

## Амідування δ-валеролактону на мідьвмісних каталізаторах

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

Досліджено реакції амідування ε-капролактону та δ-валеролактону в потоці аміаку, водню і водяної пари на мідьвмісних каталізаторах за 250–280 °С. Показано, що співвідношення реагентів і тривалість контакту істотно впливають на вихід лактамів. Виявлено, що Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-каталізатор забезпечує 90 % конверсію δ-валеролактону з селективністю 80 % за δ-валеролактамом.

Лактами – циклічні аміди аліфатичних амінокислот – використовують здебільшого як мономер для виробництва поліамідів [1]. ε-Капролактан є найпоширенішим мономером для отримання полікапролактаму (поліамід-6), який завдяки хімічній і термічній стабільності та високій міцності широко застосовують у текстильній та автомобільній промисловості [2]. Водночас утворені з δ-валеролактаму поліамідні волокна здатні поглинати більше вологи і генерувати менше статичної електрики порівняно з капроновим волокном [3]. Незважаючи на ці переваги, поліамід-5 використовують в текстильній промисловості значно менше, ніж поліамід-6 [3]. Це пов'язано з дорожчим способом виробництва δ-валеролактаму. У зв'язку з цим розробка нових способів отримання останнього є досить актуальною.

δ-Валеролактан виробляють за схемою, аналогічною синтезу ε-капролактаму з бензолу. Спочатку циклопентадієн відновлюють воднем до циклопентану, який далі окиснюють до циклопентанону. Останній обробкою сіллю гідроксиламіну перетворюється на циклопентаноноксим, який у кислому середовищі в результаті бекманівського перегрупування конвертує в δ-валеролактан [4].

У працях [3, 5] описано спосіб отримання δ-валеролактаму каталітичним окисненням піперидину киснем у рідкому середовищі за наявності золота, нанесеного на діоксид силіцію. У праці [6] показано, що комплекс діаміну рутенію(II) може каталізувати перетворення 5-аміно-1-пентанолу на суміш δ-валеролактаму і піперидину в киплячому толуолі. У патенті [7] δ-валеролактан було отримано взаємодією глутаріміду з воднем на каталізаторі гідрування за високого тиску. У публікації [8] наведено дані щодо синтезу δ-валеролактаму з 5-аміновалеріанової кислоти в присутності біокаталізатора.

Синтез лактамів амідуванням відповідних лактонів аміаком цікавий з погляду можливості одержання цих сполук із відновлюваної сировини. Наприклад, із 5-гідроксиметилфурфуралю, який отримують з біомаси деревини, целюлози та крохмалю [9], через 1,6-

гександіол можна одержати ε-капролактан [10]. В останні роки запропоновано спосіб отримання δ-валеролактону дегідуванням 1,5-пентадіолу на мідьвмісних каталізаторах [11]. У свою чергу, 1,5-пентадіол можна одержати каталітичним гідруванням тетрагідрофурфурилового спирту [12]. Нещодавно ми описали пряме дегідування тетрагідрофурфурилового спирту у δ-валеролактан на Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-каталізаторі [13]. Цей біоспирт утворюється в результаті гідрування фурфуролу, який належить до відновлюваних речовин-блоків [14].

У працях [15, 16] описано процес одержання ε-капролактаму через взаємодію ε-капролактону з аміаком як у рідкій, так і в газовій фазі на різних каталізаторах. Відомості щодо амідування δ-валеролактону в літературі вельми нечисленні [17, 18].

У даній праці наведено результати парофазного амідування δ-валеролактону та ε-капролактону на низці мідьвмісних каталізаторів.

Каталізатори Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Cu/TiO<sub>2</sub> отримували методом співосадження. У першому випадку відповідні кількості нітратів міді, цинку та алюмінію розчиняли у воді, при перемішуванні доливали 3Н розчин карбонату амонію до повного випадіння осаду і витримували при 45 °С протягом 4 год. У другому випадку розраховану кількість нітрату міді розчиняли у воді, при перемішуванні доливали розчин хлориду титану, а потім надлишок карбаміду і витримували при 110 °С упродовж 24 год. Отримані осади промивали водою, фільтрували, екструдували і сушили при 120 °С, потім прожарювали на повітрі при 350 °С протягом 4 год.

