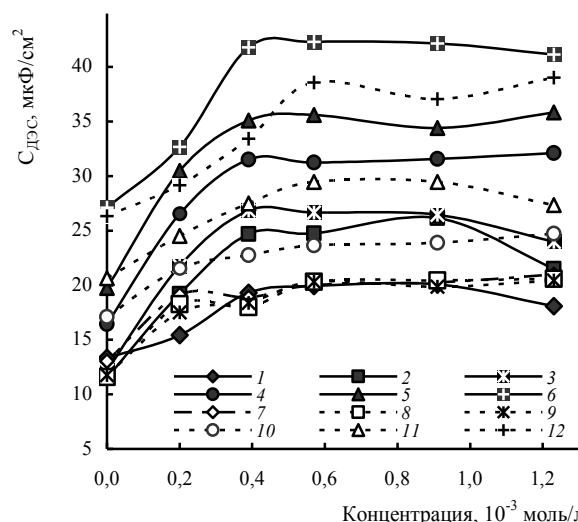


Рис. 5. Дифференциальная емкость двойного электрического слоя медного электрода в зависимости от концентрации цистеина (1–6) и ацетилцистеина (7–12) при потенциалах медного катода: $-0,2$ В – (1, 7); $-0,3$ В – (2, 8); $-0,4$ В – (3, 9); $-0,9$ В – (4, 10); $-1,0$ В – (5, 11); $-1,1$ В – (6, 12)

тельством в пользу существенного вклада в адсорбцию тиолсодержащих АК специфической составляющей (рис. 4).

Изотермы адсорбции исследованных АК в координатах $\theta - \ln C$ линейны, что позволяет аппроксимировать их уравнением Фрумкина:

$$B \cdot C = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta),$$

где $B = \exp(-G_{ад}/RT)$ – константа адсорбционного равновесия, связанная с энергией адсорбции; a – аттракционная постоянная, характеризующая латеральные взаимодействия адсорбированных молекул (энергию последних можно рассчитать из соотношения $G_L = -2RTa$).

Рассчитанные энергии адсорбции цистеина и ацетилцистеина, как видно из таблицы, согласуются с установленными в работе [10] энергиями адсорбции этих АК на золотом электроде.

Наибольшие энергии адсорбции характерны для ацетилцистеина вблизи $E = -0,2$ В, что подтверждает сочетание при этом потенциале физической и специфической адсорбции, а также превышение энергии адсорбции цистеина по сравнению с этой величиной для α -аланина.

Положительный знак аттракционных постоянных для цистеина и α -аланина свидетельствует о преобладании сил притяжения между адсорбированными на поверхности молекулами. Рассчитанные энергии латеральных взаимодействий G_L близки для цистеина и α -аланина (см. таблицу). По порядку величины (6–8 кДж/моль) такие энергии характерны для супрамолекулярных (водородных, электростатических и вандерваальсовых) взаимодействий. Для исследованных АК это латеральные взаимодействия карбоксильных и

Аттракционные постоянные и энергии адсорбции аминокислот, рассчитанные по уравнению Фрумкина

Аминокислота	-E, В	Без доступа кислорода			В присутствии O ₂		
		<i>a</i>	G _L , кДж/моль	G _{ад} , кДж/моль	<i>a</i>	G _L , кДж/моль	G _{ад} , кДж/моль
Цистеин	0,2	1,48	-7,2	-16,5	1,30	-6,3	-17,3
	0,6	0,68	-3,3	-19,0	1,10	-5,4	-17,1
	1,1	1,30	-6,3	-17,8	1,05	-5,1	-15,6
Ацетилцистеин	0,2	-1,45	7,1	-26,0	0,95	-4,6	-20,0
	0,6	-0,85	4,1	-17,2	-0,71	3,5	-23,4
	1,1	0,84	-4,1	-16,0	1,17	-5,7	-15,9
α-Аланин	0,2	1,62	-7,9	-13,3	2,20	-10,7	-10,8
	0,6	1,78	-8,7	-13,2	2,20	-10,7	-10,8
	1,1	1,65	-8,0	-13,4	2,40	-11,7	-10,0

аминогрупп, которые участвуют в самоорганизации АК на поверхности.

Аналогичная самоорганизация установлена [14] для цистеина методом усиленного поверхностью рамановского рассеяния (SERS).

Рассчитанные по экспериментальным данным энергии адсорбции цистеина значительно ниже энергий, характерных для специфической адсорбции, что связано с отрицательным зарядом электрода и, соответственно, с электростатическим отталкиванием, которое уменьшает наблюдаемый энергетический выигрыш в результате адсорбции. Это также подтверждают более низкие значения $G_{ад}$ α-аланина, для которого специфическая адсорбция на меди не характерна.

На рис. 6, а, б представлена предполагаемая ориентация молекул цистеина на поверхности электрода в области концентраций цистеина, при которых pH раствора составляет 4,50–3,07 и цистеин находится в форме цвиттер-ионов.

При более высоких отрицательных потенциалах положительно заряженная аминогруппа будет ориентироваться к поверхности катода (рис. 6, в). При более высоких концентрациях цистеина pH снижается и становится заметной доля положительно заряженных ионов цистеина в растворе. Для них естественной якорной может стать аминогруппа, что, в свою очередь, способно привести к снижению θ при возрастании кон-

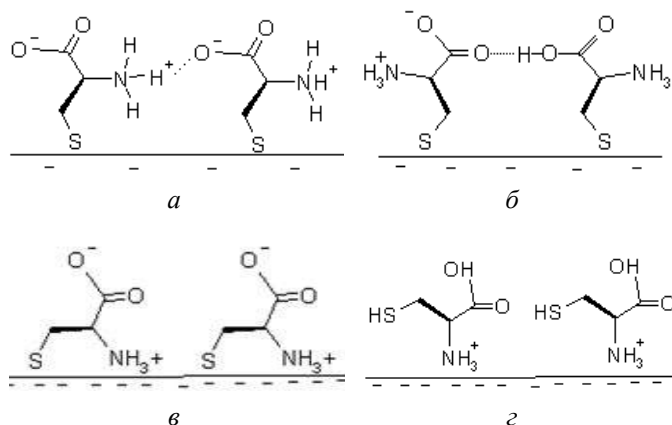


Рис. 6. Схемы возможной ориентации молекул цистеина на заряженной поверхности медного электрода

центрации цистеина выше $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 6, г).

В случае ацетилцистеина аттракционные постоянные в области потенциалов $-0,2 \div -0,6$ В отрицательны, что свидетельствует о преобладании отталкивательных взаимодействий. Очевидно, это связано с объемной ацетильной группой. У ацетилцистеина нет, как у цистеина, несущей положительный заряд $-\text{NH}_3^+$ аминогруппы, ответственной за электростатическое притяжение. При добавлении ацетилцистеина pH исследуемого раствора снижается от нейтральных значений до 3,13. При концентрации ацетилцистеина менее $0,91 \cdot 10^{-3}$ моль/л (pH 3,28) большая часть молекул в растворе диссоциирована ($pK_{\text{COOH}} = 3,24$), и вблизи потенциала нулевого заряда ацетилцистеин адсорбируется в виде анионов, чем можно объяснить их взаимное отталкивание при таком потенциале. Это подтверждается концентрационной зависимостью аттракционной постоянной ацетилцистеина при $E = -0,2$ В, которая изменяется от $-0,63$ до $-2,32$ и при $C = 0,91 \cdot 10^{-3}$ моль/л достигает максимального отрицательного значения.

При более высоких катодных потенциалах и малых концентрациях ацетилцистеина $a > 0$, средняя энергия притяжения боковых групп составляет $G_L = -4,1$ кДж/моль – вероятно, за счет водородных связей. Предполагаемая ориентация молекул ацетилцистеина

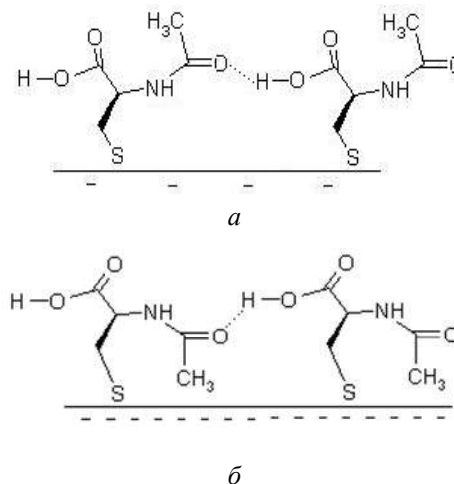


Рис. 7. Схемы возможной ориентации молекул ацетилцистеина на заряженной поверхности медного электрода

на поверхности электрода в этом случае представлена на рис. 7. Следует отметить, что адсорбцию L-цистеина на серебряном электроде исследовали A.G. Brolo и соавт. [14]. Методами рамановской спектроскопии они показали, что на серебряном электроде адсорбция тильной группы также наблюдается при достаточно высоких катодных потенциалах, вплоть до -0,95 В. Однако авторам не удалось с помощью этого метода установить прямую зависимость количества адсорбированных молекул на поверхности электрода от его потенциала.

Далее было исследовано влияние на межмолекулярные взаимодействия АК растворенного кислорода, который играет важную роль в протекающих в биосистемах супрамолекулярных взаимодействиях АК и аминокислотных фрагментов белковых макромолекул.

В результате анализа параметров адсорбции АК на медном катоде в присутствии и в отсутствие кислорода отмечено следующее.

Судя по емкостным зависимостям (см. рис. 1, кривые 7, 8), кислород активно адсорбируется на поверхности медного катода в исследуемой области потенциалов.

Характер изменения емкости АК с концентрацией в присутствии и в отсутствие кислорода аналогичен (рис. 1).

В присутствии кислорода возрастают степень заполнения и энергия адсорбции вблизи $E = -0,2$ В (см. рис. 2, таблицу), что может быть связано с одновременной адсорбцией кислорода. Соотношение размеров молекул цистеина и кислорода позволяет последним располагаться между адсорбированными молекулами цистеина (см. рис. 6, а, б). При более высоких катодных потенциалах наблюдается снижение θ , G_{ad} и G_L , что, вероятно, связано с определенным вкладом адсорбции продуктов восстановления O_2 и частичной десорбцией цистеина, вызванной этим процессом.

Подобные же изменения происходят и для α -аланина, однако значения энергии латеральных взаимодействий, благодаря присутствию кислорода, возрастают. При этом энергия взаимодействия молекул α -аланина с поверхностью электрода снижается (см. таблицу).

Наиболее интересным является изменение в присутствии кислорода знака аттракционной постоянной ацетилцистеина вблизи потенциала нулевого заряда электрода (таблица). При совместной адсорбции ацетилцистеина и кислорода вместо сил отталкивания преобладают силы притяжения. Возможно, кислород становится “мостиком” между двумя молекулами аце-

тилцистеина и способствует формированию предорганизованного адсорбционного слоя.

Установленная зависимость энергий адсорбции и латеральных взаимодействий АК от потенциала электрода в определенной степени свидетельствует о возможности электрокаталитического моделирования и регулирования самоорганизации молекул АК и соответствующих супрамолекулярных взаимодействий при образовании ими самоорганизованных структур.

Кроме того, полученные данные дали основание высказать предположения об ориентации молекул цистеина и ацетилцистеина при их адсорбции на поверхности медного катода и о роли кислорода в этом процессе.

1. Steed J.W., Turner D.R., Wallace K., *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Wiley, 2007.
2. Ulman A., *Chem.Rev.*, 1996, **96**, 1533–1547.
3. Feng J., Slocik J.M., Sarikaya M. et al., *Smoll*, 2012, **8** (7), 1049–1059.
4. Пшенкина Н.Н., *Фармакология*, 2011, **12**, 1067–1091.
5. Луйк А.И., Лукьянчук В.Д., *Сывороточный альбумин и биотранспорт ядов*, Москва, Медицина, 1984.
6. Гринштейн С.В., Кост О.А., *Успехи биол. химии*, 2001, **41**, 77–94.
7. Arnold S., Feng Z.Q., Kakiuchi T. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **438** (1–2), 91–97.
8. Chen Q., Richardson N.V., *Nature Mater*, 2003, **2**, 324–328.
9. Hager G., Brolo A.G., *J. Electroanal. Chem.*, 2009, **625** (2), 109–116.
10. Feng J., Pandey R.B., Berry R.J. et al., *Soft Matter*, 2011, (7), 2113–2120.
11. Matos J.B., Pereira L.P., Agostinho S.M.L. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **570**, 91–94.
12. Миронюк И.Е., Шаповал Г.С., Громова В.Ф., Кухарь В.П., *Теорет. и эксперим. химия*, 2001, **37** (2), 105–108.
13. Шаповал Г.С., Кругляк О.С., *Полимерный журнал*, **35** (1), 69–75.
14. Brolo A.G., Germain P., Hager G., *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106** (23), 5982–5987.

Поступила в редакцию 11.09.2013 г.

Електрокаталітичне моделювання самоорганізації сірковмісних амінокислот

І.Є. Миронюк, О.С. Кругляк, Г.С. Шаповал

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Методом спектроскопії імпедансу на мідному катоді встановлено залежність енергій адсорбції та латеральної взаємодії тіоловмісних амінокислот (АК) цистеїну й ацетилцистеїну від потенціалу електрода, що свідчить про можливість електрокаталітичного моделювання й регулювання передорганізації молекул АК і відповідних супрамолекулярних взаємодій при утворенні ними самоорганізованих структур.

Electrocatalytic modelling of self-assembly of sulfur-containing aminoacids

I.Ye. Myroniuk, O.S. Kruglyak, G.S. Shapoval

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The dependence of both adsorption energies and energies of lateral interactions of sulfur-containing aminoacid (AA) cysteine and acetylcysteine on copper cathode potential is established by electrochemical impedance spectroscopy technique. It indicates the opportunity of electrocatalytic modelling and regulation of pre-assembling of AA molecules to control appropriate supramolecular interactions during the formation of their self-assembled structures.

О кинетической природе несущей способности маловязких жидкостей

В.С. Пилявский, Е.В. Полункин, Т.М. Каменева

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 583-06-15*

Рассмотрена связь между несущей способностью промежуточной жидкой фазы при трении твердых тел и образованием области повышенного давления под действием дискретных гидродинамических слоев жидкости. Проведено сравнение значений несущей способности жидких алифатических *n*-спиртов, рассчитанных на основе предложенного кинетического механизма и измеренных экспериментально. Отклонения экспериментальных данных от теоретических объяснены особенностями надмолекулярной структуры исследованных спиртов.

Причина многих аварийных отказов авиационных, судовых и автомобильных двигателей – задиры поверхностей трения из-за плохих смазывающих свойств моторных топлив [1, 2].

Для повышения надежности и долговечности различных узлов трения применяют технические масла с противозадирными присадками, содержащими активные химические элементы: серу, фосфор и хлор. Под действием повышенной температуры на участках контакта металлов они вступают в химическую реакцию с образованием сульфидов, фосфидов и хлоридов металлов [3, 4]. Этот промежуточный модифицированный слой разделяет трущиеся металлические поверхности и предотвращает их схватывание.

Однако применение таких присадок для повышения противозадирных свойств моторных топлив недопустимо из-за жестких экологических требований к токсичности отработанных газов двигателей современной техники. Ограничено использование с этой целью и длинноцепочечных полярных молекул, формирующих на поверхностях трения адсорбционные слои повышенной прочности. Такие компоненты топлив приводят к повышению лако- и нагарообразования на рабочих поверхностях двигателей, что сокращает их ресурс.

В настоящее время единственный приемлемый путь повышения безотказности узлов трения, работающих в среде моторных топлив, – реализация гидродинамического режима трения в более широком интервале нагрузок за счет увеличения несущей способности этих жидкостей.

Несущая способность – одно из важнейших смазывающих свойств горюче-смазочных материалов. Это свойство жидких сред заключается в удерживании фрикционных поверхностей в процессе трения на расстоянии, при котором не происходит адгезионное взаимодействие твердых фаз со схватыванием [5]. Для экспериментальной оценки несущей способности

жидких смазочных материалов обычно используют такой показатель, как критическая нагрузка P_k – предельная нагрузка, до которой в стандартизованных условиях испытаний не наблюдается повреждение поверхностей трения свыше допустимых значений (обычно не более десятых долей миллиметра).

Несущая способность промежуточной жидкой фазы обеспечивается образованием в ней зоны повышенного давления – так называемым эффектом “масляного клина”. Впервые появление скачка давления между контактирующими поверхностями при трении в жидких средах экспериментально зафиксировал В. Tower [6]. Более подробно изучил и описал этот эффект для подшипников скольжения О. Reynolds [7].

Физическая природа эффекта “масляного клина” до сих пор остается неясной. С позиций классических представлений гидродинамики жидкость обычно рассматривают как сплошную среду без учета ее молекулярного строения [8–10], а повышенное давление внутри жидкой смазочной пленки объясняют действием упругих деформаций растяжения и сжатия сплошных сред. На основе рассмотрения квазистатической задачи деформации модельной жидкости в предположении постоянства ее плотности авторы работ [8–10] пришли к выводу, что несущая способность таких сред должна быть прямо пропорциональна их динамической вязкости. Однако в работе [11] на примере рядов одноатомных алифатических *n*-спиртов и диолов нами было показано, что между несущей способностью и вязкостью не наблюдается однозначной линейной зависимости даже в пределах одного гомологического ряда соединений, а для соединений с разной молекулярной структурой даже при одинаковых значениях вязкости несущие способности существенно различаются.

Хотя феноменологический гидродинамический подход сыграл свою положительную роль в объяснении многих эффектов в движущихся жидких средах, для определения значений несущей способности конкрет-

ных жидкостей он непригоден. Основные уравнения механики сплошных сред – уравнения Навье–Стокса до сих пор не имеют общего решения [12]. Для решения же частных уравнений механики сплошных сред в явном виде необходимо предварительно измерить множество упругих и вязкостных характеристик среды, что практически сложно осуществить.

Более информативным для оценки несущей способности маловязких жидкостей в условиях трения с высокими скоростями скольжения (более 1 м/с) является кинетический подход. Идея этого подхода заключается в следующем.

Физической причиной повышения давления во фрикционном зазоре может быть явление гидравлического удара. В иностранной литературе для обозначения этого эффекта применяют термин “гидравлический таран” [13].

Явление гидравлического удара универсально, оно согласуется с законом сохранения импульса. Суть этого явления состоит в том, что локальное уменьшение импульса движущегося потока жидкости приводит к повышению локального давления в ней.

Причиной гидравлического удара с резким повышением давления в зоне торможения потока жидкости является неодновременность перемещения молекул под действием внешней нагрузки вследствие дискретности строения среды. Два известных крайних случая движения частиц дискретных сред при механическом нагружении – это индивидуальное тепловое движение атомов или молекул в газе и организованное коллективное перемещение атомных плоскостей в кристаллическом твердом теле. В жидкой фазе при механическом нагружении возможны разные промежуточные градации коллективных перемещений молекул [14]. Дискретность таких связанно перемещающихся областей приводит к скачкообразному характеру передачи импульса при взаимодействии данной среды с твердой поверхностью.

В газах передача импульса осуществляется при ударах отдельных молекул (атомов), и размер области когерентного взаимодействия среды с твердой поверхностью равен размеру молекул (атомов).

В жидких средах торможение движущихся частиц потока осуществляется не мгновенно, а за некоторое конечное время τ , и в каждом столкновении (ударе) принимает участие когерентный объем в виде слоя жидкости толщиной L :

$$L = c \tau, \quad (1)$$

где c – скорость передачи упругого взаимодействия в данной жидкости (скорость звука); τ – время удара.

Оценить линейный размер таких гидротаранов – слоев жидкости, участвующих в отдельных дискретных ударах о твердую поверхность при торможении потока, можно из выражения (1) на основе следующих соображений.

Характерные значения продолжительности каждо-

го дискретного удара τ должны быть сравнимы с периодом тепловых колебаний молекул (порядка 10^{-12} с). Скорость звука в жидкостях обычно составляет порядка 1000–1500 м/с, поэтому размер гидротарана – когерентного слоя жидкости, участвующего во взаимодействии с твердой стенкой – должен быть 1–1,5 нм. В таком упорядоченном слое располагается не более 10 молекул (при диаметре отдельной молекулы 0,1 нм). А это значит, что зоны коллективного взаимодействия жидкости с твердой поверхностью имеют размеры сравнимые с размерами областей ближнего порядка в жидкости [15].

Теория явления гидравлического удара была разработана Н.Е. Жуковским [16], который показал, что величина скачка давления при однократном торможении потока жидкости вблизи твердой поверхности равна:

$$\Delta p = \rho c v, \quad (2)$$

где ρ – плотность жидкости; c – скорость звука в данной жидкости; v – скорость потока до столкновения со стенкой.

Используя данную теорию, можно предположить, что зона повышенного давления в жидкой фазе перед контактной поверхностью при трении создается в результате многократных дискретных гидроударов при поочередном торможении отдельных слоев жидкости. При этом несущая способность маловязких жидкостей обеспечивается дискретно-импульсным сбросом энергии предварительно сжатых локальных объемов системы. Такой сброс осуществляется как последовательные акты направленного массопереноса отдельных молекул (или ассоциатов молекул) и затем торможения их у твердой поверхности.

Кинетическая составляющая несущей способности любой среды возникает лишь при ступенчатом (дискретном) характере взаимодействия потока элементов этой среды с поверхностью перемещающегося в данной среде твердого тела. Поэтому такой механизм несущей способности жидкости доминирует в средах, обладающих свойством локальной сжимаемости (при неравномерной жесткости связей структурных элементов – молекул или их объединений по объему).

В настоящей работе для ряда жидких алифатических одноатомных спиртов нормального строения экспериментально измерены величины несущей способности и рассчитаны теоретические значения этих характеристик на основе предлагаемой гипотезы о кинетической природе несущей способности маловязких жидкостей.

Значения несущей способности спиртов экспериментально определяли на четырехшариковой машине трения по стандартизированной методике ГОСТ 9490-75. Теоретические значения несущей способности рассчитывали как произведение величины скачка давления (формула 2) на площадь контакта, на котором действует данное повышенное давление:

$$P_{\text{теор}} = S_k \Delta p = S_k \rho c v. \quad (3)$$

Характеристики [17] и несущая способность исследованных спиртов

Спирт	Плотность ρ , кг/м ³	Скорость звука, м/с	Несущая способность $P_{к, Н}$	
			экспериментально полученная	рассчитанная по формуле (3)
Этанол	789	1165	50	116
Пропанол-1	803	1225	90	124
Бутанол-1	809	1258	150	129
Пентанол-1	815	1293	175	133
Гексанол-1	820	1320	220	137
Гептанол-1	822	1344	250	140
Октанол-1	826	1365	320	143
Нонанол-1	828	1383	350	145
Деканол-1	830	1398	375	148
Додеканол-1	834	1433	430	151

Необходимые для расчета скачка давления характеристики жидкостей (плотность, скорость звука в исследованных спиртах) были взяты из работы [17]. Номинальная площадь контакта S_n при трении на четырехшариковой машине составляла половину суммарной площади шарика-индентора:

$$S_n = \frac{1}{2} 4 \pi R^2, \quad (4)$$

где R – радиус шарика-индентора.

При стандартных размерах шариков $R = 0,635$ см S_n равна $2,53$ см². Учитывали также, что дополнительное давление возникает лишь в зоне торможения потока, т.е. в передней части контактной поверхности индентора. Поэтому “масляный клин” действует на половине номинальной площади контакта индентора $S_k = \frac{1}{2} S_n = 1,265$ см².

Средняя линейная скорость скольжения при трибоиспытаниях равнялась 1 м/с (при стандартной частоте вращения индентора 1500 мин⁻¹). Измерения проводили при температуре $20 \pm 0,2$ °С.

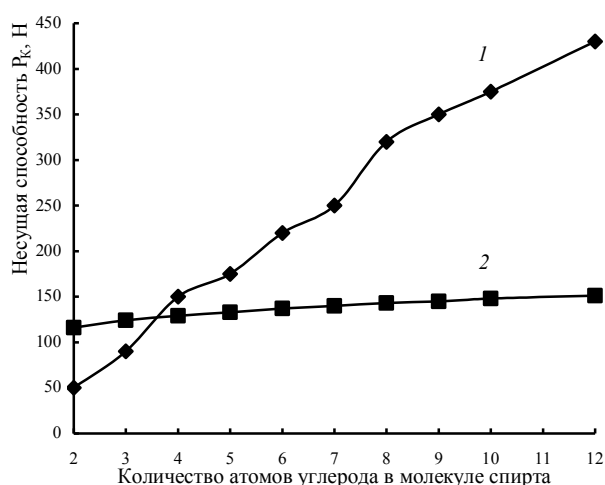


Рис. Зависимость экспериментальных (1) и теоретических (2) значений несущей способности одноатомных n -спиртов в зависимости от длины углеводородной цепи в молекуле

В таблице представлены необходимые для расчетов характеристики исследованных объектов, а также вычисленные и определенные экспериментально значения несущей способности алифатических спиртов нормального строения.

Рисунок иллюстрирует экспериментально полученные и теоретически рассчитанные значения несущей способности исследованных спиртов:

Кинетическая модель верно отображает тенденцию роста несущей способности с увеличением длины молекул спирта, однако полученные на основе кинетической модели дискретных гидроударов оценки несущей способности исследованных спиртов не согласуются с экспериментальными данными. Так, для этанола и пропанола) наблюдается занижение (до 2 раз для этанола), а для высших n -спиртов – превышение экспериментальных значений несущей способности по сравнению с теоретическими величинами (для додеканола почти в 3 раза, см. таблицу).

Это, по нашему мнению, можно объяснить различной надмолекулярной структурой исследованных спиртов.

Основными фрагментами надмолекулярного строения жидких одноатомных спиртов являются цепочечные ассоциаты молекул, образуемые за счет межмолекулярных водородных связей $O-H \cdots O$ [18]. В низкомолекулярных спиртах (этанол, пропанол) формируется статистически однородная по всему объему пространственная сетка водородных связей.

Степень ассоциации n -спиртов уменьшается с увеличением их молекулярной массы (и, соответственно, длины молекул), поскольку водородные связи у высших спиртов ослабевают вследствие стерического фактора и тепловых колебаний молекул [19]. Поэтому в алифатических спиртах с увеличенной длиной углеводородной цепи за счет водородных связей создается микрогетерогенная структура в виде локально связанных ассоциатов молекул, которые представляют собой

островки упорядочения в неупорядоченном (аморфном) окружении слабосвязанных молекул.

В динамических условиях трения под действием градиента скоростей и давлений упорядоченные фрагменты в микрогетерогенных средах высших спиртов способны легко ориентироваться, выстраиваясь в направлении, параллельном потоку жидкости. В гомогенных низкомолекулярных спиртах такая ориентация невозможна из-за противодействия сплошной сетки водородных связей.

Известно, что в ориентированных полимерах скорость звука в несколько раз выше, чем в аморфных [20]. Например, скорость звука в полиэтилентерефталате в неориентированном состоянии равна 1500 м/с, в ориентированном полимере возрастает почти в 6 раз (до 8500 м/с) [21].

По-видимому, аналогичное существенное возрастание скорости передачи упругого взаимодействия (скорости звука) вследствие динамического ориентационного упорядочения фрагментов среды имеет место и в исследованных нами жидких длинноцепочечных алифатических спиртах. В свою очередь, такое локальное увеличение скорости звука в областях жидкой фазы, прилегающих к контактной поверхности, в соответствии с формулой Жуковского (2), может приводить к многократному увеличению создаваемого вблизи фрикционной поверхности скачка давления и, соответственно, к повышению несущей способности жидкости.

Результаты настоящей работы дают основание прогнозировать, что несущую способность моторных топлив можно повысить путем увеличения плотности жидкости, скорости звука в данных средах, а также в результате ориентационного упорядочения молекул или их ассоциаций вблизи фрикционных поверхностей в динамических условиях трения. Регулировать эти показатели жидких сред можно оптимизацией химического состава компонентов моторных топлив, а также введением специальных присадок, структурирующих жидкую среду с образованием в ней упорядоченных микрогетерогенных областей [22, 23].

1. Данилов А.М., *Применение присадок в топливах для автомобилей. Справочное издание*, Москва, Химия, 2000.

2. Крылов И.Ф., Емельянов В.Е., *Мир нефтепро-*

дуктов, 2008, (1), 38–42.

3. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Ленинград, Химия, 1985.

4. Mistry K.K., Neville A., Morina A., Webster M.N., *J. Engng. Tribol.*, 2008, **222** (3), 315–323.

5. Markov D.P., Kelly D., *Wear*, 2000, **239**, 189–210.

6. Tower B., *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 1885, **36**, 58–70.

7. Reynolds O., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1886, **177**, 157–234.

8. Коднир Д.С., *Контактная гидродинамика смазки деталей машин*, Москва, Машиностроение, 1976.

9. Dowson D., Ehret P., *Proc. Inst. Mech. Engrs., J. Engng. Tribol.*, 1999, **213** (5), 317–333.

10. Пановко М.Я., *Изв. РАН, Механика твердого тела*, 2006, (2), 154–167.

11. Пилявский В.С., Полункин Е.В., Каменева Т.М., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 42–46.

12. Пухначев В.В., *Успехи механики*, 2006, (1), 6–76.

13. Verspuy C., Tijsseling A. S., *J. Hydraulic Res.*, 1993, **31** (2), 267–278.

14. Френкель Я.И., *Кинетическая теория жидкостей*, Ленинград, Изд-во АН СССР, 1975.

15. Паташинский А.З., Покровский В.Л., *Флуктуационная теория фазовых переходов, 2-е изд.*, Москва, Наука, 1982.

16. Жуковский Н.Е., *О гидравлическом ударе в водопроводных трубах*, Москва, Ленинград, Гостехиздат, 1949.

17. Povey M.J.W., Hindle S.A., Kennedy J.D., et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, (5), 73–78.

18. Крестов Г.А., *Термодинамика процессов в растворах*, Ленинград, Химия, 1984.

19. Гринева О.В., *Журн. структур. химии*, 2007, **48** (4), 802–807.

20. Moseley W.W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1960, **3** (9), 266–274.

21. Гречишкин В.А., Казарян Л.Г., Перепечко И.И., *Акуст. журн.*, 1970, **16** (2), 223–228.

22. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., *Кристаллография*, 2007, **52** (1), 109–112.

23. Пилявский В.С., Ковтун Г.А., Полункин Е.В., Каменева Т.М., *Катализ и нефтехимия*, 2009, (17), 45–48.

Надійшла до редакції 20.08.2013 р.

Про кінетичну природу несівної здатності малов'язких рідин

В.С. Пилявський, Є.В. Полункін, Т.М. Каменєва

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 583-06-15*

Розглянуто зв'язок між несучою здатністю проміжної рідкої фази при терті твердих тіл та утворенням області підвищеного тиску під дією дискретних гідроударів упорядкованих шарів рідини. Проведено порівняння значень несучої здатності рідких аліфатичних *n*-спиртів, розрахованих на основі запропонованого кінетичного механізму та визначених експериментально. Відхилення експериментальних даних від теоретичних значень пояснено особливостями надмолекулярної структури досліджених спиртів.

About the kinetic nature of load-bearing capacity of low-viscous liquids

V.S. Piljavsky, Ye.V. Polunkin, T.M. Kameneva

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 583-06-15*

Communication of load-bearing capacity of an intermediate liquid phase at friction of firm bodies with formation of area of an elevated pressure under the influence of discrete hydroblows of the ordered layers of liquid is considered. It is carried out comparisons of values of load-bearing capacity of the liquid aliphatic *n*-alcohols which calculated on the offered kinetic mechanism and have been experimentally measured. Deviations of experimental data from theoretical values are explained with features of supramolecular structure of the studied alcohols.

Каталитические свойства меркарбида

Е.В. Капустина, С.А. Киба, А.Е. Капустин

*Приазовский государственный технический университет
Украина, 87500 Мариуполь, ул. Университетская, 7;
тел.: (062) 944-62-72, факс: (062) 952-99-23, e-mail: kapustin_a_e@pstu.edu*

Найдено, что функция Гаммета (H_0) гидроксильной формы меркарбида $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ находится в пределах $7,2 < H_0 < 26,5$. Определена селективность соединения по отношению к неорганическим и органическим анионам, установлена зависимость этой величины от размеров и конфигурации углеводородного радикала. В реакциях оксиэтилирования спиртов и альдольной конденсации ацетона $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ ведет себя аналогично гомогенным основным катализаторам, но обладает большей активностью вследствие высокой основности активных центров. В работе приведены данные об особенностях синтеза $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$, о его структуре, физико-химических и каталитических свойствах.

Ртутьорганическое соединение в гидроксильной форме $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ (далее - меркарбид) является твердым основанием. Он был открыт в середине XIX в. и стал предметом исследования многих ученых, в частности К.А. Hofmann [1], в честь которого получил название "основание Гофмана". В обзоре [2] отмечено, что меркарбид является наиболее изученным органическим производным ртути. К середине XX в. появились работы [3, 4], посвященные исследованию ионообменных свойств меркарбида. Эти исследования вызвали желание установить структуру меркарбида [5, 6]. В настоящее время проявляется некоторый интерес к использованию этого соединения в качестве меток в биологических исследованиях [7, 8].

Меркарбид является высокостабильным соединением по отношению к действию кислот и оснований, окислителей и восстановителей, не претерпевает видимых изменений даже при длительном нагревании в царской водке. В то же время наличие в структуре меркарбида ртути останавливает его технологическое использование.

В настоящей работе исследована возможность использования меркарбида в качестве катализатора основных-каталитических процессов: изучены его сорбционные свойства; концентрация, сила и природа основных центров; каталитическая активность и селективность в реакциях оксиэтилирования и альдольной конденсации.

Экспериментальная часть

Меркарбид синтезировали по методике, аналогичной описанной в работе [4]. Метод синтеза был следующим. В реактор объемом 500 мл помещали 300 мл этанола, 150 г желтого оксида ртути и 30 г гидроксида калия. Реактор был выкрашен в черный цвет для предотвращения воздействия света на протекание реакции (в незащищенной части – обратном холодильнике –

наблюдалось образование металлической ртути). Реакционную смесь нагревали до температуры кипения спирта и перемешивали в течение 36 ч. Образовавшийся осадок промывали попеременно водой, растворами щелочи и азотной кислоты. Полученное соединение промывали водой, отжимали на фильтре и высушивали при комнатной температуре.

Селективность меркарбида по отношению к органическим и неорганическим анионам определяли в статических условиях. В количестве 0,1 г $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ помещали в раствор, содержащий соответствующий анион в количестве, 10-кратно превышающем обменную емкость меркарбида. Равновесную концентрацию определяли по уменьшению концентрации анионов в растворе. В случае органических анионов по окончании процесса ионного обмена меркарбид промывали водой, серным эфиром и раствором щелочи, концентрацию органических ионов определяли хроматографически.

Термический анализ меркарбидов в гидроксильной и солевой формах проводили с помощью дериватографа Q1500.

Концентрацию основных центров и их силу определяли индикаторным методом. При адсорбции нейтрального кислотного индикатора на твердом основании цвет индикатора изменялся – появлялась окраска, характерная для сопряженного основания. Затем основные центры титровали кислотой; количеством кислоты, израсходованной на титрование, определяется число основных центров, которые имеют силу, соответствующую pK_a используемого индикатора. С помощью наборов индикаторов с различными значениями pK_a , получали распределение по силе основных центров на поверхности меркарбида. $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ имеет желтую окраску, что затрудняет определение основности прямым методом, поэтому был использован метод титрования в присутствии эталона сравне-

Таблица 1. Конверсия оксида ртути в меркарбид, %

Спирты							
CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	i-C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH	C ₇ H ₁₅ OH	3-C ₇ H ₁₅ OH	C ₁₂ H ₂₅ OH
< 0,5	55,11	34,87	41,01	14,96	2,43	4,62	< 0,5
Альдегиды и кетоны							
HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COC ₂ H ₅	CH ₂ CHCHO			
< 0,5	11,27	21,58	12,67	8,16			

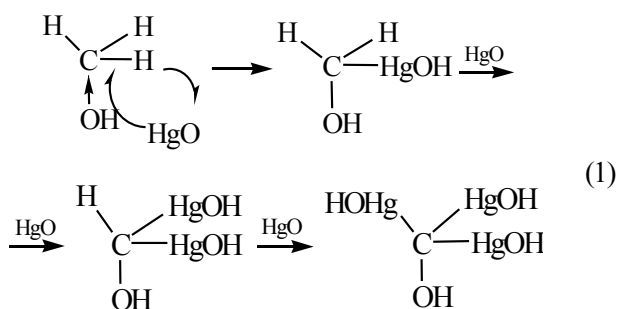
ния [9]. Растворителем служил бензол, эталоном сравнения – прокаленный оксид бария. Использовали индикаторы бромтимоловый синий ($pK_a = 7,2$), 2,4-динитроанилин ($pK_a = 15,0$), 4-хлор-2-нитроанилин ($pK_a = 17,2$) и 4-хлоранилин ($pK_a = 26,5$). 1 г меркарбида помещали в 10 мл бензола и титровали 0,001 М раствором бензойной кислоты; концентрация индикатора 0,1 г/л.

Каталитическую активность меркарбида исследовали в реакторе смешения [10]. Оксигилирование проводили при 80 °С, масса меркарбида составляла 0,05 г, объем гептанола – 20 мл, объем оксида этилена – 1 мл. Кинетику реакции оксигилирования спиртов изучали волнометрическим способом, концентрацию оксида этилена в жидкой фазе определяли по парциальному давлению паров в газовой фазе.

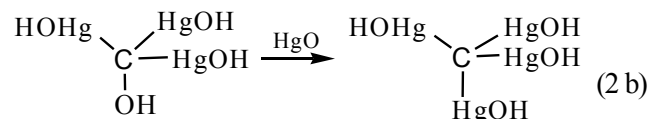
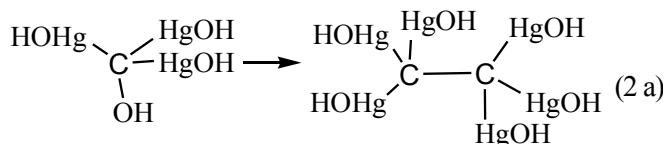
Альдольную конденсацию проводили в реакторе смешения при 80 °С. Масса меркарбида составляла 0,5 г, объем ацетона – 50 мл. Состав продуктов определяли хроматографически, Chrom-5 с капиллярными колонками.

Результаты исследования и обсуждение

Возможным механизмом образования меркарбида из спирта является ступенчатое замещение протонов с возникновением промежуточных гидроксикарбидов ртути:



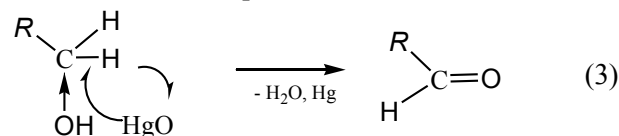
Тримеркурированный продукт может претерпеть дальнейшее меркурирование как с образованием тетрамеркурметана, так и гексамеркурэтана:



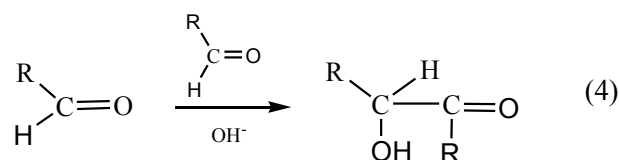
Параллельное образование производных этана и метана давало основания исследователям предлагать различные структуры меркарбида [3–6]. Фактически наблюдается образование нескольких полимерных соединений с доминированием в структуре тетраэдрического расположения четырех атомов ртути вокруг атомов углерода.

Полимерный ртуть-углеродный каркас образуется при использовании различных органических субстратов. В табл. 1 приведены выходы меркарбида при реакции красного оксида ртути с различными соединениями.

Низкая конверсия оксида ртути в меркарбид в реакциях со спиртами, и особенно с альдегидами, вызвана, очевидно, тем, что реакция протекает через образование альдегидов на первой стадии:

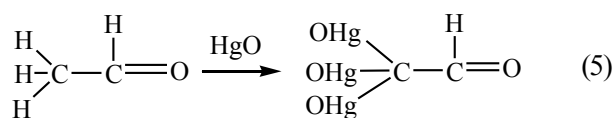


Для альдегидов и кетонов реакция и заканчивается на этой стадии, а в присутствии сильного основания протекает основно-каталитическая реакция альдольной конденсации:



Эта реакция протекает со значительно более высокой скоростью, чем меркурирование, поэтому селективность процесса меркурирования незначительна. Самая низкая селективность наблюдается для формальдегида.

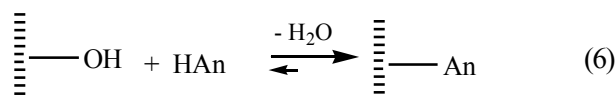
Для ацетальдегида процесс протекает через образование тригутьальдегида:



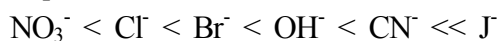
Для спиртов на первой стадии происходит также параллельное образование соответствующих альдегидов, и их дальнейшая альдольная конденсация, олигомеризация и осмоление.

Таким образом, селективность образования меркарбидов из различных органических субстратов определяется скоростями параллельных реакций меркурирования, образования карбонильной группы и последовательных реакций конденсации.

В гидроксидной форме меркарбид представляет собой полимерную матрицу, несущую положительный заряд, локализованный на атомах ртути, и гидроксильные противоионы, заряженные отрицательно. При титровании твердых оснований следует учитывать, доступны ли основные центры, находящиеся во внутренних полостях твердого тела, для молекул кислоты. Если анион кислоты имеет громоздкое строение, то невозможность его проникновения во внутреннее пространство приводит к заниженным результатам. Кроме того, при титровании твердых оснований следует убедиться, что равновесие ионного обмена смещено в сторону солевой формы:



Для гидроксомеркарбида селективность по отношению к неорганическим анионам располагается в такой ряд:



Данный ряд отличается от аналогичных рядов селективности для других твердых оснований [11], для которых характерна корреляция между селективностью и радиусом аниона. Особенно сильную селективность меркарбид проявляет по отношению к иодид-ионам. Это связано с протеканием процесса полного замещения гидроксид-ионов на ионы йода, что приводит к разрушению полимерной матрицы и получению тетраиодида меркарбида:

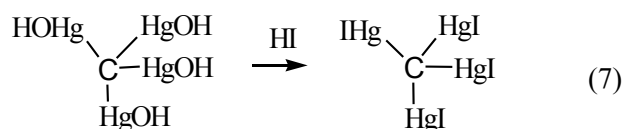
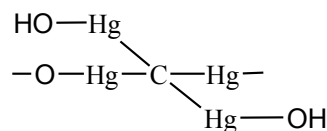


Таблица 2. Концентрация основных центров меркарбида, определяемых растворами HI

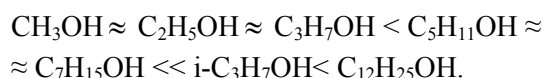
C _{Hg} , моль/л	0,01	0,01	0,05	0,1	0,2
E, мэкв/г	1,35	1,45	1,56	1,59	1,68

Эта реакция протекает в присутствии как кислоты HI, так и иодид-ионов. Для сравнения, для получения полностью замещенного хлорида требуется раствор соляной кислоты с концентрацией не ниже 5 М.

Можно предположить, что в основе полимерной структуры меркарбида лежит тетрамеркурированный метановый фрагмент CHg₄O(OH)₂.



Ряд селективности по отношению к органическим анионам спиртов существенно отличается от такого ряда для неорганических анионов:



Для алколюлятов ионный обмен наблюдается даже для фракции спиртов C₁₈₋₂₃, из чего следует, что длинные углеводородные радикалы могут проникать во внутреннее пространство меркарбида. Для разветвленных углеводородных радикалов, например для алколюлятов 3-пропиопептанола и 2-октадеканола ионный обмен невозможен из-за невозможности проникновения разветвленного радикала к основным центрам во внутреннем пространстве меркарбида.

При титровании гидроксомеркарбида растворами серной или соляной кислоты были получены одинаковые значения обменной емкости E = 1,35–1,37 мэкв/г. Такой же результат был получен и при изучении ионного обмена с хлоридами. Использование же иодидов для определения обменной емкости меркарбида дает уже более высокие результаты, причем степень ионного обмена пропорциональна концентрации ионов йода (табл. 2).

Следует отметить, что в случае полного замещения гидроксидных ионов на анионы йода теоретическое значение емкости для тетрамеркурированного метана составляет E = 2,2 мэкв/г.

Результаты определения концентрации основных центров с помощью алколюлятов различных спиртов показаны в табл. 3. Эти результаты свидетельствуют о блокировании основных центров в меркарбиде углеводородными радикалами, причем для блокировки одного центра требуется увеличение углеводородного радикала примерно на 3 группы –CH₂–.

Определение силы основных центров в меркарбида проводили с помощью индикаторов Гаммета. Поскольку, как отмечалось выше, меркарбид в гидро-

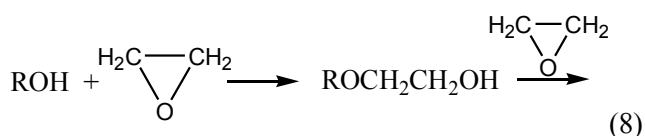
Таблица 3. Концентрация основных центров меркарбида из ионного обмена с алколюлятами

Алколюлят	CH ₃ O ⁻	C ₂ H ₅ O ⁻	C ₃ H ₇ O ⁻	C ₇ H ₁₅ O ⁻	C ₁₂ H ₂₅ O ⁻
E, мэкв/г	1,35	1,38	1,22	0,95	0,11

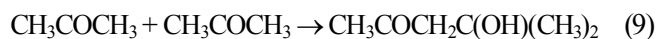
кисильной форме имеет желтую окраску, измерения проводили в присутствии эталона сравнения. Следует отметить, что хотя внутренние центры совершенно недоступны для, например, бромтимолового синего, это не сказывается на результатах титрования, так как эти центры доступны для молекул кислоты.