Зразок Cu/ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> з нанесеною фазою оксиду міді 10 % (за масою) добуто просочуванням змішаного оксиду цирконію та кремнію водним розчином нітрату міді. Для просочування використовували фракцію 0,5–2 мм зразка ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> (Zr : Si = 1 : 2), синтезованого золь-гель-методом за процедурою, описаною в праці [19], який потім сушили при 120 °С і прожарювали на повітрі при 700 °С упродовж 2 год.

Таблиця 1. Склад і текстурні параметри мідьвмісних катализаторів

Катализатор	Склад, моль	$S_{\text{шт.}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_S$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{пор}}$ , нм
Cu/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	CuO:ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 10:5:1	56	0,30	21,4
Cu/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2	CuO:ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5:5:1	75	0,29	15,4
Cu/TiO <sub>2</sub>	CuO:TiO <sub>2</sub> = 1:3	150	0,53	14,3
Cu/ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	CuO:ZrO <sub>2</sub> :SiO <sub>2</sub> = 1:3:6	300	0,18	2,3
H-Y фожазит	Si/Al = 2,6	600	0,31	0,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	280	0,82	10,7

Текстурні параметри використаних катализаторів визначали методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на приладі Quantachrome NovaWin-2.

Склад синтезованих мідьвмісних катализаторів та їх текстурні параметри наведено в табл. 1.

Каталітичні експерименти з амідування δ-валеролактону (Acros Organics, 99 %) та ε-капролактону (Alfa Aesar, 99 %) виконували в сталевому реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром катализатора (5 см<sup>3</sup>) з розміром часточок 1–2 мм за атмосферного тиску. Реакцію проводили за 250–280 °С як за наявності, так і відсутності водяної пари і водню. Швидкість подачі δ-валеролактону становила 0,5 ммоль/(г<sub>кат</sub>·год). Мольне співвідношення аміаку, води і водню до лактону наведено далі для кожного конкретного випадку. Валеролактон і воду подавали в реактор роздільно за допомогою шприцевих дозаторів Orion Model 361. Швидкість потоку суміші аміаку і водню регулювали реометром. Перед реакцією мідьвмісні катализатори відновлювали воднем (25–30 см<sup>3</sup>/хв) за 180–200 °С протягом 2 год. Продукти реакції, зібрані в охолоджуваному льодом уловлювачі, аналізували на хроматографі Chrom-5 з 50-метровою капілярною колонкою й ідентифікували за спектрами <sup>1</sup>H і <sup>13</sup>C ЯМР, зареєстрованими на спектрометрі Bruker Avance-400.

Парофазне амідування лактонів, зокрема ε-капролактону, є досить складним процесом, який проводять в присутності водню і водяної пари [15, 16]. Тому спершу було досліджено взаємодію доступнішого ε-капролактону з аміаком, спираючись на результати патенту [16]. У табл. 2 наведено дані щодо амідування ε-капролактону на досліджуваних катализаторах. У ре-

зультаті реакції на Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 катализаторі за об'ємної швидкості подачі парогазової реакційної суміші GHSV = 325–360 год<sup>-1</sup> утворювався ε-капролактан із селективністю до 65 % за 96–98 % конверсії лактону (табл. 2). Це відповідає ~ 10-секундному контакту реагентів з катализатором. При цьому важливо підтримувати оптимальне мольне співвідношення аміаку, води і водню до лактону 5, 10 і 15 відповідно (табл. 2). Зі зменшенням мольних співвідношень H<sub>2</sub>O та NH<sub>3</sub> до лактону селективність щодо капролактаму в цілому знижується, наприклад до 10 % за NH<sub>3</sub>/CL = 1 (табл. 2). Цей факт спостерігали також автори праці [16] за зменшення вмісту аміаку в реакційній суміші. Проведення процесу за відсутності водню знижує конверсію капролактону, як це показано на Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 катализаторі (табл. 2).