Титрование по Гаммету показало, что в присутствии бромтимолового синего ($pK_a = 7,2$), концентрация основных центров составляет $E = 1,5$ мэкв/г, так же, как и в присутствии 2,4-динитроанилина ($pK_a = 15,0$). Результаты, полученные титрованием в присутствии 4-хлор-2-нитранилина ($pK_a = 17,2$), дали значение концентрации основных центров лишь $E = 0,8$ мэкв/г. Центры с силой $H_0 = 26,5$ (индикатор – 4-хлоранилин) [12] отсутствуют.

Каталитическую активность меркарбида как основного гетерогенного катализатора исследовали в реакции оксиэтилирования спиртов [13]:



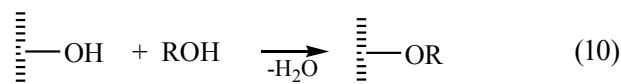
и в реакциях альдольной конденсации ацетона:



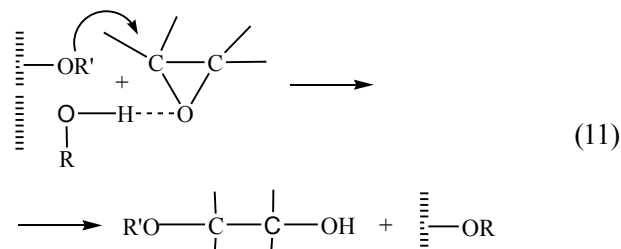
До начала экспериментов по изучению каталитической активности меркарбида в реакции оксиэтилирования спиртов меркарбид переводили в OH^- -форму. Кинетику реакции оксиэтилирования спирта исследовали методами однофакторного эксперимента. Было установлено, что реакция имеет первый порядок по меркарбиду, спирту и оксиду этилена. Эффективная константа скорости реакции оксиэтилирования бутанола при температуре $100^\circ C$ составляет $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^6/\text{кмоль}^2 \cdot \text{с}$. Активационные параметры реакции, определенные в диапазоне температур от 80 до $120^\circ C$, составляют: энергия активации – 77 кДж/моль , предэкспоненциальный множитель – $6,57 \cdot 10^7 \text{ м}^6/\text{кмоль}^2 \cdot \text{с}$. Сравнение кинетических параметров реакции оксиэтилирования в присутствии меркарбида и других основных гетерогенных катализаторов показывает более высокую активность меркарбида. По нашему мнению, это определяется высокой основностью его активных центров. Аналогичные результаты были получены и при изучении реакции с метанолом, однако значение энергии активации составило 64 кДж/моль ; причиной более низкого значения является повышенная кислотность метанола и высокая основность центров меркарбида.

После проведения реакции меркарбид обрабатывали раствором HCl для выделения анионов методом ионного обмена. При этом было установлено, что в собственном каталитическом процессе принимает участие

меркарбид не в гидроксильной, а в алкоолятной форме. Очевидно, что на первом этапе происходит реакция анионного обмена:



Дальнейшая реакция оксиэтилирования протекает через тримолекулярное промежуточное состояние с раскрытием кольца по механизму, близкому к SN_2 .



Исследование стабильности работы катализатора исследовали таким методом. Меркарбид, спирт и оксид этилена (мольное отношение 5:1) загружали в реактор смешения и проводили каталитическую реакцию. Затем новую порцию оксида этилена добавляли в реакционную массу, и процесс проводили вновь. Эту процедуру повторяли до достижения соотношения спирта к оксиду этилена, равного 1:4. Каталитическую стабильность меркарбида исследовали также в барботажном реакторе; оксид этилена в газообразном виде пропускали через реакционную смесь до достижения мольного соотношения спирта к оксиду этилена, равного 1:2. Во всех случаях снижения каталитической активности не наблюдалось.

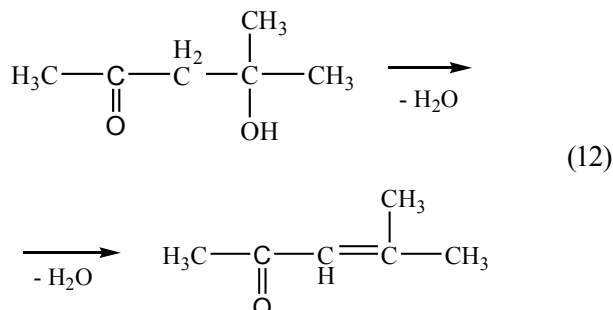
Исследование кинетических закономерностей реакции альдольной конденсации в присутствии меркарбида в гидроксидной форме показало, что зависимость изменения концентрации ацетона от времени спрямляется в полулогарифмических координатах, что говорит о первом временном порядке по ацетону. Так как реакцию исследовали в среде ацетона, то влияние начальной концентрации на скорость реакции не изучали. Но можно предположить, что она также равна 1. Кроме того, скорость реакции прямо пропорциональна количеству внесенного меркарбида, то есть, прямо пропорциональна концентрации основных центров в реакционной смеси. Эффективная константа скорости реакции альдольной конденсации при $50^\circ C$ равна $k = 0,32 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$. Это значение близко для аналогичных констант для гомогенного основного катализа.

Аналогичные исследования каталитической стабильности меркарбида в реакции альдольной конденсации не показали падения активности катализатора.

Отсутствие падения активности в ходе каталитической реакции может быть объяснено только высокой скоростью дезактивации сильных основных центров в момент реакции, а собственно каталитический процесс протекает на остающихся центрах умеренной силы.

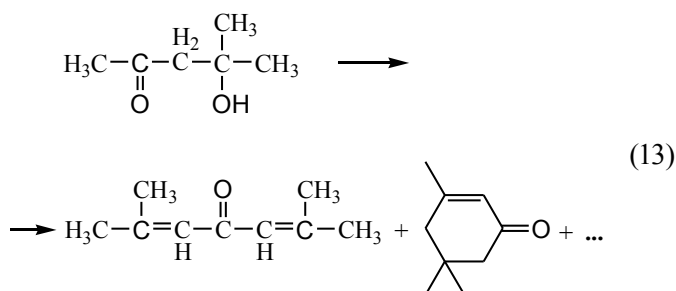
По нашему мнению, дезактивация сильных

основных центров наблюдается в обоих процессах: при оксиэтировании сильные центры дезактивируются слабокислыми молекулами спиртов; при альдольной конденсации происходит отравление сильных основных центров молекулами воды, которые образуются в побочной реакции дегидратации:



То есть, значения истинных констант скорости реакций выше, так как концентрация активных центров, непосредственно принимающих участие в каталитическом процессе, ниже из-за выведения из процесса центров высокой силы.

Достоинство твердых катализаторов заключается не только в возможности создания высокой концентрации активных центров в реакционной смеси, но и в проявлении ими селективности, связанной с возможностью проникновения громоздких молекул субстрата во внутреннее пространство катализатора. В связи с этим были изучены ситовые свойства гидроксида меркарида в реакциях оксиэтирования и альдольной конденсации. Оба процесса состоят из последовательных реакций с образованием продуктов большей молекулярной массы. При оксиэтировании образуются спирты (8), в альдольной конденсации - продукты последовательных превращений:



После окончания реакции продукты реакции были проанализированы методом газожидкостной хроматографии. Изучение состава продуктов присоединения оксида этилена к бутанолу показали, что отношение констант скорости последовательно-параллельных стадий полиприсоединения оксида этилена к спирту k_1/k_0 и k_2/k_0 равны соответственно 2,3 и 4,3. Эти результаты очень близки результатам для гомогенных основных катализаторов, стерические затруднения у которых, конечно, отсутствуют. В альдольной конденсации состав продуктов реакции также аналогичен основному гомогенному катализу. Эти результаты го-

ворят о наличие широких пор, делающих доступными внутренние основные центры для молекул субстрата

Заключение

Получение меркарида из различных органических субстратов показывает, что селективность его образования определяется параллельно протекающими процессами реакций конденсации и олигомеризации. Меркарид в гидроксильной форме является твердым основанием и анионообменником, проявляющим высокую селективность к галогенам. Основные центры во внутреннем пространстве меркарида доступны для органических молекул, соединения с длинными углеводородными радикалами блокируют основные центры. Определение основных свойств меркарида показало, что он обладает основными центрами умеренной и высокой силы, и это определяет его каталитические свойства в основно-каталитических реакциях оксиэтирования и альдольной конденсации. В таких реакциях меркарид ведет себя как активный твердый катализатор с высокой основностью активных центров, не проявляющий ситовых свойств по отношению к исходным веществам.

- Hofmann K.A. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1900, (33), 328–1332.
- Whitmore F.C. *Organic Compounds of Mercury*. New York, Chemical Catalogue, 1921.
- Amflett C.B. *Inorganic ion exchangers*. Amsterdam, New York, Elsevier, 1964.
- Weiss A., Weiss A. *Z. Anorg. Chem.*, 1955, (282), 324–329.
- Grdenic D., Kamenar W., Sikirika M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1974, (16), 646–651.
- Grdenic D., Sikirika M., Korpar-Colig B. *J. Organometal. Chem.*, 1978, (153), 1–7.
- Serzhanova V.F., Likhtenshtein G.I., Levchenko L.A. *Biofizika*, 1994, (39), 820–824.
- Christensen S.M., Medina F., Winslow R.W. *Journal Biochem. Biophys. Methods*, 1988, (17), 143–154.
- Grekova N.N., Lebedeva O.V., Kapustin A.E. *Ukrainian Chemical Journal*, 63 (1997), 25.
- Kapustin A.E., Shvets V.F., Makarov M.G. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1991, (43), 115–117.
- Kapustin A.E., *Successes of Chemistry*, 1991, (60), 2685–2717.
- Kapustina E.V., Kapustin A.E., *Metallorg. Chem.*, 1989, (2), 1272.
- Kapustin A.E., Shvets V.F., Zvereva M.V., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1998, (65), 349–354

Каталітичні властивості меркарбіду

Є.В. Капустіна, С.А. Кіба, А.Є. Капустін

*Приазовський Державний технічний університет
Університетська вул., 7, 87500, Маріуполь, Україна
тел. (062) 944-62-72, fax. (062) 952-99-23, e-mail: kapustin_a_e@pstu.edu*

Знайдено, що функція Гаммета (H_0) гідроксильної форми меркарбіду $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ знаходиться в межах $7,2 < H_0 < 26,5$. Визначено селективність сполуки по відношенню до неорганічних і органічних аніонів. Установлено залежність цієї величини від розмірів і конфігурації вуглеводневого радикалу. В реакціях оксигетилювання спиртів і альдольної конденсації ацетону $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ поводитья аналогічно гомогенним основним каталізаторам, але виявляє вищу активність внаслідок високої основності активних центрів. У роботі наведено дані щодо особливостей синтезу $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$, його структури, фізико-хімічних і каталітичних властивостей.

Catalytic properties of mercarbide

Ye.V. Kapustina, S.A. Kiba, A.Ye. Kapustin

*Priazovskiy State Technical University
7, University Str., 87500 Mariupol, Ukraine
Tel. (062) 944-62-72, Fax. (062) 952-99-23, e-mail: kapustin_a_e@pstu.edu*

Hammett's function (H_0) of hydroxyl form of mercarbide $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ is found to be in the $7,2 < H_0 < 26,5$ limits. The compound selectivity regarding inorganic and organic anions has been determined. The dependence of this value on the size and configuration of the hydrocarbon radical was established. In the reactions of ethoxylation of alcohols and aldol condensation of acetone $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ shows the behavior alike the homogeneous base catalysts one, but it demonstrates greater activity due to the high basicity of the active sites. Data concerning the peculiarities of synthesis, of structure and physico-chemical as well as catalytic properties of $[\text{CHg}_4\text{O}_2](\text{OH})_2$ are presented in the paper.

Водно-этанольный синтез уксусной кислоты на медь-оксидных катализаторах

М.Е. Шаранда

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел./факс: (044) 452-54-17*

Изучен синтез уксусной кислоты из водно-этанольной смеси при 250–300 °С на различных медь-оксидных катализаторах. Сделано предположение о двух различных механизмах превращения этанола: через образование и последующий гидролиз этилацетата и через непосредственное взаимодействие ацетальдегида с водой.

Этанол является одним из важнейших возобновляемых источников сырья для химической промышленности. Среди первых процессов, в которых этанол использовался как сырье, было производство уксусной кислоты из его водных растворов. Хотя в XX в. оно было вытеснено более экономичным процессом Монсанто [1], совершенствование методов каталитического превращения этанола в уксусную кислоту не утратило актуальности. Большинство работ в этом направлении сосредоточены на каталитическом окислении этанола или водно-этанольных растворов кислородом [2–4]. Чтобы исключить взрывоопасность, такие процессы ведут при сильном разбавлении рабочей смеси инертным газом.

Недавно установлено [5], что на катализаторе $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 250–320 °С происходит эффективное превращение водно-этанольной смеси, не содержащей кислорода, в уксусную кислоту. Процесс сопровождался выделением значительного количества водорода (1,9 моль/моль этанола). S. Sato и соавт. [6], изучая получение этилацетата из этанола на катализаторе $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, наблюдали образование уксусной кислоты, пропорциональное содержанию воды в исходном этаноле. Высказано предположение, что кислота образуется вследствие гидролиза этилацетата. Позже более детальными исследованиями [5, 7] было установлено, что этанол сначала превращается в этилацетат, а затем происходит его гидролиз с образованием уксусной кислоты. При этом на катализаторе $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается корреляция между степенью гидролиза этилацетата и выходом уксусной кислоты [7].

Считается, что промежуточным соединением окисления этанола до уксусной кислоты является ацетальдегид, который в присутствии воды образует гидрат. При этом для превращения гидрата альдегида в уксусную кислоту присутствие кислорода не обязательно – могут быть использованы другие акцепторы водорода, например хиноны [8]. Первичным акцептором и переносчиком водорода служит металлический палладий.

Если предположить, что таким акцептором водорода в смешанных медь-оксидных катализаторах выступают частицы меди, то могут существовать маршруты превращения этанола в уксусную кислоту, не вовлекающие этилацетат.

В работах [9, 10] изучено каталитическое превращение водно-этанольной смеси в ацетон на медь-оксидных катализаторах. Один из маршрутов реакции предполагает в качестве промежуточного акта окисление ацетальдегида до уксусной кислоты с последующим ее разложением до ацетона и CO_2 . Вполне вероятно, что при определенных условиях такой маршрут может ограничиваться образованием уксусной кислоты.

Цель настоящей работы – выяснение возможности реализации различных путей образования уксусной кислоты из водно-этанольных растворов на медь-оксидных катализаторах.

Материалы и методы исследования

Катализаторы $6\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (далее – CuZZA), Cu/ZrO_2 и Cu/ZnO были получены методом соосаждения из раствора смеси соответствующих нитратов металлов с использованием 1н раствора NaOH. Образующийся гель гранулировали, высушивали и прокаливали при 400 °С в течение 4 ч. Атомарное соотношение Cu:Zn:Zr:Al в катализаторе CuZZA составляло 6:1:2:4. Массовая доля CuO в катализаторах Cu/ZrO_2 и Cu/ZnO равнялась 40 %.

Катализатор Cu/3MgO-4SiO_2 (далее – CuMgSi) приготовлен методом пропитки силиката магния раствором нитрата меди с последующими сушкой и обжигом при 400 °С в течение 4 ч. Массовая доля CuO составляла 40 %.

Катализатор CuCr/SiO_2 готовили пропиткой силикагеля смесью нитрата меди и бихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с последующими сушкой и обжигом при 400 °С в течение 4 час. Массовая доля CuO равнялась 40 %, атомарное соотношение $\text{Cu/Cr} = 15:1$.

Использовали также промышленный катализатор синтеза метанола CHM-Y ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$), характеристики которого представлены в работе [11].

Таблица 1. Состав продуктов превращения этанола и водно-этанольной смеси на различных катализаторах (250 °С; 0,1 МПа; 1,5 ч⁻¹)

Катализатор	C _{эт} , %	K _{эт} , %	S _{укс} , %	Массовая доля органической части продукта (без учета воды), %				
				Альдегид	Этанол	Уксус. к-та	Этилацетат	Другие
CuZZA	100	58	0	5,8	40,1	0,4	50,9	2,8
	37	43	27	9,6	56,6	14,6	11,2	7,8
CuMgSi	100	26	7	18,8	73,5	0	3,3	4,4
	37	33	13	19,3	66,5	5,8	2,3	6,4
Cu/ZnO	100	26	0	11,4	73,5	0	12,8	2,3
	37	34	19	19,5	65,5	8,4	2,0	4,6
CHM-Y	100	45	0	4,9	53,7	0	36,3	5,1
	37	36	25	15,0	63,5	11,2	4,2	6,0
CuCr/SiO ₂	100	28	0	17,0	71,2	0	4,2	7,6
	37	29	6	17,3	70,9	2,2	3,5	6,9
Cu/ZrO ₂	100	39	0	18,5	60,6	0	16,0	4,9
	37	39	2	18,3	60,2	1,1	15,1	5,3

Примечание. C_{эт} – мольная концентрация этанола на входе в реактор; K_{эт} – конверсия этанола; S_{укс} – селективность по уксусной кислоте.

Каталитические реакции проводили в проточном термостатированном реакторе с фиксированным слоем катализатора при атмосферном давлении. Объем катализаторов составлял 3 см³. Предварительно их восстанавливали в потоке водорода, подаваемого со скоростью 50 мл/мин, при линейном подъеме температуры от 100 до 200 °С со скоростью 50 град/ч. Далее температуру повышали до реакционной 250–320 °С, по достижении которой подачу водорода прекращали. Реагенты дозировали насосом Water Systems model 590. Сначала подавали безводный этанол, затем при тех же условиях – водно-спиртовую смесь. В отдельных экспериментах на катализатор подавали воду, смеси ацетальдегид–вода и этилацетат–вода.

Образующийся в реакции водород выполнял роль газа-носителя. В тех случаях, когда водород не выделялся, использовали водород или гелий из баллона. Продукты реакции улавливали на выходе из реактора в приемнике, охлажденном до 0 °С, и анализировали на газовом хроматографе “Chrom-5” с 50-метровой капиллярной колонкой (метилсиликоновая привитая фаза), а также методами титрования и ¹³C ЯМР.

Результаты исследования и их обсуждение

Влияние природы катализатора на выход продуктов каталитического превращения безводного этанола и водно-спиртовой смеси с мольной долей этанола 37 % иллюстрируют данные табл. 1.

По характеру изменений, наблюдающихся при переходе от безводного этанола к водно-спиртовой смеси, катализаторы можно разделить на три группы.

Первая группа – катализаторы CuZZA и CHM-Y, на которых в безводном этаноле образуется большое количество этилацетата. В водно-спиртовой смеси кон-

версия этанола и содержание этилацетата снижаются, содержание ацетальдегида возрастает, образуется уксусная кислота с массовой долей более 10 %.

Вторая группа – катализаторы CuMgSi и Cu/ZnO. Из безводного этанола образуется небольшое количество этилацетата. При переходе на водно-спиртовую смесь конверсия этанола возрастает, содержание этилацетата еще более снижается, содержание ацетальдегида возрастает и образуется уксусная кислота с массовой долей менее 10 %.

Третья группа – катализаторы Cu/ZrO₂ и CuCr/SiO₂, малочувствительные к переходу от безводного этанола к водно-спиртовой смеси. Уксусная кислота образуется на них лишь в незначительном количестве – с массовой долей 1–2 %.

Логично предположить, что на исследованных катализаторах реализуется несколько путей образования уксусной кислоты из этанола. Все они в качестве первой стадии включают дегидрирование этанола до ацетальдегида, далее – возможны несколько маршрутов:

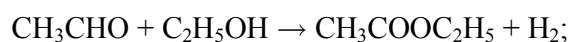
– образование этилацетата и его последующий гидролиз;

– непосредственное окисление ацетальдегида до уксусной кислоты с участием молекул воды;

– дегидрирование ацетальдегида до кетена и последующее взаимодействие с водой.

Последний вариант маловероятный при температуре ниже 400 °С.

Первый путь, который обсуждался ранее [5–7], представлен последовательностью реакций



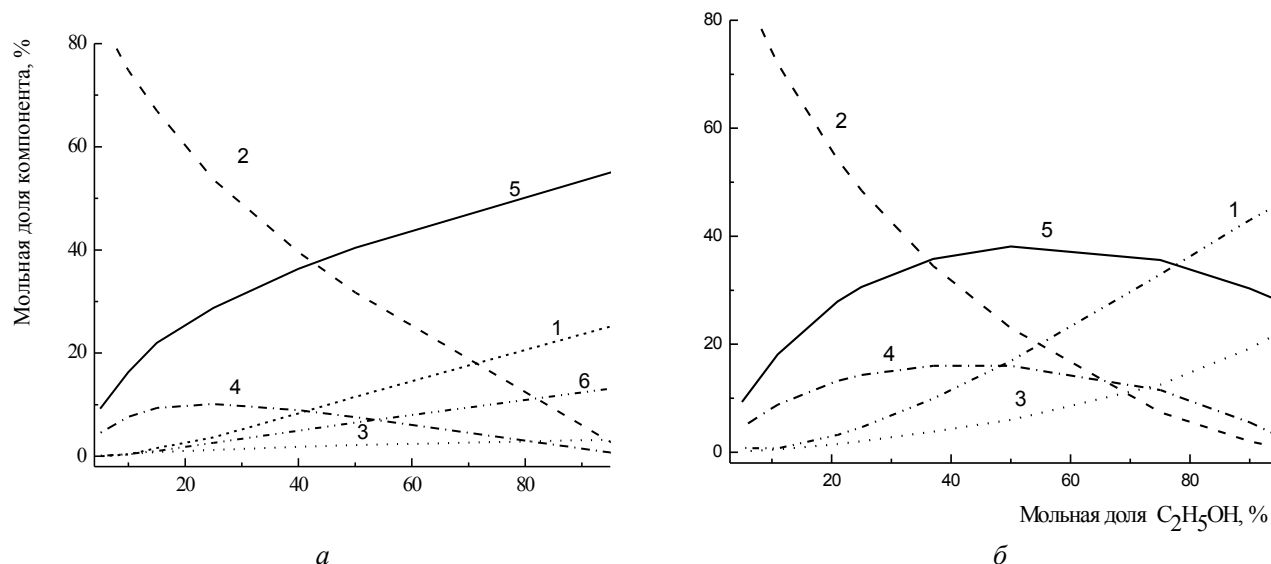
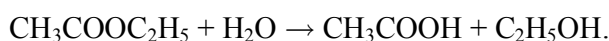


Рис. 1. Расчетное равновесное содержание компонентов в системе этанол (1) – вода (2) – ацетальдегид (3) – уксусная кислота (4) – водород (5) – этилацетат (6) по маршруту с этилацетатом (а) и без этилацетата (б) при 300 °С и 0,1 МПа



Второй возможный маршрут реакции – предполагаемое прямое взаимодействие ацетальдегида с водой и дегидрирование гидрата альдегида:



Расчет равновесного состава компонентов с использованием программы SATRAPIS по двум маршрутам – включающему и не включающему этилацетат – представлен на рис. 1.