У патенті 1959 р. [17] для амідування валеролактону застосовували оксид алюмінію, а в праці [18] – H-Y-фожазит. Однак одержані нами результати показали, що ці кислотні оксиди є низькоселективними катализаторами амідування ε-капролактону в умовах, описаних у працях [17, 18] (табл. 2). Селективнішими виявилися три досліджених мідьвмісних катализатори (табл. 2).

В результаті дослідження стабільності роботи катализаторів встановлено, що найстабільнішим є Cu/TiO<sub>2</sub>, активність якого практично не змінюється після 10 год проведення процесу. Інші катализатори починають втрачати активність після 9 год роботи. Згідно з патентом [16], найкращі результати з амідування капролактону також спостерігали на мідьвмісному діоксиді титану. Цікаво, що виходу катализатора на робочий режим, коли селективність по лактаму поступово підвищувалась до сталого значення, передував 2–3-годинний період.

Результати амідування δ-валеролактону на досліджуваних катализаторах наведено в табл. 3. В експериментах підтримували такі самі співвідношення реагентів і тривалість контакту, як і при амідуванні капролактону. Проте слід зазначити одну істотну відмінність ε-капролактону від δ-валеролактону. Останній легко гідролізується з утворенням 5-гідроксивалеріанової кислоти, амід якої постійно наявний в продуктах реакції (табл. 3). Тому в експериментах ми подавали валерола-

Таблиця 2. Конверсія ε-капролактону (CL) та селективність утворення ε-капролактаму на мідьвмісних оксидах (260 °С; 0,5 ммоль C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>/(г<sub>кат</sub>·год))

Катализатор	GHSV, год <sup>-1</sup>	Мольне відношення			Конверсія, X, %	Селективність, S, мас. частка, %
		NH <sub>3</sub> /CL	H <sub>2</sub> O/CL	H <sub>2</sub> /CL		
Cu/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	325	6	10	15	98	65
Cu/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	360	6	5	22	93	57
Cu/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	180	2,5	5	10	97	34
Cu/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	120	1	5	5	97	10
Cu/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2	325	5	10	18	96	64
Cu/TiO <sub>2</sub>	325	5	10	15	98	66
H-Y фожазит	160	5	10	0	66	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	5	0	0	13	37

Таблиця 3. Конверсія δ-валеролактону та селективність утворення δ-валеролактаму на мідьвмісних оксидах (260 °C; 0,5 ммоль C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>/(г<sub>кат</sub>·год))

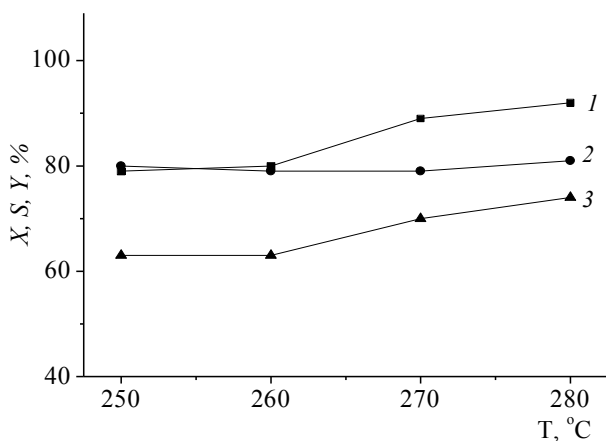
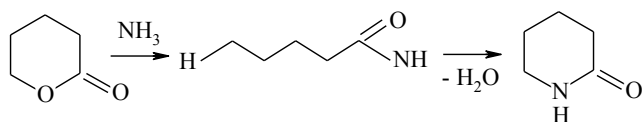
Каталізатор	GHSV, год <sup>-1</sup>	Мольне відношення			X, %	Селективність, мас. %		
		NH <sub>3</sub> /VL	H <sub>2</sub> O/VL	H <sub>2</sub> /VL		δ-L	5-НА	NP
Cu/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	325	5	10	18	79	80	12	8
Cu/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	350	5	5	22	95	65	0	35
Cu/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	170	1	10	5	100	18	66	16
Cu/TiO <sub>2</sub>	326	5	10	15	91	52	16	32
Cu/ZrO <sub>2</sub> –SiO <sub>2</sub>	320	5	6	18	100	9	89	2

Примітка. VL – δ-валеролактон; δ-L – δ-валеролактан; 5-НА – 5-гідроксипентанамід; NP – неідентифіковані сполуки.

ктон і воду в реактор окремими потоками, як це рекомендовано в праці [18].

Найселективнішим в амідуванні валеролактону виявився каталізатор Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 (табл. 3), який забезпечував також високоселективне дегідрування тетрагідрофурфурілового спирту до δ-валеролактону [11]. На каталізаторі Cu/TiO<sub>2</sub> селективність δ-валеролактаму становила 52 %, що в 1,5 раза нижче, ніж на Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Зменшення мольного відношення води й аміаку до лактону (табл. 3) призводить до зниження селективності δ-валеролактону, причому у випадку аміаку в набагато більшому ступені – до 18 %. За нестачі аміаку головним чином утворюються 5-гідроксипентанамід із селективністю 66 % (табл. 3). Цей амід переважно утворювався також на кислотному змішаному оксиді ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> з нанесеною міддю (табл. 3).

Наявність 5-гідроксипентанаміду в продуктах реакції свідчить про те, що амідування δ-валеролактону відбувається в дві стадії з розкриттям лактонового циклу й утворенням гідроксиаміду, який далі конденсується до δ-валеролактаму:



Конверсія (1) δ-валеролактону, селективність (2) і вихід (3) δ-валеролактаму на каталізаторі Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 за різних температур (L = 0,5 ммоль/(г<sub>кат</sub>·год))

При перетворенні δ-валеролактону, як і у випадку ε-капролактону, спостерігався 2–3-годинний період виходу каталізаторів Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Cu/TiO<sub>2</sub> на робочий режим, коли селективність за δ-валеролактамом поступово зростала до сталої величини.

З підвищенням температури реакції амідування від 250 до 280 °C на Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторі зафіксовано збільшення конверсії δ-валеролактону і виходу δ-валеролактаму з 80 до 92 % та з 64 до 74 % відповідно (рисунок). При цьому селективність за δ-валеролактамом в зазначеному температурному інтервалі практично не змінювалась і залишалась на рівні 80 %.

Таким чином, показано, що в реакції амідування δ-валеролактону аміаком Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатор забезпечує конверсію лактону на 80–90 % з селективністю 80 % за δ-валеролактамом при 260–280 °C. Додавання до реакційної суміші водню і водяної пари збільшує вихід δ-валеролактаму і пролонгує час роботи каталізатора.

1. Russo S., Casazza E., *Polymer Sci.: A Comprehensive Reference*, 2012, **4**, 331–396.
2. Dahlhoff G., Niederer J.P.M., Hoelderich W.F., *Catal. Revs.*, 2001, **43** (4), 381–441.
3. Klobukowski E.R., Mueller M.L., Angelici R.J., Woo L.K., *ASC Catal.*, 2011, **1**, 703–708.
4. Платэ Н.А., Сливинский Е.В., *Основы химии и технологии мономеров*, Москва, Наука, МАИК "Наука/Интерпериодика", 2002.
5. Woo L.K., Angelici R.J., *Pat.* 8212027B1 USA, Publ. 03.07.12.
6. Nova A., Balcells D., Schley N.D. et al., *Organometallics*, 2010, **29** (23), 6548–6558.
7. Adamek E.G., *Pat.* 3745164 USA, Publ. 10.07.73.
8. Stavila E., Loos K., *Tetrahedron Lett.*, 2013, **54** (5), 370–372.
9. Кухар В.П., *Катализ и нефтехимия*, 2007, **15**, 1–15.
10. Buntara T., Noel S., Phua P.H. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 7083–7087.