Если превращение идет через образование этилацетата (рис. 1, а), то максимальная мольная доля уксусной кислоты 10,2 % должна наблюдаться при начальной мольной доле этанола 25 %. При этом конверсия этанола составит 88 %, селективность – 67 %, а массовая доля уксусной кислоты в жидком продукте реакции может достичь 42 %. При повышении концентрации этанола содержание этилацетата, альдегида и водорода монотонно возрастает.

Если превращение этанола не включает образование этилацетата (см. рис. 1, б), то максимальная мольная доля уксусной кислоты (16 %) должна наблюдаться при исходной мольной доле этанола 37–50 %. При этом конверсия этанола составит 67 %, селективность – 81 %, а массовая доля уксусной кислоты в выходящем продукте может достичь 44 %. Должно также наблюдаться максимальное выделение водорода при исходном мольном содержании этанола 50 %.

Экспериментальные зависимости концентрации уксусной кислоты в продукте на различных катализаторах от исходного содержания этанола представлены на рис. 2.

На катализаторе CuZZA максимальное количество уксусной кислоты образуется при мольной доле этанола 25 %, как это и следовало ожидать согласно маршруту, включающему этилацетат. Для Cu/ZnO и

CuMgSi такой максимум наблюдается при концентрации этанола 50 %, что согласуется с маршрутом, не включающим промежуточное образование этилацетата. Можно предположить, что на катализаторе CHM-Y реализуются оба маршрута, поскольку максимум приходится на мольную долю этанола 37 %. Как результат, на этом катализаторе наблюдается самая высокая концентрация уксусной кислоты – 31,2 %.

Расчетная и экспериментальные зависимости селективности по продуктам жидкой фазы от содержания этанола в исходной смеси на катализаторе CuZZA представлены на рис. 3. Характер этих зависимостей близок. Наблюдаются количественные различия селективности по этилацетату, которые обусловлены

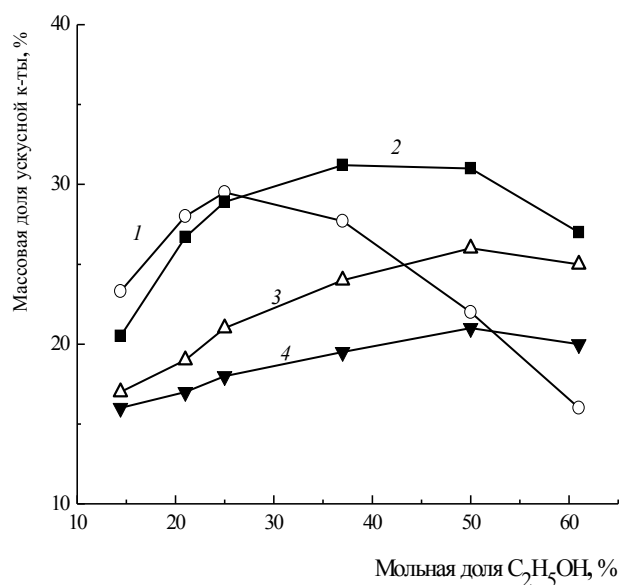


Рис. 2. Экспериментальные зависимости концентрации уксусной кислоты от исходного содержания этанола на катализаторах CuZZA (1), CHM-Y (2), Cu/ZnO (3), CuMgSi (4) при 300 °С, 1,5 ч⁻¹

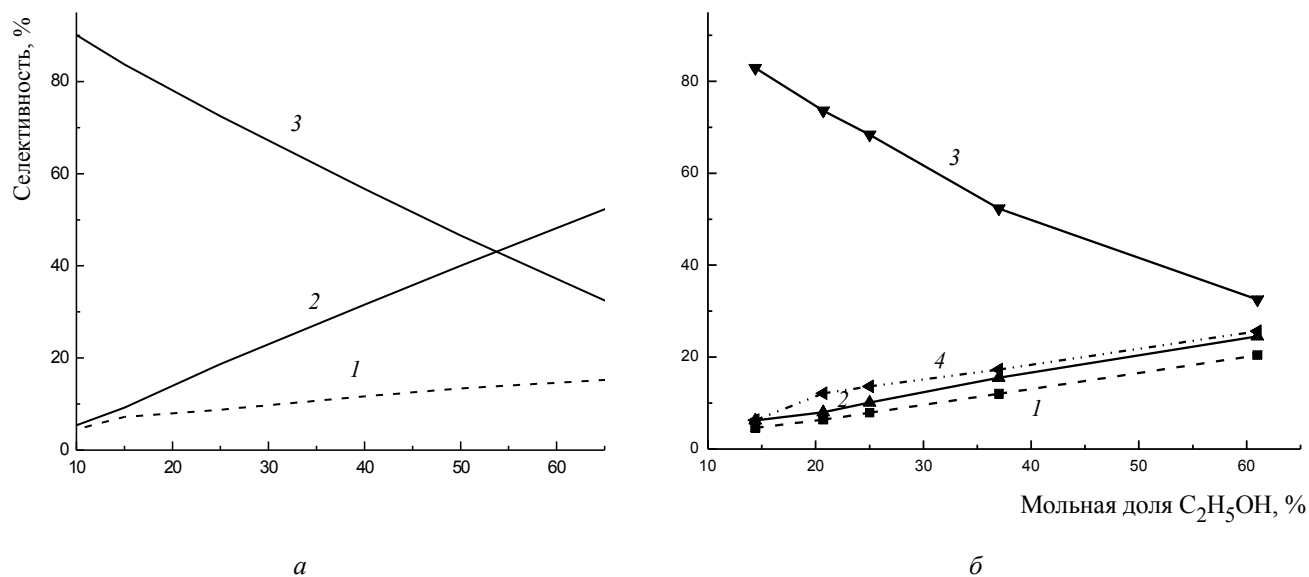


Рис. 3. Расчетная (а) и экспериментальная (б) зависимости селективности по продуктам жидкой фазы от входной концентрации этанола: 1 – ацетальдегид, 2 – этилацетат, 3 – уксусная кислота, 4 – производные альдоля. Катализатор CuZZA, 300 °С, 1,5 ч⁻¹

побочными реакциями альдольной конденсации, приводящими преимущественно к бутанолу и метилэтилкетону.

В целом хорошее совпадение расчетных и экспериментальных результатов подтверждает вывод о том, что маршрут, включающий стадию гидролиза этилацетата, является основным на данном катализаторе.

Однако на катализаторах Cu/ZnO и CuMgSi (см. табл. 1) этилацетат образуется в весьма незначительном количестве, и тем не менее синтез уксусной кислоты имеет место. Напротив, на Cu/ZrO₂ получается до 16 % этилацетата, однако уксусной кислоты почти не образуется.

Согласно схеме, предложенной S. Sato и соавт. [6,

12], синтез этилацетата происходит на близкорасположенных кислотных и основных центрах. Роль кислотных центров состоит в промежуточном образовании полуацетала из спирта и альдегида. Далее следует дегидрирование полуацетала до сложного эфира. Поскольку на поверхностях CuMgSi и Cu/ZnO не содержится кислотных центров, маршрут образования уксусной кислоты через стадии полуацетала и этилацетата не является основным на данных катализаторах.

Чтобы экспериментально подтвердить образование уксусной кислоты без участия этилацетата, на катализатор CuMgSi подавали смесь альдегида и воды, не содержащую этанола и этилацетата. Состав продуктов превращения представлен в табл. 2. Образуется значительное количество уксусной кислоты. Несколько не-

Таблица 2. Превращение смеси ацетальдегид–вода на катализаторе CuMgSi

С _{альд.} , %	T, °С	HLSV, ч ⁻¹	Газ-носитель	Массовая доля жидких продуктов (без учета воды), %						
				Альдегид	Этанол	Уксусная кислота	ЭА	ПА	H ₂ мл/мин	Эт./Укс.
20	250	4	–	52,4	23,1	20,1	2,6	1,8	3	1:0,7
20	250	2	–	42,1	22,2	29,9	2,8	3,0	2	1:1
20	250	1	–	37,0	21,0	34,9	2,6	3,5	1	1:1,3
20	270	1	–	31,9	20,1	40,1	1,4	6,5	1	1:1,5
20	250	1	H ₂	21,3	57,8	15,1	2,5	3,3	Н./и.	1:0,2
20	250	1	He	34,6	26,2	33,7	1,1	4,4	Н./и.	1:1
20	250	2	He	52,3	16,7	24,0	3,3	3,7	Н./и.	1:1
20	250	4	He	63,0	16,9	17,3	1,1	1,7	Н./и.	1:0,8
10	210	4	He	61,2	15,8	20,7	1,0	1,3	Н./и.	1:1
10	230	2	He	54,4	15,9	21,6	2,1	4,0	Н./и.	1:1

Примечание. Укс. – уксусная кислота; ЭА – этилацетат; ПА – производная ацетальдоля; Эт./Укс. – мольное соотношение этанол : уксусная кислота; Н./и. – не измеряли

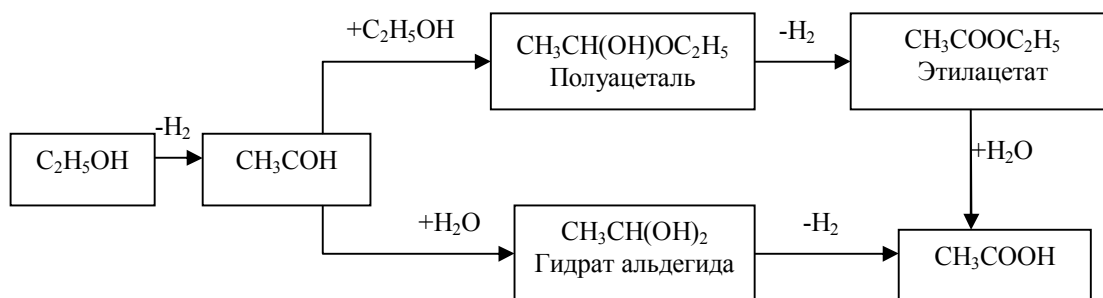


Рис. 4. Предполагаемая схема превращений в смеси этанол – вода

ожиданным оказалось наличие этанола и малые количества водорода в продуктах реакции. Другими продуктами превращения были производные альдоля, а также небольшое количество этилацетата, сопоставимое с образующимся в водно-спиртовой смеси. Характерно, что мольное соотношение этанол : уксусная кислота оказалось близким 1:1, подобно тому, что наблюдается при дисмутации альдегидов по реакции Каннищаро.

Можно предположить, что сначала вода окисляет поверхностные частицы меди до CuO , которые далее окисляют ацетальдегид до уксусной кислоты. Для проверки этого предположения на восстановленный катализатор CuMgSi при $250\text{ }^\circ\text{C}$ подавали воду. Сначала выделялся водород в течение 2 мин. Исходя из его количества (0,05 моль / моль Cu), логично предположить, что только поверхностный слой меди был окислен водой. Поэтому катализатор дополнительно окислили потоком кислорода, после чего на образец подавали смесь ацетальдегид–вода. Образование уксусной кислоты не наблюдалось. В продуктах реакции зафиксированы только производные ацетальдоля. Следовательно, оксид меди не окисляет ацетальдегид, и уксусная кислота образуется только тогда, когда медь присутствует в элементарной форме.

Синергический эффект элементарной меди и оксидов в реакциях гидрирования–дегидрирования приписывают [13, 14] активным центрам $\text{Cu}(0)\text{--CuO}$ и $\text{Cu}(0)\text{--ZnO}$.

Показано [15], что элементарная медь играет роль промотора также при окислении формальдегида до муравьиной кислоты частицами CuO и Cu_2O .

Весьма вероятно, что ацетальдегид реагирует с поверхностными частицами CuO подобным образом. Это предположение хорошо согласуется также со схемой превращения этанола в ацетон, предложенной в работе [9]. Согласно этой схеме, промежуточный продукт – ацетальдегид – окисляется до уксусной кислоты решеточным кислородом медь-оксидного катализатора.

Если решеточный кислород не принимает участия в окислительном акте, то образование уксусной кислоты можно представить как результат дегидрирования гид-

рата ацетальдегида аналогично дегидрированию полуацетала. Вероятно, дегидрирование происходит на предложенных Ф. Рере и соавт. [13] центрах $\text{Cu}(0)\text{--CuO}$ или $\text{Cu}(0)\text{--MgO}$. Это объясняет необходимость сочетания элементарной меди и оксида, причем элементарная медь выступает акцептором водорода. Образующийся атомарный водород на меди количественно расходуется на восстановление ацетальдегида до этанола. Поэтому водород почти не выделяется, а мольное соотношение этанол : уксусная кислота близко 1 : 1. Указанное соотношение может меняться в зависимости от условий эксперимента. Таким образом, уксусная кислота может образоваться из ацетальдегида и воды на катализаторе CuMgSi без участия этилацетата.

На основании изложенного может быть предложена схема превращения этанола в уксусную кислоту (рис. 4). Образование полуацетала или гидрата альдегида и их последующее дегидрирование являются конкурирующими реакциями. Вероятно, протекание процесса по тому или иному маршруту зависит от строения и кислотно-основных свойств $\text{Cu}(0)\text{--MeO}$ центров.

Таким образом, синтез уксусной кислоты из водно-этанольной смеси может эффективно протекать при $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ на медь-оксидных катализаторах по двум различным маршрутам:

- 1) с промежуточным образованием и последующим гидролизом этилацетата;
- 2) с непосредственным взаимодействием ацетальдегида с водой.

1. Paulik F.E., Hershman A., Knox W.R., Roth J.F., *US Pat.* 3769329, 1973.

2. Sobolev V.I., Koltunov K.Y., *Chem. Cat. Chem.*, 2011, (3), 1143–1145.

3. Эрвосо М.А.А., Темкин О.Н., Аллаhverдова Н.Х., *Пат. России* № 2102378, Публ. 20.01.1998 г.

4. Medeiros Paulo R.S., Eon Jean G., Appel Lucia G., *Catal. Lett.*, 2000, (69), 79–82.

5. Шаранда М.Е., Прудюс С.В., Брей В.В., *Докл. Акад. наук*, 2010, (10), 138–142.

6. Inui K., Rurabayashi T., Sato S., Ichikawa N., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, (216), 147–156.
7. Brei V.V., Sharanda M.E., Prudius S.V., Bondarenko E.A., *Appl. Catal. A: General*, 2013, **458** (10), 196–200.
8. Карпер П., *Курс органической химии*, Ленинград, Хим. лит., 1960.
9. Bussi J., Parodi S., Irigaray B., Kieffer R., *Appl. Catal. A: General*, 1998, (172), 117–129.
10. Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2005, (279), 273–277.
11. Товаржняковський Л.Л., *Технологія зв'язаного азоту*, Харків, НТУ “ХП”, 2007, 471–472.
12. Inui K., Rurabayashi T., Sato S., *J. Catal.*, 2002, (212), 207–215.
13. Pepe F., Polini R., Stoppa L., *Catal. Lett.*, 1992, (14), 15–20.
14. Shiau C.Y., Chen S., Tsai J.C., Lin S.I., *Appl. Catal. A: General*, 2000, (198), 95–102.
15. Демченко О.А., Белкин В.И., *Кинетика и катализ*, 2011, **52** (1), 28–35.

Поступила в редакцію 19.09.2013 г.

Водно-етанольний синтез оцтової кислоти на мідь-оксидних каталізаторах

М.Є. Шаранда

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17*

Вивчено синтез оцтової кислоти з водно-етанольної суміші при 250–300 °С на різних мідь-оксидних каталізаторах. Зроблено припущення про два можливі механізми перетворення етанолу: через утворення і подальший гідроліз етилацетату та через безпосередню взаємодію ацетальдегіду з водою.

Ethanol-water acetic acid Synthesis over copper-oxide catalysts

M.E. Sharanda

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 452-54-17*

Synthesis of acetic acid from ethanol-water mixture at 250–300 °C over various copper-oxide catalysts have been investigated. Two different possible mechanisms for the ethanol transformation have been proposed: through formation of ethyl acetate followed by its hydrolysis as well as through direct interaction of acetaldehyde and water.

*Присвячується світлій пам'яті
відомих учених і вихователів наукової зміни –
Серебряного Саула Бенціоновича і
Ясникова Олександра Олексійовича*

**XXVIII наукова конференція
з біоорганічної хімії та нафтохімії
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України**

(Київ, 28–29 березня 2013 р.)

ТЕЗИ

Тіакалікс[4]арени з фосфіноксидними групами на нижньому вінці макроциклу

*С.Г. Харченко¹, А.Б. Драпайло¹, В.І. Кальченко¹, С.В. Шишкіна²,
О.В. Шишкін², М.Д. Караван³, І.В. Смірнов³, О.Б. Рябицький¹*

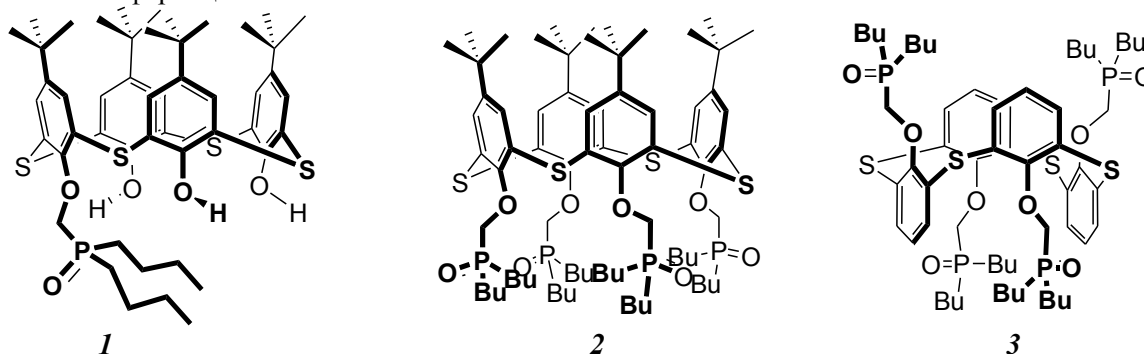
¹Інститут органічної хімії НАН України, Київ;

²Інститут монокристалів НАН України, 61001 Харків;

³Радієвий інститут ім. Хлопіна, Санкт-Петербург

Калікс[4]арен фосфіноксиди є ефективними і селективними екстрагентами актинідів та лантанідів з радіоактивних відходів [1]. Однак їх аналоги – тіакалікс[4]арен фосфіноксиди, які містять у макроциклічному скелеті чотири атоми сірки замість CH₂-груп, у літературі не описано.

Ми синтезували тіакалікс[4]арени **1–3**, що містять одну, дві або чотири хелатуючі дибутилфосфіноілметоксильні групи на нижньому вінці макроциклу. Методами ЯМР-спектроскопії, РСА та молекулярного моделювання встановлено їх конформацію.



Тіакалікс[4]арен монофосфіноксид **1** (конформація *конус*) селективно екстрагує Am з карбонатних розчинів за присутності Eu. Тетрафосфіноксид **2** (конформація *конус*) ефективно екстрагує Am і Eu з азотнокислих розчинів з помірною селективністю Am/Eu. Тетрафосфіноксид **3** в конформації *1,3-альтернат* екстрагує Tc, але не екстрагує Am і Eu з азотнокислих розчинів.

1. Klimchuk O., Atamas L., Miroshnichenko S. et al., *G. J. Incl. Phenom. and Macrocycl. Chem.*, 2004, **49**, 47–56.

Антимикробные свойства новых функциональнозамещенных оксазолов

И.Н. Коперник, В.В. Ковалишин, Л.А. Метелица, В.В. Прокопенко,

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев
отдел медико-биологических исследований*

Цель работы – исследование новых соединений ряда функциональнозамещенных оксазолов как потенциальных ингибиторов роста *Candida albicans*.

С помощью QSAR моделирования спрогнозирована ингибиторная активность ряда функциональнозамещенных оксазолов по отношению к двум мишеням – *C. albicans* и C14-альфадиметилаза.

Соединения, для которых была предсказана высокая ингибирующая активность – оксазолы, содержащие в 4 положении циано- или фосфоэфирную группу, синтезированы в отделе химии биоактивных азотсодержащих гетероциклических оснований ИБОХ НАН Украины.

Антимикробную активность синтезированных соединений оценивали диско-диффузионным методом на твердой питательной среде по диаметру зон задержки роста тест-культуры *C. albicans* (M885 ATCC 10231). В качестве референс-препарата использовали антигрибковый препарат флуконазол.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что большинство синтезированных соединений ряда цианоксазолов обладают антикандидозной активностью разной степени выраженности и являются перспективными для дальнейшего изучения их в качестве потенциальных антимикотических средств.

Отримання та властивості біс(саліцилальдидимінатів) та комплексів міді на їх основі

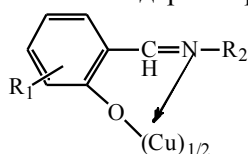
О.О. Божко, Є.В. Шелудько, В.С. Пилявський, Р.С. Жила, Є.В. Полункін

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів*

Регулювання швидкості взаємодії палив з молекулярним киснем у широкому температурному діапазоні нині здійснюється комбінуванням емпірично підібраних присадок односпрямованого типу дії, більшість яких негативно впливає на ресурс двигунів та є неефективними при інгібуванні окиснення полярних і слабкополярних рідких середовищ.

У цій сфері накопичено обширний матеріал стосовно реакцій комплексів металів з вільними радикалами й гідропероксидами, що дає змогу вести спрямований синтез і добирати потенційні інгібітори окиснення органічних матеріалів.

Ми представили результати досліджень синтезу нових комплексів міді та їх використання як інгібіторів окиснення й антизадирих присадок до альтернативних видів палив і палив на основі спиртобензинових сумішей.



$R_1 = \text{H}, \text{OH};$

$R_2 = 2\text{-фурил-2-морфолілетил}, 4\text{-}(октилокси)\text{феніл}, n\text{-}(N\text{-саліциліден})\text{-феніл-окси-феніл}.$

Виявлено каталітичний характер обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту біс[N-(саліцил-2-фурил-2-морфолілетил)альдидимінатом міді. За інгібувальною активністю цей комплекс CuL_2 перевершує промисловий інгібітор Іонол у 100 разів: k_7 іонолу становить $2,6 \cdot 10^4$, $k_7 \text{CuL}_2 - 2,47 \cdot 10^6$ л/(моль·с).