11. Pinkos R., Bauduin C., Paul A. et al., Process for preparing delta-valerolactone in the gas phase, *Pat. US 8466299 B2*, 2013.
12. Koso S., Furikado I., Shima A. et al., *Chem. Commun.*, 2009, (15), 2035–2037.
13. Брей В.В., Варварин А.М., Прудюс С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2013, (22), 10–13.
14. Bozell J.J., Petersen G.R., *Green Chem.*, 2010, **12** (4), 539–554.
15. Kanegafuchi-Boseki K.K., *Pat. 1506874 FR*, Publ. 22.12.67.
16. Fujita Y., Naruchi T., Yoshisato E., *Pat. 3888845 USA*, Publ. 10.06.75.
17. Duxbury F.K., William R.R.J. *Pat. 821982A UK*, 14.10.59.
18. Ono Y., Takeyama Y., Hatada K., Keii T., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 1976, **15** (3), 180–182.
19. Прудюс С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 1–5.

Надійшла до редакції 22.09.2014 р.

## Амидирование $\delta$ -валеролактона на медьсодержащих катализаторах

*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*

Исследованы реакции амидирования  $\epsilon$ -капролактона и  $\delta$ -валеролактона в потоке аммиака, водорода и водяного пара на медьсодержащих катализаторах при 250–280 °С. Показано, что соотношение реагентов и длительность контакта значительно влияют на выход лактамов. Обнаружено, что  $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$  катализатор обеспечивает 90 % конверсию  $\delta$ -валеролактона с селективностью 80 % по  $\delta$ -валеролактаму.

## Amidation of $\delta$ -valerolactone on copper-containing catalysts

*V.V. Brei, A.M. Varvarin, S.V. Prudius*

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

The reactions of amidation of  $\epsilon$ -caprolactone and  $\delta$ -valerolactone are investigated in the stream of ammonia, hydrogen and water steam on Cu-containing catalysts at 250–280 °C. It is shown that the correlation of reagents and time of contact considerably influence on the lactam yield. It is found that  $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$  catalyst provides 90 % conversion of  $\delta$ -valerolactone with 80 % selectivity on  $\delta$ -valerolactam.



## Transesterification of methyl *tert*-butyl ether with ethanol over acidic ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> oxide and Dowex DR-2030 sulphoresin catalyst

O.I. Inshina, M.E. Sharanda, V.V. Brei

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

Alcoholysis of methyl *tert*-butyl ether with ethanol over Dowex DR-2030 sulphoresin catalyst and acidic ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> oxide at 60–120 °C using flow reactor has been studied. Effect of the ratio of methyl *tert*-butyl ether and ethanol on the ethyl *tert*-butyl ether yield was investigated. It was shown that the more active Dowex DR-2030 catalyst provides 61 % methyl *tert*-butyl ether conversion with 97 % selectivity towards ethyl *tert*-butyl ether at 80 °C in double excess of ethanol and LHSV = 1 h<sup>-1</sup>.

Ethers are quite stable compounds commonly used as solvents at organic synthesis. However CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> ions, generated from acetic anhydride in the presence of acid catalysts, are capable to cleave ether C–O–C bonds [1, 2]. The production of polytetramethylene acetate from tetrahydrofuran with acetic anhydride additive over the acidic ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> catalyst [1] is based on this property. Recently, acylation of methyl *tert*-butyl ether by acetic anhydride to *tert*-butyl acetate was performed on ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> and Amberlyst 15 catalysts [2].

In this work we have prolonged the comparable study on an activity of sulphoresin catalyst and acidic ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> oxide in the reaction of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) transesterification with ethanol.

Currently, ETBE is considered [3, 4] as alternative, instead of MTBE, high-octane additive to gasoline due to its lower water solubility and volatility, and easily biodegradation also.

### Experimental

Dowex DR-2030 sulphoresin catalyst (Supelco) and ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> oxide (Si/Zr = 2, atom) prepared by the sol-gel method [5] were tested as acid catalysts. Dried ethanol and 98 % MTBE were used as reagents. Total acidity of the samples was determined by the inverse titration using *n*-butyl amine solution in cyclohexane with bromothymol blue as an indicator. The strength of ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> acid sites was measured employing the standard indicator method [6].