Знайдено, що комплекси міді з основами Шиффа як ліганди (мас. частка 0,1 %), які введені в полярні та слабкополярні середовища (біодизель, етиловий та бензиловий спирти), підвищують їх антизадирині властивості.

УДК 662.758.2

Дослідження трибологічних, енергетичних і екологічних характеристик біопалив Е-85

О.О. Гайдай, К.А. Курпач, С.О. Зубенко, В.С. Пилявський, Є.В. Полункін

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів*

Основними проблемами, пов'язаними з використанням автомобільного палива, є економічність (енерговіддача палива), екологічність (характеристики викидів відпрацьованих газів) та ресурс двигуна (невисокі протизносні властивості палив). Для дослідження протизносних властивостей було обрано три види палива: I – бензин високоякісний очищений нафтовий Аи-95, II – біопаливо Е-85 (базова рецептура); III – біопаливо Е-85 з додаванням нанорозмірних сферичних карбонових кластерів.

Виявлено, що при роботі на біопаливі III паливний насос зношується найменше. Порівняльні випробування показали, що за протизносними властивостями досліджені палива розміщуються від кращого до гіршого в такому порядку: III, II, I.

Порівнюючи характер зношування бронзової втулки підшипника ковзання на трьох видах палива, можна сказати, що до найбільшого зносу схильна втулка, що працює на бензині I. При роботі на біопаливі III спостерігалось найменше виривів, що свідчить про перебіг процесів із м'якшим характером зношування.

При застосуванні біопалива II і III витрата палива істотно не збільшувалась. Виявлено такі переваги біопалива, як нижчий показник питомої витрати теплоти, вищий коефіцієнт корисної дії, що свідчить про більшу ефективність використання енергії. За всіх режимів роботи двигуна на біопаливах II та III показники токсичності викидів знижуються, за винятком незначного зростання вмісту оксидів азоту у відпрацьованих газах за режиму номінальної потужності.

УДК 547.444.3

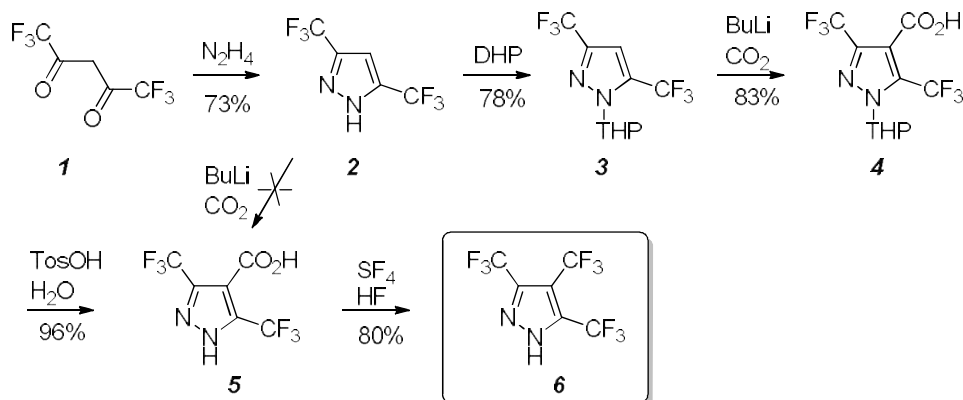
© 2013

Трис-(трифторометил)піразол – синтез і використання

Р.В. Миронець, І.І. Герус

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
відділ тонкого органічного синтезу

Нами було здійснено ефективний синтез піразолу **6** із diketону **1** з використанням тетрагідропіранільного захисту (**2** – **3** – **4**) та деоксифторування тетрафторидом сірки (**5** – **6**) [1]:



Піразол **6** має значно вищу кислотність, ніж піразол **2**: pK_a у воді 4,5 і 7,5 відповідно. Із піразолу **6** отримано також нові трис-(піразоліл)боратні комплекси срібла та міді, які легко утворюють продукти приєднання етилену та оксиду вуглецю [2].

1. Gerus I.I., Mironets R.V., Kondratov I.S., Bezdudny A.V., Shishkin O.V., Mykhailuk P.K., Tolmachev A.A., *J. Org. Chem.*, 2012, **77** (1), 47–56.

2. Jayaratna N.B., Gerus I.I., Mironets R.V., Mykhailiuk P.K., Yousufuddin M., Rasika Dias H.V., *Inorg. Chem.*, 2013, **52** (4), 1691–1693.

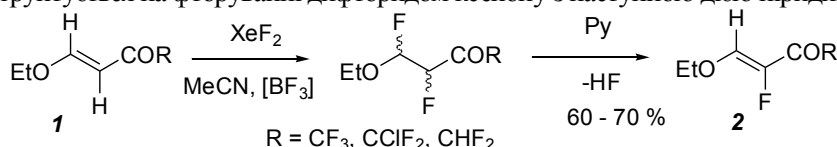
УДК 547.444.3

Синтез нових β -алкоксивініл(поліфтороалкіл)кетонів –
непередбачувана хімія

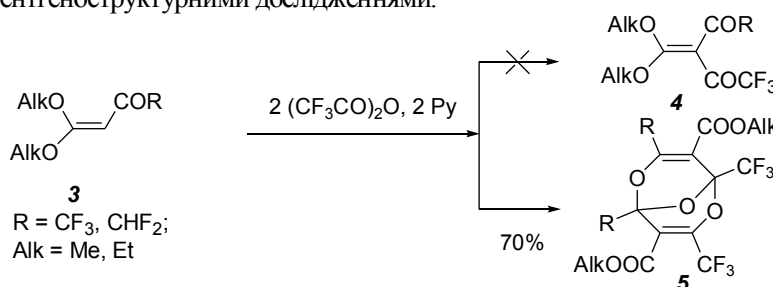
Ю.І. Жук, І.І. Герус

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
відділ тонкого органічного синтезу

Такі фторовмісні синтони, як доступні β -алкоксивініл(поліфтороалкіл)кетони **1**, є замаскованими 1,3-дикарбонільними сполуками. З метою додаткової функціоналізації енонів **1** ми розробили зручний та ефективний метод синтезу нових синтонів **2**, що ґрунтується на фторуванні дифторидом ксенону з наступною дією піридину:



Однак трифторацетилювання β , β -ді(алкокси)вініл(поліфтороалкіл)кетонів **3** не дало бажаних поліфункціоналізованих енонів **4** – несподівано було отримано тільки триоксабіциклооктадієни **5**. Структуру сполук **5** доведено 1H , ^{13}C та ^{19}F ЯМР спектрами, рентгеноструктурними дослідженнями.



Термодинамічний підхід до прогнозування впливу розмірного фактора на формування фундаментальних властивостей наноструктур

С.В. Коновалов, К.І. Патриляк, Л.К. Патриляк

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
відділ каталітичного синтезу*

Наноструктури в останні роки привертають до себе підвищену увагу завдяки яскраво вираженій своєрідності фундаментальних властивостей речовини у цьому стані порівняно з її властивостями в масивному вигляді. Вивчення залежності фізико-хімічних характеристик малих частинок від їхніх розмірів фактично лише розпочато.

На сьогодні залишаються невідомими не лише конкретні значення тих чи інших параметрів речовини у вигляді малих частинок певного розміру, але й навіть тенденції зміни цих параметрів залежно від розміру чи температури.

На основі законів Томсона–Кельвіна, Клапейрона–Клаузіуса, Лапласа, а також ефекту Пойтінга запропоновано підходи до прогнозування властивостей малих частинок розмірами до 1–2 нм і більше. Зроблено висновок, що оптимальними щодо величини хімічного потенціалу є частинки мінімального розміру, але зі сформованою поверхнею, яка характеризується поверхневим натягом.

Таким чином, залучення апарату класичної термодинаміки до аналізу властивостей масивної фази речовини, а також його дисперсної фази будь-якого ступеня подрібненості дає змогу виявити тенденції зі зміни фундаментальних властивостей малих частинок залежно від їх розміру в усьому розмірному й широкому температурному діапазоні.

Динаміка катіонів у цеолітах, її природа та рушійна сила

*О.П. Пертко, К.І. Патриляк, Л.К. Патриляк,
А.В. Яковенко, М.М. Демиденко*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
відділ каталітичного синтезу*

Цеоліти, на основі яких отримують більшість сучасних каталізаторів нафтопереробки та нафтохімії, характеризуються регулярно пористістю за строго означених розмірів пор. Дуже важливою особливістю цеолітів є також наявність компенсуючих катіонів. Катіони не є жорстко вбудованими в кристалічну ґратку – вони зберігають певні ступені свободи і демонструють значну рухливість у межах цеолітної ґратки.

Відомо, що катіони можуть збиратись у групи-кластери типу Na_4^{3+} , Na_5^{4+} чи Na_6^{5+} або навіть утворювати суцільні катіонні середовища у вигляді Cs_{122}^{86+} . Чим більше число катіонів доступне для реагентів, тим вищою буде активність каталізатора. Ускладнювальним фактором є динаміка катіонів: їх поточний розподіл у цеолітній структурі може залежати, наприклад, від режиму активування зразка.

Методом ТПД аміаку кількісно визначено розподіл катіонів у зразку NaY по всіх можливих позиціях за винятком гексагональних призм, які для аміаку недоступні. Встановлено поперемінну динаміку катіонів у циклах дегідратації–регідратації. Природа явища полягає в почерговому концентруванні катіонів на зовнішній поверхні цеолітних кристалів у вигляді то суцільного шару, то малих кластерів із різними значеннями хімічних потенціалів, кінцева різниця яких є рушійною силою виявленого періодичного руху.

In silico дизайн інгібіторів протеїнкінази FGFR1 як протипухлинних препаратів

*А.А. Грищенко, В.Г. Бджола, А.О. Баланда, С.С. Лукашов,
Т.П. Рубан, Л.Л. Лукаш, С.М. Ярмолюк*

*Інститут молекулярної біології та генетики, Київ
відділ біомедичної хімії, Email: a.a.grischenko@imbig.org.ua*

Протеїнкіназа FGFR1 бере участь у багатьох біологічних процесах, у тому числі в мітогенезі й ангиогенезі. Підвищений рівень експресії FGFR1 спостерігається при низці онкогенних захворювань, тому інгібування протеїнкінази FGFR1 дасть можливість проводити лікування цих пухлин. Метою нашої роботи був пошук нових низькомолекулярних інгібіторів FGFR1, що виявляють антипроліферативну активність і які можна застосовувати для подальшої розробки протипухлинних препаратів.

За допомогою віртуального скринінгу колекції 100000 низькомолекулярних органічних сполук було знайдено кілька класів інгібіторів FGFR1. У роботі наведено дані тестування 4 класів інгібіторів. Найактивніший інгібітор FGFR1 класу 2-(3-феніл-1H-піразол-4-іл)-1,3-бензотіазолів – 4-[4-(1,3-бензотіазол-2-іл)-5-метил-1H-піразол-3-іл]-6-пропілбензен-1,3-діол (**1**) – мав IC₅₀ 8,5 мкМ, класу тієно-[2,3-б]піридинів – 3-аміно-6-циклопропіл-4-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-б]піридин-2-карбоксамід (**2**) – мав IC₅₀ 1,8 мкМ, класу 6-аміно-4-феніл-1H,4H-пірано-[2,3-с]піразол-5-карбонітрилів – 6-аміно-4-(2,5-диметоксифеніл)-3-метил-1H,4H-пірано[2,3-с]піразол-5-карбонітрил (**3**) – мав 2,5 мкМ та з класу інгібіторів (2Z)-3-(3-феніл-1H-піразол-4-іл)проп-2-ененітрилів – (2E)-2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-3-(3-феніл-1H-піразол-4-іл) проп-2-ененітрил (**4**) – мав IC₅₀ 1,8 мкМ. Сполуки 4-[4-(1,3-бензотіазол-2-іл)-5-(трифлуорметил)-1H-піразол-3-іл]бензен-1,3-діол (**5**), 3-аміно-6-(4-хлорфеніл)-4-(4-метоксифеніл)тієно[2,3-б]піридин-2-карбоксамід (**6**), **3** і **4** було обрано для визначення антипроліферативної активності на лінії клітин раку легенів A549. Показано інгібування проліферації дослідженими інгібіторами, найвищу активність виявила сполука **6**.

УДК 547.741:547.744:577.152.271

Синтез похідних 2-аміно-3-(1H-бензімідазол-2-іл)-1-арил-4,5-дигідро-4-оксопіролів як потенційних інгібіторів протеїнкінази FGFR1

К.В. Левченко, А.А. Грищенко, В.Г. Бджола, С.М. Ярмолюк

*Інститут молекулярної біології та генетики, Київ
відділ біомедичної хімії, levchenko.kostia@gmail.com*

Описано процес розробки нових інгібіторів FGFR1 серед класу похідних 2-аміно-3-(1H-бензімідазол-2-іл)-1-арил-4,5-дигідро-4-оксопіролів.

Для пошуку інгібіторів FGFR1 ми застосували рецептор-орієнтований віртуальний скринінг стотисячної бібліотеки низькомолекулярних органічних речовин. У результаті отримано 2 сполуки, які виявили активність менш як 25 мкМ. З метою подальшої їх оптимізації синтезовано 27 близьких структурних аналогів. Отримані сполуки протестовано на інгібування ферментативної активності FGFR1. В результаті 2-аміно-3-(6-метил-1H-бензімідазол-2-іл)-1-(3-гідроксифеніл)-4,5-дигідро-4-оксопірол та 2-аміно-3-(1H-бензімідазол-2-іл)-1-(3-гідроксифеніл)-4,5-дигідро-4-оксопірол показали активність нижчу за 1 мкМ.

Усі похідні 2-аміно-3-гетарил-1-арил-4,5-дигідро-4-оксопіролів синтезовано за такою схемою: спочатку з вихідних *o*-фенілендіамінів за реакцією циклоконденсації з ціанооцтовою кислотою отримували відповідні бензімідазол-2-іл-ацетонітрили, активну метиленову групу яких ацилювали хлорацетилхлоридом, і продукт використовували для синтезу низки цільових сполук.

Таким чином, серед класу 5-аміно-4-гетарил-1-арил-1,2-дигідропірол-3-онів вперше виявлено інгібітори FGFR1 з IC₅₀ менш як 1 мкМ.

Фазовий розподіл, форми знаходження та частка мікрочастинок у ґрунтовій воді за ^{137}Cs , ^{90}Sr , ураном та трансурановими елементами

Л.І. Руденко¹, В.Є. Хан², О.О. Одинцов², О.В. Джуржа¹

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
лабораторія модифікації полімерів

²Інститут проблем безпеки атомних електростанцій НАН України, Київ

У результаті аварії на Чорнобильській АЕС відбулось значне забруднення навколишнього середовища техногенними радіоізотопами. Радіонукліди, що потрапили в ґрунт, поступово вимиваються з нього і потрапляють у ґрунтові води. Моніторинг радіоактивного забруднення поверхневих і ґрунтових вод – одне з основних завдань контролю міграції радіонуклідів у водних системах.

Наведено дані щодо фазового розподілу та форми знаходження ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{238-240}\text{Pu}$, ^{241}Am , U в зразках ґрунтової води зі свердловин 1-3А, 4-3А і 2-Г проммайданчика об'єкта "Укриття" на грубодисперсній твердій фазі, колоїдних частинках і в розчиненому стані. Встановлено, що ^{137}Cs і ^{90}Sr в ґрунтових водах знаходяться переважно у катіонній формі (83 і 96 % активності відповідно), більша частина $^{238-240}\text{Pu}$ і ^{241}Am зосереджена на колоїдних частинках (77 та 68 %), U існує як у катіонній, так і в аніонній формах. Зіставлено дані щодо активності радіонуклідів у свердловинах 1-3А, 4-3А, 2-Г за період 2010–2012 рр.

Показано, що поряд з міграцією радіонуклідів в іонній формі істотний внесок у механізм їх перенесення роблять мікрочастинки розміром 0,1–0,2 мкм, колоїдні частинки розміром 0,01–0,10 мкм. Найімовірніше, це пов'язано із сезонними коливаннями рівня ґрунтових вод і вилюговуванням радіонуклідів із високоактивних шарів ґрунту, що сформувались у період аварії.

УДК 541.127: 547.689

Вплив замісників у похідних [60]фулерену на їх антиоксидантні властивості

Р.С. Жила¹, Є.В. Полункін¹, Т.М. Каменєва¹, П.А. Трошин²

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів

²Інститут проблем хімічної фізики РАН

Під час дослідження ланцюгового окиснення індивідуальних органічних сполук молекулярним киснем експериментально виявлено обрив ланцюгів окиснення як вільними C_{60} – C_{70} , так і екзомодифікованими фулеренами R_nC_{60} (R – фтор, хлор, бром, нітрогенвмісні замісники), який веде до гальмування цих процесів.

Докладно вивчено групу нових модифікованих фулеренів на основі C_{60} та 1-(2-піридил)піперазину чи 2-(1-піперазиніл)піримідину, отриманих приєднанням різної кількості гетероциклічних нітрогенвмісних замісників.

Вперше виявлено каталітичний обрив ланцюгів окиснення бензилового спирту екзодральними нітрогенвмісними фулеренами, який веде до тривалого гальмування досліджуваного процесу. Слід зазначити, що вільні фулери та їх екзомодифіковані галогеновані похідні за аналогічних умов стехіометрично обривають ланцюги ініційованого окиснення бензилового спирту, метилолеату, гексаметилтриамідофосфату в результаті взаємодії з алкільними та пероксильними радикалами.

Проведено порівняльні дослідження антиоксидантних властивостей фулеренів (k_R , k_{ROO}) залежно від хімічної будови та кількості замісників у вуглецевому каркасі за різних модельних умов. Встановлені залежності структура–антиоксидантна активність уможливили направлений синтез нових антиоксидантів, що за ефективністю перевершують існуючі аналоги.

УДК 661.682

© 2013

Зневоднення геотекстильними матеріалами осадів, зброджених у анаеробно-психрофільних умовах

В.О. Євдокименко, Д.С. Каменських, В.І. Кашиковський

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
відділ органічного та нафтохімічного синтезу*

Обробка осадів має бути невід'ємною частиною технологічного процесу очищення комунальних стічних вод. Оброблені й необроблені осади накопичуються на мулових майданчиках, у мулових ставках, відвалах. Вони займають значні земельні ділянки, створюють загрозу повторного забруднення довкілля.

Проведено серію дослідів зі зневоднення анаеробно зброджених осадів у психрофільних умовах на Канівських очисних спорудах із застосуванням геотекстильних контейнерів. У перший контейнер поміщували осад з анаеробного реактора без обробки (дослід № 1), у другий – осад, оброблений залізо-титановим коагулянтом (дослід № 2), у третій – осад, оброблений флокулянтом Праестол (дослід № 3). У першому досліді отримано 14,7 кг осаду з вмістом сухого залишку 14,6 %, вологістю 85,4 %, у другому – із вмістом сухого залишку 34 %, вологістю 66 %, у третьому – осад загальною вологістю 75 % за вмісту сухої речовини 25 %.

Доведено перспективу зневоднення осадів за рахунок оброблення коагулянтами і флокулянтами в поєднанні з фільтрувальною здатністю геотекстильних тканин, що дає змогу в короткі терміни без складних механічних пристроїв отримувати осади вологістю 66–75 %. Це дозволить суттєво зменшити території для зберігання осадів, та знизити рівень неприємних запахів на очисних спорудах.

УДК 661.682

Пониження рівня дзеркала осадів мулових майданчиків та зміцнення дамб із застосуванням геотекстильних фільтрувальних елементів

В.О. Євдокименко, Д.С. Каменських, В.І. Кашиковський

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
відділ органічного та нафтохімічного синтезу*

Особливу небезпеку на сьогодні становлять накопичені на мулових майданчиках Бортницької станції аерації величезні об'єми осадів, які утримуються загороджувальними дамбами, проте нарощування їх висоти не може тривати нескінченно. Сигнали уже є: це недавній прорив дамби в ніч на 11 квітня 2013 р. на муловому майданчику № 3, що призвів до значного викиду токсичних осадів за дозволені межі. На цей раз масштабній катастрофі вдалося запобігти, але що далі!?

Пропозиції ІБОНХ НАН України для вирішення цього завдання:

- 1) зневоднення накопичених осадів на муловому майданчику із застосуванням геоконтейнерів;
- 2) зниження рівня дзеркала осадів мулової карти за допомогою фільтрувальних модулів;
- 3) комбінована схема, яка передбачає зневоднення осаду за допомогою фільтрувальних модулів із наступним геотубуванням сконцентрованих осадів.

Реалізація пропозиції 2) дає змогу знизити рівень дзеркала мулової карти всього за 1 рік на 1,5 м, що означатиме не лише вивільнення значного об'єму мулових карт, а й істотне зниження навантаження на загороджувальні дамби, втілення пропозицій 1) і 3) – вирішить проблему накопичених осадів.

Способ обезвоживания осадков сточных вод с использованием элементов технологии GeoTube на Бортнической станции аэрации

Д.С. Каменских, В.О. Евдокименко, В.И. Кашиковский

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев
отдел органического и нефтехимического синтеза*

Существует множество различных технологий обезвоживания осадков коммунальных стоков: центрифугирование, фильтрование под давлением или вакуумом в камерных или ленточных фильтр-прессах. Однако эти технологии объединяет один недостаток – они неэффективны при огромных объемах стоков, что характерно для мегаполисов. Единственной оправданной технологией обезвоживания остается гравитационный способ – технология GeoTube, которая является самой простой и дешевой.

На основе данной технологии сконструирована и испытана пилотная установка, позволяющая уменьшать объемы осадков после очистки путем их глубокого обезвоживания. Установка состоит из 12 элементов общей фильтровальной площадью 6 м² и внутренним объемом 180 дм³. Главное отличие пилотной установки от классического использования геоконтейнеров – возможность регенерации фильтровального материала сжатым воздухом.

Установлено, что оптимальная фильтрующая способность системы составляет 50 дм³/(ч·м²). Фильтрат на выходе имеет показатель ХПК на уровне 320–360 мг О₂/дм³ (исходный – 18000 мг О₂/дм³), по взвешенным частицам – 40–65 мг О₂/дм³ (исходный – 13800 мг/дм³).

Таким образом, внедрение данной технологии на очистных сооружениях значительно повысит степень очистки коммунальных сточных вод до уровня нормативов на сбрасываемую воду.