The textural parameters of ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> were calculated from the nitrogen adsorption-desorption isotherms recorded on a Quantachrome Nova 2200e Surface Area and a Pore Size Analyzer.

The experiments were carried out in a flow stainless steel reactor with fixed bed of granulated (1–2 mm) catalyst (3 cm<sup>3</sup>) at 60–120 °C under 5 bar preventing liquid to gaseous phase transfer. The reaction mixture was introduced into reactor using a Waters-590 pump with LHSV = 0.5 – 4 h<sup>-1</sup>, that correspond to load on a catalyst of 2,1–13,6 mmol MTBE g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>.

The reaction products were analyzed using <sup>13</sup>C NMR spectroscopy (Bruker Avance 400) and gas chromatography (Chrom-5 with 50 m capillary column) methods. The conversion and selectivity values (mol %) were calculated from <sup>13</sup>C NMR spectra.

### Results and discussion

The textural parameters and concentrations of acid sites on the surface of synthesized ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> (ZrSi) and Dowex DR-2030 are presented in Table 1. ZrSi sample in comparison to the sulphoresin is characterized by a higher surface area (360 m<sup>2</sup>/g) and strong acid sites (H<sub>0</sub> ≥ –11.35). However, Dowex DR-2030 contains three times as many acid sites as the synthesized ZrSi.

The data on activity of studied catalysts in the transesterification reaction are presented in Table 2. According to the <sup>13</sup>C NMR spectra, methyl *tert*-butyl ether (27,1; 49,4; 72,8 ppm), ethanol (18,1; 57,8 ppm), ethyl *tert*-butyl ether

Table 1. Textural parameters and acidity of catalysts

Catalyst	SA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (nm)	[BH] (mmol g <sup>-1</sup> )	H <sub>0 max</sub>
ZrSi	360	0,27	1,6	1,7	–11,35
Dowex DR-2030	30	0,10	6,6	4,7	–5,6

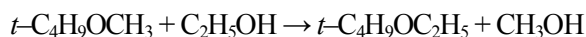
SA – specific surface area measured by BET; V<sub>p</sub> – pore volume; R<sub>p</sub> – average pore radius

Table 2. Effect of catalysts on transesterification of MTBE with ethanol\*

Catalyst	T, °C	LHSV, h <sup>-1</sup>	MTBE:EtOH, mol	X, mol %	S, mol %
ZrSi	60	1	1:2	39	94
	80	1	1:2	55	90
	90	1	1:2	58	92
	100	1	1:2	63	92
	110	1	1:2	66	95
	120	1	1:2	67	95
	100	1	1:3	64	92
	100	1	1:4	69	93
	100	1	1:6	72	94
	100	0.5	1:3	68	89
	100	2	1:3	46	92
	100	4	1:3	34	81
	Dowex DR 2030	60	1	1:2	58
70		1	1:2	61	96
80		1	1:2	61	97
90		1	1:2	61	97
100		1	1:2	61	92
100		1	1:3	86	92
100		2	1:3	64	95
100		4	1:3	62	94

\*) X – MTBE conversion; S – selectivity towards ETBE

(ETBE) (16.4; 27.7; 56.8; 72.55 ppm) and methanol (50.1 ppm) were identified in the reaction product that corresponds to proceeding of such reaction:



Diethyl ether is formed in minor quantities also as by-product.

MTBE is characterized by the higher proton affinity value (PA = 842 kJ/mol) than ethanol (PA = 776 kJ/mol), therefore its molecules would be protonated with H-sites of a catalyst predominately forming intermediate *tert*-butyl