Процес термопрограмованої дегідратації цеоліту NaY як віддзеркалення динаміки його катіонного наповнення

*М.М. Демиденко, К.І. Патриляк, Л.К. Патриляк,
А.В. Яковенко, О.П. Пертко*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
відділ каталітичного синтезу*

Пористість цеоліту типу фожазиту є сукупністю порожнин від комбінації двох структурних одиниць – сода-літових комірок і гексагональних призм. Вони побудовані кремнекисневими й алюмокисневими тетраедрами, причому останні несуть у собі негативні заряди, скомпенсовані одновалентними катіонами натрію, які можуть обмінюватись на інші катіони чи протони, надаючи цеолітам каталітичних властивостей. Активування цеолітних каталізаторів починається зі звільнення пористого об'єму від сорбованої води. Режим активування та вміст у зразку залишкової води визначають поточний розподіл катіонів у цеолітній структурі.

У 30 дослідях з термопрограмованої дегідратації цеоліту NaY встановлено значний розкид закономірностей. Отримані результати розшифровано з позицій асоційованості молекул води з катіонами натрію, яка помітно нижча за ступінь асоційованості молекул аміаку з цими ж катіонами. Показано, що катіонна конфігурація цеоліту змінюється від досліду до досліду, час від часу повторюючись. Ці дані цілком узгоджуються з даними термопрограмованої десорбції аміаку та обумовлені поперемінною динамікою катіонів різної локалізації в цеолітному зерні: від міжкристалічного простору й зовнішньої поверхні кристалів до пористої структури останніх.

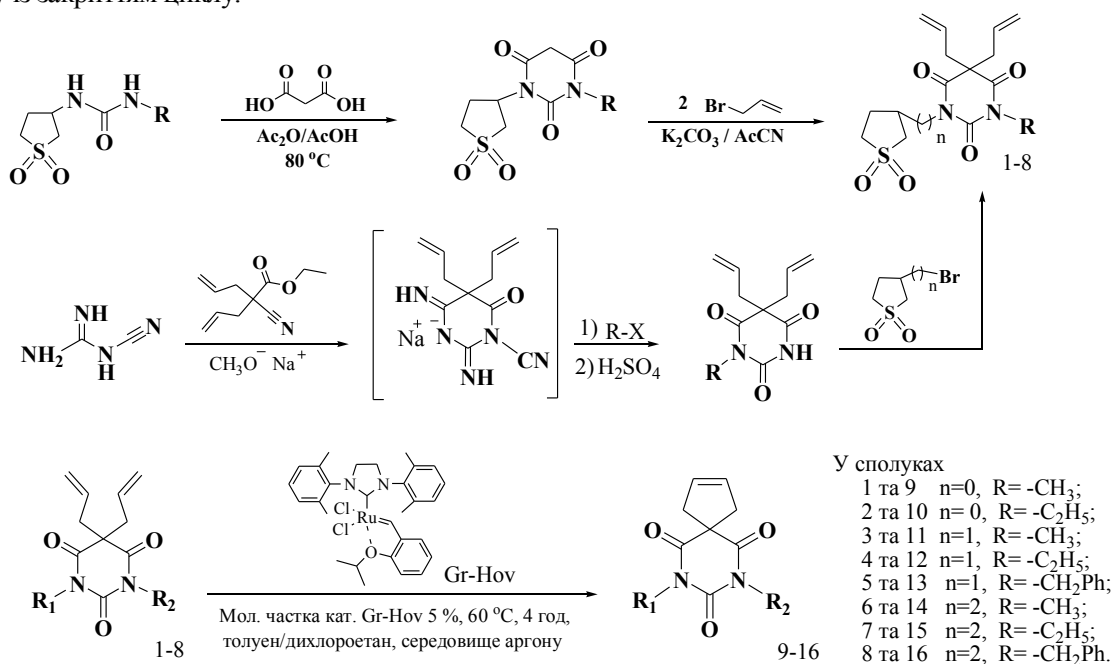
УДК 547.854.5+54.057

Синтез нових 5-спіро-2,4,6-триоксогексагідропіримідинів реакцією метатезису із закриттям циклу

Н.І. Кобишча, В.М. Головатюк, Ю.В. Безуглий, В.І. Кашиковський

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
відділ органічного та нафтохімічного синтезу*

Реакції метатезису із закриттям циклу (RCM) відкривають нові практичні можливості для одержання спіроциклічних систем різних типів. Крім того, в утворюваних сполуках зберігається подвійний зв'язок, який за потреби може бути функціоналізований. Ми вивчали можливості застосування рутенійвмісних каталізаторів метатезису для отримання 5-спіро-2,4,6-триоксогексагідропіримідинів. З цією метою було синтезовано низку нових 5,5-діалілзаміщених сульфоланільвмісних 2,4,6-тригідроксипіримідинів (1–8) та вивчено їх поведінку в реакціях метатезису із закриттям циклу.



Синтезовані таким методом нові спіроциклопентенільвмісні похідні 2,4,6-триоксогексагідропіримідинів (9–16) можуть бути перспективними як потенційно біологічно-активні речовини.

УДК 544.173:544.723.3

© 2013

Інтерпретація кривих термодесорбції з поверхні твердих каталізаторів і носіїв

Д.В. Молодий, Л.В. Головка

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
лабораторія сорбентів та носіїв*

Метод термодесорбції із твердих тіл широко застосовують для дослідження хімії поверхні твердого тіла. Існує кілька підходів для оцінювання енергії розпаду поверхневих і структурних комплексів у твердих тілах у процесі термодесорбції. Для інтерпретації кривих термодесорбції вуглецевих адсорбентів різної природи ми використали метод Цветановича: двох темплатованих вуглецевих молекулярних сит із розпушеною й ущільненою структурами, гемосорбента СКН, активованого антрациту АУА і колоїдного графіту.

На основі вивчення термічної стійкості функціональних груп зазначених п'яти вуглецевих матеріалів різної природи і зіставлення отриманих даних зі складом функціональних груп, визначених титриметричним методом, показано, що оксидні шари на вуглецевій поверхні формуються однаково і мало залежать від природи самого вуглецевого матеріалу. Встановлено також, що сильноокислотні карбоксильні групи мають меншу термостійкість порівняно з кислотними групами меншої сили.

УДК 544.6.018.463; 579.6

© 2013

Отримання і властивості композитної мембрани на основі бактерійної целюлози та протонної йонної рідини

¹С.П. Рогальський, ¹В.А. Бортишевський, ¹Р.В. Корж, ²І.Є. Заєць,
²Н.О. Козирівська, ¹О.П. Тарасюк, ³С.І. Лобок

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ;

²Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, Київ;

³Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Метою роботи було отримання протонообмінної мембрани на основі бактерійної целюлози (БЦ), яка мала б високий рівень протонної провідності при температурі понад 100 °С за відсутності вологи.

Отримано гідрогель БЦ за допомогою бактерії *Glucanacetobacter sp.* в живильному середовищі, яке включало 2 % глюкози, 0,5 % екстракту дріжджів, 0,5 % пептону, 0,25 % гідрофосфату натрію, 0,18 % лимонної кислоти (рН 6). Для отримання полімер-електролітної мембрани БЦ насичували протонною йонною рідиною дибутилфосфатом імідазолію (ІМ-ДБФ). За результатами термогравіметричного аналізу композит БЦ/ІМ-ДБФ є термічно стійким до 200 °С.

Протонну провідність мембрани БЦ/ІМ-ДБФ визначали за допомогою електрохімічного імпедансу (потенціостат Autolab і вимірювальна комірка з ртутними електродами) при змінній напрузі 125 мВ у діапазоні частот 0,1 Гц–1 МГц. Встановлено, що при кімнатній температурі питома протонна провідність композитної мембрани становить 0,005 См/см і зростає на один порядок у разі підвищення температури до 130 °С. Таким чином, мембрана БЦ/ІМ-ДБФ має переваги над традиційними протонообмінними мембранами типу Nafion, такі як високий рівень протонної провідності при підвищених температурах за відсутності вологи, а також доступність і простота виготовлення.

УДК 544.1. 544.47

Особливості синтезу спиртів C₁–C₄ та диметилового етеру в присутності дрібнодисперсних каталітично-активних оксидів металів

Н.Ю. Хімач, Є.В. Полункін, С.Л. Мельникова

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ

відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів

Одним із перспективних напрямів зменшення токсичних викидів в атмосферу об'єктами автотранспорту є застосування синтетичного альтернативного палива чи високооктанових компонентів на основі суміші аліфатичних спиртів. У зв'язку з цим проблема вибору параметрів процесу синтезу зазначених речовин для зменшення їх собівартості є досить актуальною. Збільшення активності/селективності процесу може бути реалізоване або шляхом покращення властивостей катализатора, або розробкою принципово нових підходів їх реалізації. Численні дослідження в останні десятиріччя показали, що нестационарний стан катализатора може бути використаний для збільшення ефективності каталітичних процесів [1]. Тому було вирішено провести дослідження синтезу спиртів та ДМЕ з використанням катализатора, активованого шляхом процесу диспергування, який і забезпечує перебування катализатора в нестационарних умовах. Процес диспергування – складний фізико-хімічний процес, за якого реалізується комплекс явищ, що спричинюють виникнення механохімічних ефектів при активації твердих тіл. Автори праці [2] зазначили, що в місці контакту частинок, які співударяються, розвиваються достатньо високі тиски й відбуваються деформації зсуву. Ми провели лабораторні дослідження конверсії синтез-газу в спирти C₁–C₄ та диметиловий етер (ДМЕ) у проточних умовах за атмосферного тиску з використанням промислового катализатора СНМ-У (CuO–ZnO–Al₂O₃). Останній методом адгезії наносили на скляні кульки діаметром 1–1,2 мм. Активація й диспергування катализатора відбувалось внаслідок механічного співударяння кульок із заданою частотою (5 Гц). У результаті проведених експериментальних досліджень встановлено можливість утворення як метанолу, так і ДМЕ із селективністю 5 і 80 % відповідно. Загальний ступінь конверсії за вуглецем становив 63,8 % на 1 г катализатора.

1. Сборник трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых учёных, *Катализ: от науки к промышленности*, Новосибирск, 2011 г.

2. Аввакумов Е.Г., *Механические методы активации химических процессов*, М., Наука, 1986.

УДК 57.085.23; 576.535.2

© 2013

Синтез вторинних метаболітів у культурах клітин та рослинах-регенерантах *Digitalis purpurea* L. і *Vinca minor* L.

Л.Г. Льошина, О.В. Булко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
відділ хімічного регулювання стресостійкості рослин

З використанням вискоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) показано зміни синтезу біологічно активних сполук в отриманих нами культурах клітин (культура калюса та культура коренів "hairy roots") і рослинах-регенерантах із цих культур у барвінку малого *V. minor* та наперстянки пурпурової *D. purpurea* L.

Показано, що індольний алкалоїд вінкамін – основний вторинний метаболіт барвінку – присутній в усіх зразках у різних кількостях. Найменшу його кількість (0,31 %) виявлено в калюсній культурі. В корінні рослин-регенерантів його було визначено 7,96 %, у зеленій частині – 45,44 %, що свідчить про те, що цей алкалоїд не є коренеспецифічним. Інтактні рослини містили 11,94 % вінкаміну, що менше, ніж у рослинах-регенерантах з культури коренів і калюсної культури.

ВЕРХ-профіль кислотних екстрактів серцевих глікозидів культур клітин і рослин наперстянки пурпурової показує, що порівняно з контролем (нетрансформовані рослини), кількість речовин в якому взято за 100 %, в культурах клітин вторинних метаболітів синтезується на 80–90 % менше. У рослин-регенерантів цей показник залежав від трансформуючого штаму *Agrobacterium rhizogenes*. Так, трансформація рослин штамом R-1601 підвищувала синтез вторинних метаболітів у регенерованих рослин на 81 %, а в регенерантах, трансформованих штамом 15834 – на 56 %. Синтез речовин у різних ліній одного й того самого трансформанта практично не відрізнявся.

УДК 57.011:577.352:615.01

QSPR-модель проникності ФАВ сквозь біомембрани с использованием как дескрипторов физико-химических параметров монослойных пленок Ленгмюра

А.М. Ляхов, В.В. Ковалишин, В.В. Прокопенко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ
відділ медико-біологічних досліджень

Разработаны QSPR-модели проникности гематоэнцефалического барьера (ГЭБ) и кожи с использованием как дескрипторов параметров взаимодействия ФАВ с монослоями Ленгмюра из ДСФХ (площадь одной молекулы липида в монослое при нулевом поверхностном давлении (ПД); параметры, характеризующие энергию взаимодействия субфаза–субфаза, субфаза–липид, липид–липид; изменения свободной энергии поверхности; критическое ПД; изменения ПД во времени).

Использовалась выборка из 175 ФАВ с известными значениями $\log K_p$ и $C_{\text{brain}}/C_{\text{blood}}$. Рассчитаны 1700 дескрипторов, описывающих свойства и структуру соединений. Для построения QSPR-моделей использованы Ассоциативные нейронные сети (ASNN). Точность моделей оценивали методом 5-кратной перекрестной проверки. Область применения моделей определена с помощью индекса Дайса (DI). Для тестируемого соединения прогноз считался достоверным при $DI > 0,7$.

Статистические коэффициенты, рассчитанные с помощью ASNN

Модель	Набор	Набор 1	Набор 2	Набор 3	Набор 4	Набор 5	Общий набор
Проницаемость ГЭБ	Обучения	0,86	0,83	0,86	0,87	0,89	–
	Тестовый	0,86	0,93	0,85	0,62	0,77	0,81
Проницаемость кожи	Обучения	0,86	0,88	0,85	0,88	0,85	–
	Тестовый	0,86	0,77	0,90	0,79	0,85	0,84

4'-Гідроксифлавоны як інгібітори протеїнкінази СК2. Пошук, оптимізація та біологічне тестування

*О.В. Остринська, В.Г. Бджола, А.Г. Голуб, В.М. Сапелкін,
А.О. Приходько, О.П. Кухаренко, С.М. Ярмолюк*

*Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, Київ
відділ біомедичної хімії*

СК2 – це серин/треонінова протеїнкіназа, надекспресія та гіперактивація якої пов'язані з великою кількістю захворювань, тому дизайн інгібіторів цього ензиму дуже актуальний.

Ми ставили собі за мету розробку й дослідження нових синтетичних інгібіторів протеїнкінази СК2 на основі похідних флавону. Для пошуку нових інгібіторів СК2 було використано рецепторно-орієнтований віртуальний скринінг бібліотеки, яка налічувала 100 000 низькомолекулярних органічних сполук. У результаті докінгу відібрано 49 похідних флавону. Тести *in vitro* показали, що 19 із них пригнічували активність СК2 з $IC_{50} < 30 \mu M$. Для з'ясування напрямів подальшої хімічної оптимізації сполук проаналізовано залежність хімічна структура–біологічна активність похідних флавону. Методами комп'ютерного моделювання встановлено особливості їх взаємодії з АТФ-акцепторним сайтом СК2. В результаті спрямованої хімічної оптимізації додатково було синтезовано 28 похідних 4'-гідроксифлавону, з яких 80 % мали субмікромольну активність відносно СК2 в біологічних тестах. Встановлено, що отримані інгібітори мають АТФ-конкурентний тип зв'язування й селективні по відношенню до СК2.

Отже, методами комп'ютерного моделювання та спрямованої хімічної оптимізації отримано нові синтетичні інгібітори протеїнкінази СК2 серед класу флавонів, які значно активніші порівняно зі своїми природними аналогами. Висока ефективність отриманих інгібіторів дає підставу для їх використання як для біологічних досліджень, так і для розробки терапевтичних засобів.

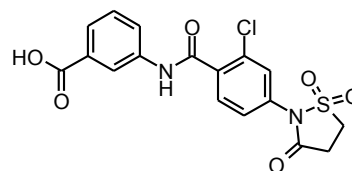
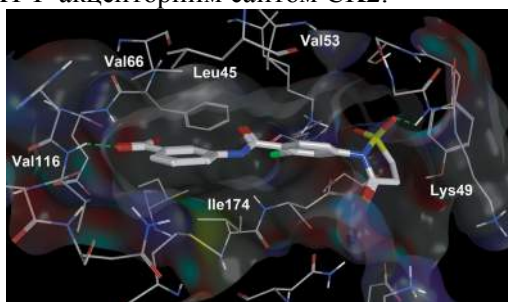
УДК 577.1

Комп'ютерний дизайн і синтез інгібіторів протеїнкінази СК2

М.О. Чеканов, А.Р. Синюгін, О.В. Остринська, С.М. Ярмолюк

*Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, Київ
відділ біомедичної хімії*

Нами представлено синтез та результати випробування *in vitro* 64 нових похідних 2-фенілізоthiazolidин-3-он-1,1-діоксиду як нового класу інгібіторів протеїнкінази СК2. Цей клас сполук виявлено за допомогою гнучкого докінгу віртуальної бібліотеки з 1037 сполук [1]. Оптимізація, що базувалась на даних біохімічного скринінгу і молекулярного моделювання, привела до ідентифікації ефективного інгібітора протеїнкінази СК2 3--[2-хлоро-4-(1,1-діоксо-3-оксоізоthiazolidин-2-іл)бензоїл]аміно}бензойної кислоти (**1**) ($IC_{50} = 1,5 \mu M$). Її специфічність перевірено на двох серин/треонінових (ASK1, Аутога А1) та одній тирозиновій (FGFR1) протеїнкіназі. З'ясовано, що сполука (**1**) *in vitro* є селективною по відношенню до СК2. На основі даних, отриманих у ході біохімічних тестів і докінгу, досліджено взаємозв'язок хімічна структура–біологічна активність (SAR) синтезованих сполук, запропоновано типи зв'язування синтезованих сполук із АТФ-акцепторним сайтом СК2.



$IC_{50} = 1,5 \mu M$

Взаємодія сполуки **1** з АТФ-акцепторним сайтом протеїнкінази СК2.

1. Chekanov M.O., Synyugin A.R., Lukashov S.S. Yarmoluk S.M., The synthesis of 2-phenylisothiazolidine-3-one dioxide derivatives as inhibitors of protein kinase CK2, *Ukr. Bioorg. Acta.*, 2009, 7 (1), 62–64.

Department of Chemical Technology and Research of BPCI NAS Ukraine. Intentions and Accomplishments.

L.M. Shkaraputa

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-98-00*

Department of Chemical Technology and Research – DCTR – was created in 1977. Academician Gutyrya V.S., Prof. Sklyar V.T. and Prof. Shkaraputa L.M. defined the core area of research as development of scientific basis of industrial production bioorganic, organic and petrochemical products. They also formulated department's mission statement and philosophy. The core factor in defining these areas was recognition of the fundamental difficulties in transferring laboratory level syntheses and recipes into high volume industrial production. Only by means of creating and employing complex mathematical models to describe the chemical reaction patterns and dependencies, one can develop approaches of efficient large-scale production, creation and optimization of appropriate equipment tool-sets. In light of the chosen R&D direction, the efforts of the Department's staff are focused on analyzing the mechanisms, kinetics, thermodynamics, thermo-physics, hydrodynamics of chemical interactions, creating and enhancing chemical process models, developing and optimizing the production equipment, procedures and technical know-how.



DCTR researchers (Shkaraputa L.M., Kononov O.V., Tyshchenko L.O.) were first to discover that electrophilic addition of chlorine to olefins in water may proceed according to both associative as well as the dissociative mechanisms. Thus, the criterion for differentiating areas of bi- and tri-molecular interaction was uncovered. Based on fundamental chemical acts, for the first time the correlations describing the speed of formation of the products were determined, and conditions



enabling determination of the current concentration of olefines vs. conductivity of the reaction mixture were uncovered, thus considerably simplifying determination of kinetic constants. The mathematical expressions that adequately describe the process were established, the algorithm of optimization and calculation of the non-stationary modes were developed, that was realized in the original methods of generating 3-chlor-4-oxy- and 3,4-dichlorotholane-1,1-dioxides (Shkaraputa L.M., Kononov O.V., Sklyar V.T.).

Process sulfatization was also studied by similar approach. The mathematical description of the twin-screw reactor-mixer was formulated that takes into account the regular patterns of transporting, warm-up, crystallization and actual chemical transformation of reagents mixture under continuous evacuation of one of the ingredients. These researches enabled development and successful demonstration of the production process to generate highly-efficient substances for treatment of cotton fabrics “ЛЮП” and “ДИМОС” in high volume (Shkaraputa L.M., Sklyar V.T., Bezmenova T.E., Usenko Yu.N., Sidorova O.S.).

DCTR experts proposed effective emulsion stabilizers “ЭС-2”, “ЭС-4”, “БЭС-1”, developed technologies for directed emulsion and acid treatments of the by-face areas, technologies of mining hole muffling by reverse emulsions on the basis of “ЭС-2” emulgators (Sklyar V.T., Kendis M.Sh., Gluschenko V.M.). The thermo-physical and thermo-chemical properties of reagents, thermodynamic and kinetic parameters of interaction between deep blue tailings of SFA and dextramine were studied and the adequate mathematical models of processes in different types of reactors were designed. Based on optimization technological regulations *were developed to produce 5000 t of “ЭС-2” and “ЭС-4” on Drohobytch oil refinery* (Shkaraputa L.M., Sklyar V.T., Danilenko V.V., Tabakov A.V.). Production revenues exceeded 30,000,000 soviet roubles.



The department has conducted (Shkaraputa L.M., Bepalyj A.S., Danilenko V.V., Tabakov A.V.) large scale selection of the alternative raw material and development of compounding and technological processes to synthesize composition binders from inefficiently utilized substances and by-products of oil refining (oil slurry, sour tar, asphalt-extract mixtures (AES), tar, rubber wastes, etc) for road construction and coke technology. The ways of affecting quality factors were found. Effective alloying admixtures and accessible catalysts which enable generating binders without involving traditional air oxidation were offered. The new binder recipes were recognized as original inventions. It was shown that the use of cavitation influence not only radically improves component mixing, but due to its high-energy impact enables the factor of 4–12 acceleration of the chemical processes of generating binders via compounding and oxidation. The dependences between geometry of the supercavitational mixer, modes of circumfluence and terms of oxidation were investigated, the mathematical model of the supercavitational mixer and calculation methodology of its construction were created (Shkaraputa L.M., Tyshchenko L.O., Shevchenko L.A.). *The technology for generating high-quality compositional binders “БЛІВ”, “КВАГУ”, “КВАГУ-Б” were developed and implemented at Kremenchug oil refinery* (Shkaraputa L.M., Danilenko V.V., Sklar V.T., Bepaly A.S., Tabakov A.V.) to produce 200,000 tons/year binders for road construction and briquetting of coke. The use of tar, sour tar and oil slurry, promoted improvement of the ecological aspects of production.

DCTR staff studied possibilities to synthesize binders for road building based on oil products with high paraffin content and wastes which had accumulated at Drohobych oil refinery. The department developed recipes for producing high-quality road building binder compounds “KB”, and liquid emulsion composition binders “KBЖ”, that were used for macadam blackening and preparation of the road mixture to generate the coating. As a result, *the industrial production of binders for road construction was established for the first time at Drohobych oil refinery with production volumes of 20 thousand tons per year based on original technological process.*





in Chernobyl. The mobile layer of soil particles were saturated with oil products and formed films, which prevented dust migration, even when been destroyed under the tires of heavy trucks. **The specifications on oil slurry and technological recommendations for dust suppression were developed and over 10 thousand tons of slurry were used in May–June 1986 under the direction of DCTR employees** (Shkaraputa L.M., Manojlo O.I.)

The original synthetic decontamination detergent composition was designed (Krentkovska O.J., Shkaraputa L.M., Kukhar V.P.) **and applied at Chernobyl Nuclear Power Plant** for decontamination and laundering of clothing and sheets in cold water (from +5 °C) based on the special assignment from the Ukraine Ministry for Chernobyl. The production technology was developed, the experimental lots of the new synthetic detergent and decontamination composition was produced and proved its effectiveness at JV “Complex”.

DCTR has offered the alternative sources of raw materials for synthesizing technological oils used in steel wire drawing. The original compound was synthesized for this purpose, which exceeded by the factor of 1,5–2 the operational parameters of all known alternatives, and the process technology was developed (Danilenko V.V., Shkaraputa L.M., Kendis M.Sh.).

Per the request from the Ministry of Construction, its were developed synthetic hydrophobic coatings of cardboard air-ducts for use in heating and air circulation systems (Bespalj A.S., Shkaraputa L.M., Danilenko V.V.). Experimental lot of such air-ducts passed all testing successfully.

Research and development of emulsifiers and inhibitors was extended into the area of corrosion inhibitors for oil production equipment, new recipes and technologies were created. New recipes for synthetic inhibitors for these targets without hydrogen sulfide, the “Дорад-11”, and with hydrogen sulfide, the “Дорад-1ВЦ” were designed (Shkaraputa L.M., Sklyar V.T., Danilenko V.V., Tabakov A.V.). Their operating characteristics drastically exceed the characteristics of the known inhibitors, while their cost is the factor of 2 lower. The “Дорад-1ВЦ” inhibitor was tested at “Buzuluknafta”, with its high efficiency proven experimentally, while tests at Poltava NGBY proved effectiveness of “Дорад-11” product.

In 1992 the development of technology to produce the equivalent of azidothymidine (“Теозидин”), the HIV treatment drug, was started. Using developed stage-by-stage process control, the optimization of “Теозидин” synthesis by route D-glucose – 2-desoxy-D-ribose – thymidine – “Теозидин” was successfully realized (Shkaraputa L.M., Kononov O.V., Polyakov O.D., Danilenko V.V., Yazlovitsky A.V., Lushnik I.S.) and high quality thymidine was prepared. The preclinical study of “Теозидин” was conducted, its identification tests were developed, it’s specific action and margin toxicity were studied. The main conclusion of the virologists was that “the inhibiting action of the domestic drug is equivalent to that of Retrovir”, and that “we may ascertain the similarity of symptomatic outcomes of the corresponding reactions to toxic influence of the AZT (“Теозидин”) substance and Retrovir drug”. The State Scientific and Research Institute “Khimfarmproekt” conducted analysis of “Теозидин” R&D and volume production location. Principal technological schemes were developed to produce the substance on the Cherkassy Chemical Reagents Plant. It was calculated that the cost of 1 kg of “Теозидин” would be significantly lower in comparison with Retrovir, produced by “Velkom” and “Тимазид”, produced by the Russian association “AZT. Thus, the production of domestic “Теозидин” should save Ukraine from \$2,000 to \$9,000 for every kilo of the drug. Also **efficient synthesis of AIDS treatment drug D4T was also developed**, the process control and the technological recipes were developed. The D4T samples were prepared for preclinical tests (Shkaraputa L.M., Kononov O.V., Polyakov O.D.).

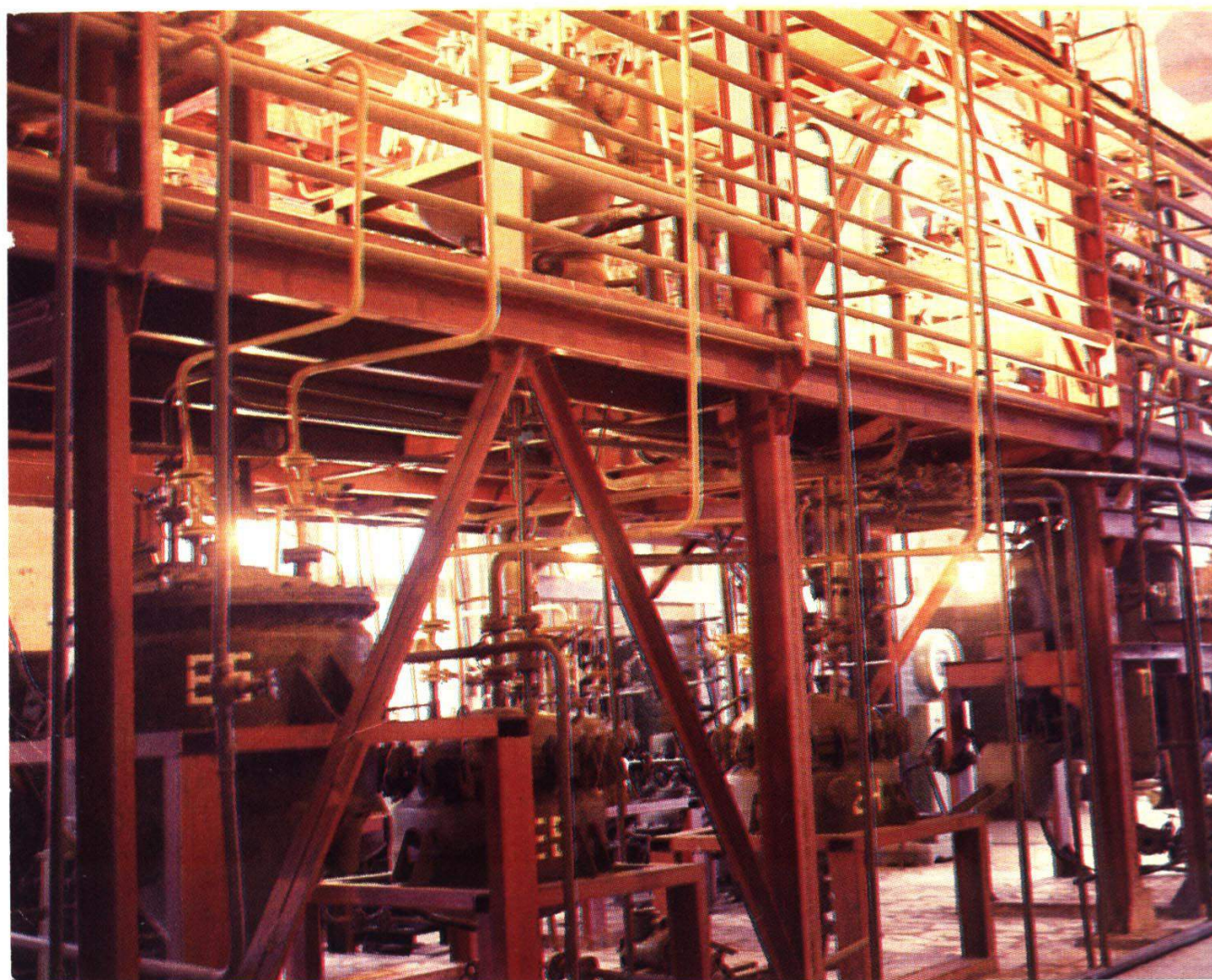
Unfortunately the top managers of Ukraine Committee on AIDS showed lack of interest in organization of domestic HIV inhibitors production and further financing of the development and scale production of AZT and D4T was stopped.

Hundreds of thousands of tons of binders “БШВ”, “КВАГУ”, “КВАГУ-Б”, “КВ” and “КВЖ” have been produced. Implementation of these technological processes for production of compositional binders allowed significant reduction of energy costs while utilizing sour tar, oil slurry, wastes, and practically eliminating harmful emissions into the atmosphere.

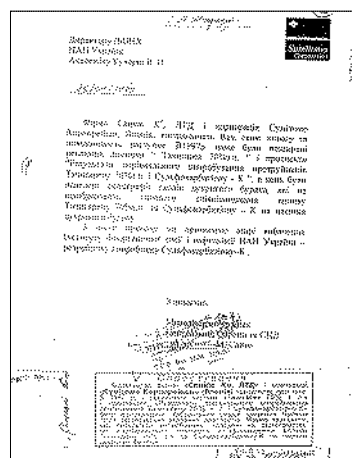
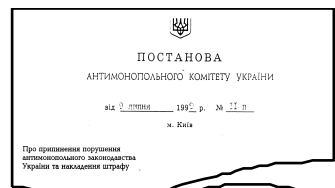
The practical experience to work with by-products and wastes of oil refining enabled to offer (Shkaraputa L.M.) facilities to curb dust formation in the site of Chernobyl Nuclear Power Plant after disaster in May, 1986. For dust suppression on the roads it was recommended to apply oil slurries and oil refining wastes accumulated at oil-processing factories. The effectiveness of this oil slurry based methodology was proven

At the same time the importance of such research was manifested in the State Award by the Russian Federation given to the ex-employee of DCTR O.V. Kononov for development of the Russian equivalent of AZT.

In the early 1980-s potassium N-(1,1-dioxothiolan-3-yl) dithiocarbamate was synthesized. The compound was called “Сульфокарбатион-К” (CKK). Out of many thousands of synthesized compounds only very few passed biological, toxicological and ecological tests are economically viable and become commercial products. Certification of agrochemicals is a very long and complex process, which typically requires around 1000–1500 man-years and 50–100 Millions of US dollars. While developing CKK technology the key chemical reactions were studied precisely. Detailed understanding of amination of 3-thiolen-1,1-dioxide enabled .to find original catalysts of the process which allowed to accelerate the reaction in 6–8 fold and to boost both efficiency and selectivity of the process. The kinetic and thermodynamic parameters, thermo-physical characteristics of the reaction mass were investigated and the adequate mathematical models of the process were created. The optimum process parameters were determined: the process duration was shrunk from 28–48 hours to 2–4 hours, a pressure was reduced from 25–30 to 3–5 atm, and a problem of ammonia recycling was resolved. The experimental verification showed that the product yield increased from 76–80 % to 93–98 %, and the selectivity – from 76–86 % to 95–99 % (Shkaraputa L.M., Kononov O.V., Sidorenko V.M., Sklyar V.T., Danilenko V.V.). Previous attempts to synthesize even small amounts of “Сульфокарбатион-К” showed that the previously known dithiocarbamation methods were unsuitable for industrial production due to low yield, considerable toxicity of target product and big amount of waste generated. DCTR researchers uncovered conditions for high-selectivity generation of dithiocarbamates and proved the effectiveness of programmable delivery of the initial ingredients into the reaction area. As a result of conducted research, the mechanism of reaction between amines and carbon disulfide was revised (Shkaraputa L.M., Kononov O.V., Polyakov O.D.). The regular patterns of dithiocarbamation in the variable mass reactor were described quantitatively. The optimum distribution of reagents introduction was determined. ***The original methods of CKK production were developed and the set of the experimental installations was designed and constructed allowing production of up to 20 tons of CKK per year (Shkaraputa L.M., Sklyar V.T., Zhukovsky V., Danilenko V.V., Abrosimov V.F., Gusak V.G.). CKK is now utilized across nearly 800 thousands of hectares of farmlands.***



“Сульфокарбатион-К” is registered as the protectant for seeds of sugar beets, wheat, corn, barley, rape, buckwheat, millet and potato sprouts (Shkaraputa L.M., Sasinovich L.M., Danilenko V.V., Kotenko S.I., Tyshchenko L.O., Shevchenko L.A.). It allows 2 to 3



fold reduction in costs associated with preparing wheat seeds, significantly increasing production yields. CKK application methodologies were recognized as original inventions. The Ministry of Agrarian Policy has defined the need for products of this group in the amount

of ≈3000 tons per year. Introduction of CKK resulted in investments of over \$200,000 in Ukrainian economy. World-famous Japanese companies “Sankio Ko Ltd” and “Sumitomo Corporation” have officially recognized that “Сульфокарбатион-К” was on par with one of their flagship products – protectant Tachigaren. There wasn’t a single agrochemical in this class developed throughout the entire history of USSR and independent Ukraine. Later on, based on the success of CKK, a whole series of chemical methodologies was developed for plant protection via the surface contact mechanism (Shkaraputa L.M., Danilenko V.V., Alimova O.V., Kotenko S.I.).



By expanding the methodology of generating N(1,2-dioxothiolan-3-il) potassium dithiocarbamate jointly with the National Medical Academy the original highly effective antimycotic drug “Теобон-дителиомикоцид” was conceived and its technological processes developed and optimized (Shkaraputa L.M., Kononov O.V., Sasinovich L.M., Danilenko V.V., Tyshchenko L.O., Shevchenko L.A., Kolyadenko V.G., Stepanenko V.I.). Research of



its toxicity and specific activity was showed that it is much safer than the majority of antimycotics and antiseptics. It suppresses the malignant fungi *Candida albicans*, *Candida tropicalis*, *Trichophyton rubrum*, *Microsporum canis*, etc, and a number of bacteria of intestinal and coccal groups.

The clinical trials of this drug showed that it is safer and more effective than the known klotrimazol and mikoazon drugs, and that it enables to shorten the treatment term by 25 %. The Ministry of Health of Ukraine has registered the substance “Теобон-дителиомикоцид” and the two medical forms cre-



ated on its basis (one – ointment and one – powder for solution preparation). **309 anti-fungal drugs were registered in Ukraine's history with only two of them developed domestically in Ukraine and one of these two drugs was "Теобон-дитиомикоцид"**. The production of ointment "Теобон-дитиомикоцид" was established with nearly 65,000 packs sold to date.

Application of extruded polyolefin coatings is one of the most effective means of passive anticorrosive protection. Their unique advantage is high physical-mechanical, dielectric and anticorrosive properties. However, such isolating coatings are typically applied when pipes are heated to 150–220 °C (Shkaraputa L.M., Mitrokhina L.L.,



Morozova I.P., Alimova O.V., Abrosimov V.F.). Department



researchers **have designed original materials which enable application of the extruded polyethylene coatings at as low temperatures as 15–20 °C**. The series of tests conducted by NBP "Ukrtruboizol" plant has experimentally proven that the coatings developed at DCTR had much better adhesion to steel and exceeded the DSTU 4219, GOST R 51164 and DIN 30670 standard specifications, while their radius of sheet detachment during cathode polarization was only 2–3 mm, with the specification of up to 11 mm. At the same time their production, installation and maintenance costs can be significantly reduced by eliminating the need for expensive pipe heating, cooling and chemical deposition on equipment. **This newly-developed "cold" surface coating technology is on par with the world's leading edge methodologies.**

Departments' list of publications includes 3 books and 300 journal articles, while 70 patents were granted. Two of the researchers were granted Doctor of Sciences Titles, while eight – defended Candidate of Sciences Dissertations. For the past 12 years Department members supported review and publication of the "Catalysis and Petro-chemistry" journal (Tyshchenko L.O., Shevchenko L.A., Shkaraputa L.M.).

Apart from the aforementioned experts, the list of researchers who provided significant contributions to the department's achievements includes Cherednichenko V.I., Gordienko A.G., Tereshchenko V.A., Matyash L.P., Kuznetsov V.O., Gisar K.V., Sklyar V.T., Rudenko L.I., Zinov'eva L.V., Gusak V.G., Gusak G.P., Voronova O.S., Novitskaya L.D., Lebedeva O.E., Zaika T.D., Mironova Z.M., Schur V.P., Evseeva L.S., Litvinenko V.M., Leychkis I.M., Ischuk S.Yu., Hrutba V.O., Popsuyko O.M., Han V.-E., Vorontsova L.S., Nazarova N.I., Shaporenko T.V., Belova N.A., Tumanyan O.I., Makovej N.M., Manoilo O.M., Kalashnikov M.B.

Was received to the editorial office 22.10.2013

Відділ хіміко-технологічних досліджень. Наміри і досягнення.

Л.М. Шкарапута

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 559-98-00*

Відділ хіміко-технологічних досліджень (нафтохімічної технології) створено у 1977 році. Основний напрямок досліджень, мета, ідеологія всієї роботи – розробка наукових засад промислового виробництва продуктів біоорганічного, органічного та нафтохімічного синтезу, сформульовано академіком В.С. Гутирею, д.т.н., проф. В.Т. Склярюм і д.т.н., проф. Л.М. Шкарапутою. При визначенні наукового напрямку визначальним було розуміння неможливості і недоцільності простого переносу умов лабораторного синтезу у промисловість. Тільки створення та дослідження математичних моделей, що достовірно описують закономірності хімічного перетворення, може виявити шляхи раціонального виробництва, вирішити питання масштабування, апаратного оформлення і оптимізації. У межах вибраного наукового напрямку зусилля співробітників відділу зосереджені на проведенні аналізу механізмів хімічної взаємодії, дослідженні кінетичних, термодинамічних, теплофізичних та гідродинамічних закономірностей, створенні та дослідженні математичних моделей процесів, оптимізації, вирішенні питань апаратного оформлення, розробці технологічних регламентів, технічних умов, створенні та освоєнні установок та виробництв.

Отдел химико-технологических исследований Намерения и достижения.

Л.Н. Шкарапута

*Інститут біоорганічної хімії та нефтехімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 559-98-00*

Отдел химико-технологических исследований (нефтехимической технологии) создан в 1977 году. Основное направление исследований, цель, идеология всей работы – разработка научных основ промышленного производства продуктов биологического, органического и нефтехимического синтеза, сформулированы академиком В.С. Гутырей, д.т.н., проф. В.Т. Склярюм и д.т.н., проф. Л.Н. Шкарапутой. При определении научного направления определяющим было понимание невозможности и нецелесообразности простого переноса условий лабораторного синтеза в промышленность. Только создание и исследование математических моделей, достоверно описывающих закономерности химического превращения, может выявить пути рационального производства, решить вопрос масштабирования апаратного оформления и оптимизации. В рамках выбранного научного направления усилия сотрудников отдела сосредоточены на проведении анализа механизмов химического взаимодействия, исследовании кинетических, термодинамических, теплофизических и гидродинамических закономерностей, создании и исследовании математических моделей процессов, оптимизации, решении вопросов апаратного оформления, разработке технологических регламентов, технических условий, создании и освоении установок и производств.

Patrylak Kazymyr Ivanovych *To 75 anniversary of the birth*



Patrylak Kazymyr Ivanovych was born in Poland, on December 16, 1938. In 1946 his family has been moved to Ukraine (Ternopil obl., Zboriv reg., vil. Gai Roztotski), where he completed the secondary school. In 1956–1961 he studied in Lviv Polytechnic Institute (“Oil and Gas Technology” specialty) and then has been directed to Polymer and Monomer Chemistry Institute of Academy of Sciences of Ukraine. Since then he work in the system of Ukrainian National Academy, where he was promoted from Engineer to Head of Department. He is Candidate of Chemical Sciences (PhD) from 1969 and Doctor of Sciences (Chemistry) from 1986. During 1991–2012 K.I.Patrylak headed the Department of Catalytic Synthesis of Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine (IBCP NASU), where presently he fills the position of Leading Researcher holding at the same time the position of Professor of National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute” (NTUU “KPI”).

K.I. Patrylak is author and co-author of over 250 scientific works, including two monographs and 25 patents. His scientific interests are centered on the investigation of complex heterogeneous and heterogeneous-catalytic systems using developed by him precision experimental methods and the theoretical approaches.

In 1970–1980 K.I. Patrylak has proposed a non-equilibrium physico-chemical urea-inclusion-compounds-formation model which is based on the sign variable differences of the fundamental physico-chemical properties of urea in the bulk state and in the form of clusters in the wide temperature range.

The last time these ideas are transferred to disperse catalyst systems what allowed to conclude about some optimum size of particles, when catalyst, starting from a certain temperature, is characterized by maximum efficiency for particles of a minimum size, but of being fully-formed in their crystalline structure.

It is shown that on above sign variable differences the oscillatory adsorption and oscillatory proceeding of a range of carbonium-ion reactions as well as the driving forces and switching mechanisms of these processes are based.

By K.I. Patrylak a number of acid zeolite catalysts basing on domestic raw materials are developed. The studies of the reactions, which underlie the major oil refining and petrochemistry processes, together with the nature of the catalytic activity are resulted in the proposed mechanisms for corresponding carbonium-ion hydrocarbon reactions.

In 1986-1989 K.I. Patrylak was an active participant of the Chornobyl nuclear power plant catastrophe liquidation. He has developed and implemented on hundreds of hectares the technology of lasting chemical-biological consolidation of the dustiest sand areas of the Estrange zone.

At this time, K.I.Patrylak is working successfully upon the creation of original homogeneous and heterogeneous catalytic technologies for production of biodiesel fuel on the base of different vegetable oils by their transesterification with ethanol.

An especial attention K.I. Patrylak pays to the preparation of scientific change: among his students are 11 PhDs, one Doctor of Sciences (Chemistry), more than 30 engineers and masters. He is a member of the Specialized Scientific Council at IBCP of NASU for defense of candidate and doctor theses, a member of the NTUU “KPI” State Examination Committee, is a member of the Editorial Boards of the journals "Theoretical and Experimental Chemistry" (Ukraine), “Petrochemistry” (Russia) and digest “Catalysis and Petrochemistry” (Ukraine).

He was awarded by Government by three medals, by Charter of Chornobyl nuclear power plant catastrophe liquidation Government Committee, Honorary Charter of the Presidium of National Academy of Sciences of Ukraine, and Charter of the Supreme Soviet of Ukraine.

Editorial boards of Digest, colleagues, students, post-graduate students congratulate Kazymyr Ivanovych with his birthday and wish him good health, inspiration for new discoveries and creative longevity.

Brei Volodymyr Viktorovich *To 60 anniversary of the birth*



Brei Volodymyr Viktorovich was born in Chernigiv region on October 28, 1953. In 1976 he graduated M.V. Lomonosov Moscow State University (Chemistry Faculty).

Post-graduate school held at the L.V. Pysarzhevskiy Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine (NASU). In 1982 he has defense the thesis of Candidate of Chemical Sciences (PhD). During 1982–2003 V.V. Brei worked in Institute of Surface Chemistry of NASU, where he was promoted from Senior Researcher to Deputy Director of Institute. From 2002 V.V. Brei is Doctor of Sciences (Chemistry): Thesis “Acidity and reactivity of oxide systems based on the elements of III-IV groups”, from 2003 heads the Department of heterogeneous acid-base catalysis of Institute for Sorption and Problems of Endoecology (ISPE) of National Academy of Sciences of Ukraine. Today Volodymyr Viktorovich is a Deputy Director of Institute, Professor from 2005, and corresponding member of NASU from 2009.

V.V. Brei is well known scientist in our country and abroad, expert in the acid-base catalysis. He carried out a systematic study and found some consistent patterns of proceeding of a range of reactions catalyzed by solid acids, especially reactions of isopropylbenzene dealkylation as well as isomerization of linear paraffins, synthesized a number of catalytic systems of a wide range of acidity (from weak acidity to superacidity) based on zirconium dioxide. The high efficiency of the latter in the isomerization of n-paraffins, in the alkylation of isobutane with isobutanol, as well as in acylation and nitration of aromatic compounds has been shown.

V.V. Brei pays considerable attention to complicated theoretical and practical solid catalyst acidity problems. Owing to his efforts, the relationship between the reaction rate constants of dealkylation of alkylbenzenes as well as dehydration of alcohols and strength of acid centers are established. Besides, the strength of acid and basic centers of oxide systems at high temperatures has been determined what enabled to reveal the correlation of equilibrium and kinetic acidity for solid catalysts.

His researches V.V. Brei link closely with the possibility practical application of their results. Thus, he developed a number of catalytic processes, focused on renewable raw materials; he proposed processes of production of acetic acid from water-ethanol solutions and direct synthesis of high-octane gasoline component diethoxyethane from ethanol. All these processes have been successfully tested at pilot plants.

V.V. Brei is author of 250 scientific works including 12 patents. He was awarded the Lenin Komsomol Prize (1984) for work “Design and implementation of technology of intensive production of food beverages on the basis of a new material – colloid silica”. He is a member of the Editorial Boards of the journals “Theoretical and Experimental Chemistry” (Ukraine), “Chemistry, Physics and Technology of Surface” (Ukraine) and digest “Catalysis and Petrochemistry” (Ukraine). For a long time V.V. Brei was a member of the Specialized Scientific Council of the L.V. Pysarzhevskiy Institute of Physical Chemistry of NASU for defense of candidate and doctor theses, now is a member of Specialized Councils of O.O. Chuyko Institute of Surface Chemistry of NASU and Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NASU.

Headed by V.V. Brei Department of ISPE of NASU embraces many trained by him PhDs, graduate students and coworkers to the independent catalytic school.

Brei V.V. is an active participant of international conferences and symposia, winner of research grants.

Editorial board of digest “Catalysis and Petrochemistry”, colleagues and students, welcoming warmly Volodymyr Viktorovich, with the prominent date, are wishing to him good health, inspiration in all undertakings, new creative achievements and various fine.

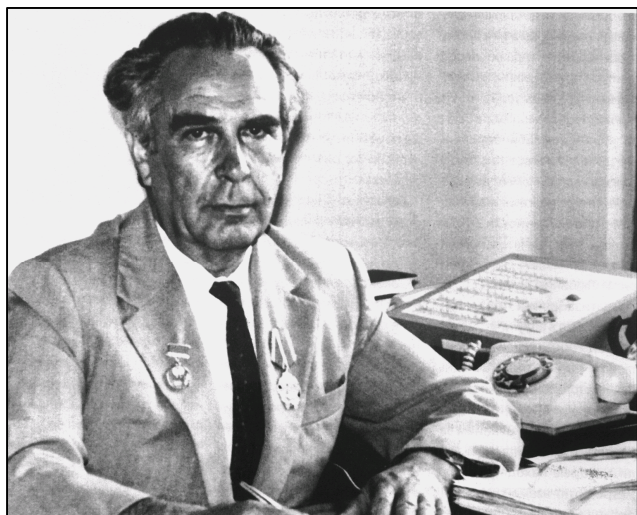
Sklyar Vladimir Tikhonovich In Memory of an Extraordinary Scientist

L.M. Shkaraputa¹, Yu.L. Ischuk²

¹*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-98-00*

²*Ukrainian S&R Institute for Crude Oil Refining Industry "MASMA",
Ukraine, 03680, Kyiv, Palladin av., 46*

July 14th 2013 marks the 90th birthday of Vladimir Tikhonovich Sklyar, Doctor of Sciences, Professor, Ukraine's Scientific and Technical Fellow, Academician of Ukrainian Academy of Oil and Gas, an outstanding expert in technology, production and industrial applications of fuel and lubricant materials. Dr. Sklyar represents pleiad of researchers and administrators whose efforts created and advanced the modern petro-refining and petrochemical industry in Ukraine. His highly creative approaches and methodologies, his organizational talents brought him the highest praise and recognition as the leading petro-refining and petro-chemical specialist and manager.



Vladimir Tikhonovich Sklyar was born on July 13th 1923 in the village of Khomintsy of Sumy Region in the family of a blacksmith. He finished Kiev Infantry Academy and served in the military during the World War II. In 1951 he was graduated with honors from the Petrol Department of the Lviv Polytechnic Institute and received highly selective Stalin's Fellowship. In 1954 Mr. Sklyar was admitted to the Postgraduate School at the Institute of Petrol of the USSR's Academy of Sciences. He defended his PhD Thesis in 1955 under the guidance of world renowned scientist Academician S.R. Sergienko. In 1959 Vladimir Tikhonovich became the Vice Director of UkrNIiproekt Institute in charge of research activities. This became a ground-breaking year in the history of Ukraine's petro-refining and petro-chemistry. Dr. Sklyar established the strategy of development of the petro-refining industry in Ukraine, defined its place in the context of the

USSR's industrial production framework.

He started extensive administrative work creating powerful momentum in petro-refining and petrochemical industry research and development activities in Ukraine. Under Dr. Sklyar's direct supervision and guidance the USSR's R&D Institute of Petro-refining and Petro-chemical Industry (VNIIPKneftehim) was created. Dr. Sklyar became the first Director of this Institute and demonstrated outstanding skills not only as the researcher and developer, but as the leader and manager. VNIIPKneftehim became the complex organization including scientific branches in Kiev and Lviv, design division in Kiev (now Ukrneftehimproect LLC), its design branch in Lviv (now "Lvivgipromneftehim") and Manufacturing Plant in Drogobych. The total staff employed by this organization exceeded 2,000.

VNIIPKneftehim (now "UkrNIINP MASMA") became one of USSR's largest centers of the petro-refining and petro-chemical industry. There, under Dr. Sklyar's supervision, the modern R&D schools in the following areas were formed:

- Chemistry and Technology of Fuel and Lubricant Additives
- Chemistry, Technology, Rheology and Tribology of Plastic Lubricants
- Colloid Chemistry of Inter-phase Mass Exchange in Tri-phase Dispersive Systems
- Engineering Rheology and Thermo-physics of Dispersive Systems in petro-refining and petro-chemical industry.

Unfortunately, Dr. Sklyar didn't get to work for a long time in the institute he formed and became the victim of the communist party's raging anti-dissident campaign against the so-called "bourgeois Ukrainian nationalism". Dr. Sklyar judged people strictly by their work skills and talents, their effectiveness, and did not bend under pressure from the communist party overseers. They certainly didn't appreciate this which led to open antagonism and finally resulted in public and demonstrative punishment. In 1972 the Central Committee Secretariat of Ukraine's Communist Party declared that Dr. Sklyar "ignored Party principles in selecting, promoting and developing personnel" and fired him from his post of VNIIPKneftehim Director, prohibiting him from even continuing his employment at the institute.

Upon a personal request from Academician V. Gutyrva, Academician B. Paton granted permission for Dr. Sklyar to work as the Senior Researcher in the Petro-chemical Division of the Institute Chemistry of the Highmolecular Compounds. While recognizing the stature and contributions of Dr. Sklyar, Academician Paton later on petitioned Ukraine's Communist Party Central Committee Chair Mr. Scherbitsky personally to lift Mr. Sklyar's "taboo". As a result, Mr. Sklyar was promoted to Institute's Associate Director and later on to a Head of the Petro-chemistry Division of the Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry of the Ukrainian Academy of Sciences. Full of his characteristic determination and perseverance Vladimir Tikhonovich pursued his R&D activities. In 1984 he defended Doctor of Sciences Dissertation.

For over 10 years Dr. Sklyar headed the Petro-chemistry Division of the Institute of Physical Organic Chemistry and Petro-chemistry of the Ukrainian Academy of Sciences and made significant personal contributions to making the Institute one of the leading scientific centers as part of Ukraine's Academy of Sciences. During that time the new building was constructed, which was equipped according to highest standards and which until now serves as highly successful scientific establishment and a significant part of Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Science of Ukraine.

Later on (from 1991 and until his passing) Dr. Sklyar served as the General Manager of the International Association "Highly Reliable Pipeline Transport" which he created and which operated under the patronage of Academician Paton himself.

Dr. Sklyar's early research work was dedicated to studying genetic connections of the oil fields of Prykarpattya with menilite deposits in the Karpaty region. The work was summarized and published in his Dissertation "The Study of Highly Molecular Parts of Bitkov and Sagajdack Petrol". The patterns of genesis of petrol that he discovered served as the basis for construction of the oil-refining plant in the Ivano-Frankivsk region.

In later years the scientific interests of Dr. Sklyar were connected with synthesis and technology of lubricant additives, corrosion inhibitors, protective coatings, binding materials for road construction, plastic lubricants, coke chemistry, lubricant-coolant liquids and technological compounds, surface active compounds for oil and gas production and anti-corrosion protection of oil production equipment, technology of highly effective seed mordant, medicines for struggle with AIDS (A3T, Д4Т) and mycosis (Teobon).

Several technologies developed by Dr. Sklyar were utilized during post-Chernobyl disaster recovery activities. Under his direct technical supervision and under aggressive schedule, the development and production of petro-products targeting use by heavy VAZ and KAMAZ trucks was organized.

Dr. Sklyar was one of the first to prove via his own R&D work that technology is the first and foremost scientific basis of effective manufacturing. In his Dissertation "Research and Development of Industrial Production of Alkyl-salicylate and Succineimide Additives" he masterfully resolved the issues associated with optimal manufacturing of highly effective lubricant additives. His contributions to developing technical specifications, design and construction of Lisichansk, Drogobych, Odessa, Kherson Oil Refinery Plants and Berdyansk Oil and Lubricant Plant are hard to overestimate.

Vladimir Tikhonovich generously shared his knowledge and experience with youth. His students include one Doctor and ten Candidate of Sciences. His research work is summarized in six monographs, 130 inventions and patents, 181 articles, numerous presentations and summaries. Prof. Sklyar's contributions were recognized by governments' orders, medals, honorary diplomas and acknowledgements, including the honorary recognition of his work to alleviate consequences of Chernobyl disaster.

Vladimir Tikhonovich Sklyar was a true patriot, he loved people, loved life. He passed away on March 9, 1998 and is buried at Bajkove Cemetery.

Скляр Владимир Тихонович **Памяти замечательного ученого**

Л.Н. Шкаранута¹, Ю.Л. Ищук²

¹*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 559-98-00*

²*Украинский научно-исследовательский институт
нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",
Украина, 03680 Киев, просп. Академика Палладина, 46*

14 июля исполнилось 90 лет со дня рождения Владимира Тихоновича Скляра, доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки и техники Украины, академика Украинской нефтегазовой академии, выдающегося нефтехимика, одного из ведущих исследователей и организаторов, усилиями которых создавалась современная нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность Украины.

Скляр Володимир Тихонович **Пам'яті чудового вченого**

Л.М. Шкаранута¹, Ю.Л. Ищук²

¹*Институт біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 559-98-00*

²*Український науково-дослідний інститут
нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680 Київ, просп. Академіка Палладина, 46*

14 липня виповнилося 90 років з дня народження Володимира Тихоновича Скляра, доктора технічних наук, професора, заслуженого діяча науки і техніки України, академіка Української нафтогазової академії, видатного нафтохіміка, одного з провідних дослідників і організаторів, зусиллями яких створювалася сучасна нафтопереробна і нафтохімічна промисловість України.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

В сборник представляются только не опубликованные ранее и не предназначенные для одновременной публикации в других изданиях материалы. Редакция принимает обзоры, материалы, обобщающие экспериментальные и теоретические исследования; серийные работы, объединенные общим названием; рецензии; информацию о конференциях, семинарах; краткие сообщения по проблемам катализа и нефтехимии, коммерческую рекламу новых технологий и материалов.

Редакция принимает статьи на украинском, русском или английском языке.

Рукописи, представляемые в редакцию, должны отвечать следующим требованиям.

1. Рукопись статьи должна содержать информацию о месте работы (адрес, телефон, факс, электронную почту) автора(ов). Статьи подписываются автором(ами).

2. Все статьи, поступающие в сборник, должны иметь направление от учреждения, в котором выполнена данная работа, и утвержденное в установленном порядке экспертное заключение в двух экземплярах.

3. Предлагаемые для публикации материалы включают текст, список использованной литературы, реферат (на украинском, русском и английском языках, каждый не более $\frac{1}{3}$ страницы), при необходимости – таблицы, рисунки, подписи к рисункам. Все материалы представляются в редакцию в 2 экземплярах. Обязательно наличие электронной версии.

4. Обзоры не должны превышать 24, статьи – 12÷14, а краткие сообщения – 2÷3 страницы машинописного текста через два интервала.

5. Текст статьи печатается на белой бумаге формата А4 с использованием шрифта Times New Roman или Arial в редакторе Microsoft Word в формате (*.doc) или (*.rtf), кегль 12, без переносов, на одной стороне листа в один столбец. В левом верхнем углу первой страницы текста – индекс УДК.

6. Чертежи и графики выполняются в графическом редакторе Microsoft Excel или Origin и предоставляются в доступном для редактирования формате. Кривые на рисунке нумеруются курсивом арабскими цифрами, которые расшифровываются в подписи к рисунку. Изображение на рисунке структурных и других формул недопустимо. Стрелки на концах осей координат не ставятся; линии, ограничивающие поле рисунка, не проводятся, масштабная сетка не наносится. На обороте каждого рисунка черным карандашом обозначается верх рисунка, фамилия первого автора и номер рисунка. Рисунки нумеруются в порядке упоминания в тексте. Подписи к рисункам печатаются на отдельной странице. Место рисунков в тексте указывается на левом поле рукописи.

7. Таблицы печатаются на отдельных листах и располагаются после первого упоминания в тексте. Таблицы должны иметь название, каждая графа таблицы – подзаголовок, определяющий содержание графы.

8. Символы типа \sin , \max , \exp , \log , \lim , 0 (нуль), названия химических элементов набираются прямо, а не курсивом. Все химические формулы выполняются в ChemDraw или ISIS/Draw, математические – в Microsoft Equation и предоставляются в формате, доступном для редактирования.

9. Размерности величин предпочтительно указываются в международной системе СИ.

10. Нумеруются только те схемы, формулы, уравнения, на которые имеются ссылки в тексте.

11. Список использованной литературы оформляется на отдельном листе в порядке упоминания, ссылки в тексте выполняются цифрами в квадратных скобках. В ссылках указываются все авторы.

В публикациях на английском языке список литературы транслитерируется.

12. Образцы оформления списка использованной литературы.

Книги, монографии:

1. Иванов И.П., *Название книги*, Киев, Наук. думка, 1993.

Статьи в журнале, сборнике, книге:

1. Иванов И.П., *Журн. физ. хим.*, 1993, **58** (1), 120–122.

2. Иванов И.П., *Катализ и нефтехимия*, 1993, (1), 32–34.

3. Иванов И.П., *Название книги*, Москва, Мир, 1970, 153–156.

4. Иванов И.П., *Название сборника, Тез. докл. междунар. конф.*, Архангельск, 1992, 85.

Диссертации:

1. Иванов И.П., *Дис. ... канд. хим. наук*, Киев, 1993.

Патенты:

1. Авторы, *Pat. 157643 USA, Publ. 03.02.87.*

2. Авторы, *Pat. 157643 USA, Chem. Abstr.*, 1977, 2860, 27.

Депонированные рукописи:

1. Иванов И.П., *Название статьи*, Деп. ВИНТИ № 5910-B88, Киев, 1988. (РЖМат, 1988, 11Б49).

13. Рукописи, в которых не соблюдены приведенные правила, возвращаются авторам без рассмотрения по существу.

14. В случае представления в редакцию двух и более статей одновременно автором указывается желательный порядок их публикации.

15. Все статьи обязательно рецензируются ведущими специалистами в области катализа и нефтехимии. Ответы авторов на замечания согласовываются редакцией с рецензентами и научным редактором. Окончательное решение о публикации принимает редколлегия сборника. При отклонении статьи редакция возвращает автору один экземпляр рукописи. Верстка автором не высылается.

Содержание

<i>Поп Г.С., Митрохина Л.Л.</i> Повышение адгезии полимерных материалов модификацией металлической поверхности высокомолекулярными поверхностно-активными веществами	1
<i>Полункин Е.В., Каменева Т.М., Жила Р.С., Трошин П.А., Курнач К.А.</i> Антиокислительные свойства полизамещенных азотсодержащих производных фуллера C_{60}	5
<i>Брей В.В., Варварин А.М., Прудюс С.В.</i> Селективная конверсия тетрагидрофурфурилового спирта в δ -валеролактон на $Cu/ZnO-Al_2O_3$ -катализаторе.....	10
<i>Брей В.В., Исмаилов Э.Г., Иньшина Е.И., Мамедова Т.М., Прудюс С.В.</i> Сравнительное тестирование цеолитных катализаторов и кислотного оксида ZrO_2-SiO_2 в крекинге вакуумного газойля	14
<i>Поп Г.С., Бодачевский Ю.С., Беленькая В.И.</i> Дисперсные системы на основе растительных фосфатидов.....	19
<i>Конюшенко В.П.</i> Антикоррозионное покрытие стальных труб на основе вторичного полиэтилентерефталата.....	27
<i>Миронюк И.Е., Кругляк О.С., Шаповал Г.С.</i> Электрокаталитическое моделирование самоорганизации серосодержащих аминокислот	31
<i>Пилявский В.С., Полункин Е.В., Каменева Т.М.</i> О кинетической природе несущей способности маловязких жидкостей.....	37
<i>Капустина Е.В., Киба С.А., Капустин А.Е.</i> Каталитические свойства меркарбида	42
<i>Шаранда М.Е.</i> Водно-этанольный синтез уксусной кислоты на медь-оксидных катализаторах.....	48
XXVIII научная конференция по биоорганической химии и нефтехимии Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины (тезисы)	54
<i>Шкаранута Л.Н.</i> Отдел химико-технологических исследований. Намерения и достижения.	67
Патриляк Казимир Иванович. К 75-летию со дня рождения	74
Брей Владимир Викторович. К 60-летию со дня рождения	75
<i>Шкаранута Л.Н., Ищук Ю.Л.</i> Скляр Владимир Тихонович. Памяти замечательного ученого	76
Правила для авторов	79

Зміст

<i>Поп Г.С., Митрохіна Л.Л.</i> Підвищення адгезії полімерних матеріалів модифікацією металевої поверхні високомолекулярними поверхнево-активними речовинами	1
<i>Полункін Є.В., Каменєва Т.М., Жила Р.С., Трошин П.А., Курнач К.О.</i> Антиокиснювальні властивості полізаміщених азотвмісних похідних фулерену C ₆₀	5
<i>Брей В.В., Варварін А.М., Прудіус С.В.</i> Селективна конверсія тетрагідрофурфурилового спирту в δ-валеролактон на Cu/ZnO–Al ₂ O ₃ -катализаторі.....	10
<i>Брей В.В., Ісмаїлов Е.Г., Іншина О.І., Мамедова Т.М., Прудіус С.В.</i> Порівняльне тестування цеолітних катализаторів і кислотного оксиду ZrO ₂ –SiO ₂ у крекінгу вакуумного газойлю	14
<i>Поп Г.С., Бодачівський Ю.С., Біленька В.І.</i> Дисперсні системи на основі рослинних фосфатидів.....	19
<i>Конюшенко В.П.</i> Антикорозійне покриття сталевих труб на основі вторинного поліетилентерефталату	27
<i>Миронюк І.Є., Кругляк О.С., Шаповал Г.С.</i> Електрокаталітичне моделювання самоорганізації сірковмісних амінокислот	31
<i>Пилявський В.С., Полункін Є.В., Каменєва Т.М.</i> Про кінетичну природу несучої здатності малов'язких рідин	37
<i>Капустіна Є.В., Кіба С.А., Капустін А.Є.</i> Каталітичні властивості меркарбїду	42
<i>Шаранда М.Є.</i> Водно-етанольний синтез оцтової кислоти на мідь-оксидних катализаторах	48
XXVIII наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (тези)	54
<i>Шкаранута Л.М.</i> Відділ хіміко-технологічних досліджень. Наміри і досягнення.....	67
Патриляк Казимір Іванович. До 75-річчя від дня народження.....	74
Брей Володимир Вікторович. До 60-річчя від дня народження	75
<i>Шкаранута Л.М., Іщук Ю.Л.</i> Скляр Володимир Тихонович. Пам'яті чудового вченого	76
Правила для авторів.....	79

Contents

Pop G.S., Mytrokhina L.L. The improvement of adhesion of the polymeric materials by modification of metallic surfaces with the high molecular surfactants	1
Polunkin Ye.V., Kamenieva T.M., Zhyla R.S., Troshin P.A., Kyrpach K.O. Antioxidant Properties of Nitrogen-containing Derivatives of Polysubstituted Fullerene C ₆₀	5
Brej V.V., Varvarin A.M., Prudius S.V. Selective Conversion of Tetrahydrofurfuryl Alcohol into δ -Valerolactone over Cu/ZnO–Al ₂ O ₃ Catalyst	10
Brej V.V., Ismailov E.G., Inshina E.I., Mamedova T.M., Prudius S.V. Comparative testing of zeolite catalyst and acidic oxide ZrO ₂ –SiO ₂ in cracking of vacuum gas oil	14
Pop G.S., Bodachivskiy Ju.S., Bilenka V.I. Disperse systems based on vegetal phosphatides	19
Konyushenko V.P. Anticorrosion coating of steel tubes based on recycled polyethyleneterephthalate	27
Myroniuk I.Ye., Kruglyak O.S., Shapoval G.S. Electrocatalytic modelling of self-assembly of sulfur-containing aminoacids	31
Piljavsky V.S., Polunkin Ye.V., Kameneva T.M. About the kinetic nature of load-bearing capacity of low-viscous liquids	37
Kapustina Ye.V., Kiba S.A., Kapustin A.Ye. Catalytic properties of mercarbide	42
Sharanda M.E. Ethanol-water acetic acid Synthesis over copper-oxide catalysts	48
XXVIII Scientific Conference on Bioorganic Chemistry and Petrochemistry Institute of Bioorganic Chemistry and petrochemistry NAS of Ukraine (thesis)	54
Shkaraputa L.M. Department of Chemical Technology and Research of BPCI NAS Ukraine. Intentions and Accomplishments.	67
Patrylak Kazymyr Ivanovych. To 75 anniversary of the birth	74
Brei Volodymyr Viktorovych. To 60 anniversary of the birth	75
Shkaraputa L.M., Ischuk Yu.L. Sklyar Vladimir Tikhonovich. In Memory of an Extraordinary Scientist	76
Regulations for authors	79