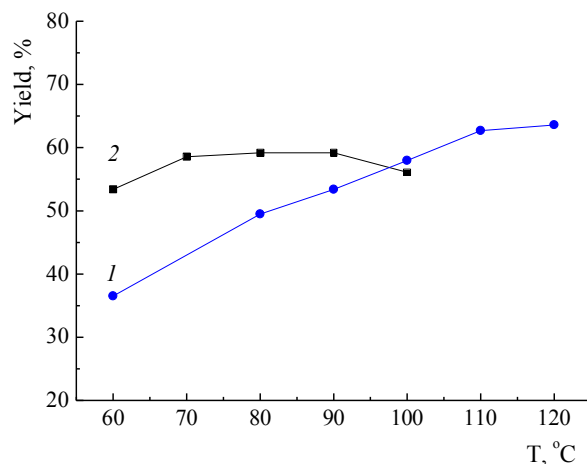
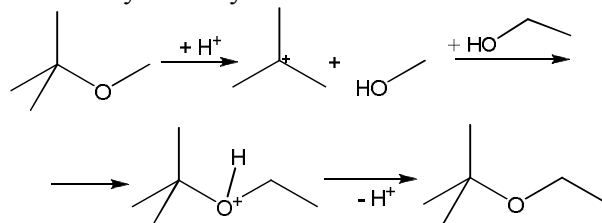


Fig. 1. Yield of ethyl *tert*-butyl ether on ZrSi (1) and Dowex DR-2030 (2) at different temperatures (LHSV = 1 h<sup>-1</sup>, MTBE/EtOH = 1:2)

ions. The addition of these cations to ethanol molecules results in ethyl *tert*-butyl ether formation:



Alcoholysis of MTBE with ethanol is a reversible reaction. At increasing EtOH/MTBE ratio from 2 to 3, MTBE conversion raises from 61 up to 86 % on Dowex DR-2030 at 100 °C (Table 2). However in the case of ZrSi, only 9 % rise of conversion was observed at EtOH/MTBE ratio changing from 2 to 6 (Table 2).

The data on yield of ETBE, obtained on studied catalysts at different temperatures, are presented in Fig. 1. Higher ETBE yield at a level of 59 % was observed on sulphoresin catalyst in comparison with ZrSi oxide at 70–90 °C (Fig. 1).

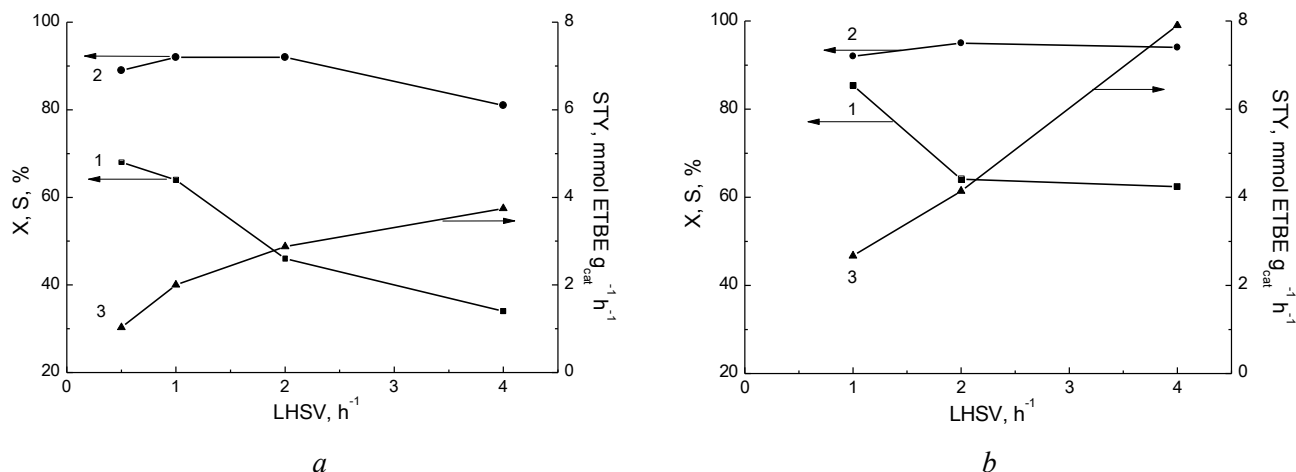


Fig. 2. Conversion (1), selectivity (2) and space-time yield (3) of ethyl *tert*-butyl ether on ZrSi (a) and Dowex DR-2030 (b) at different LHSV values (100 °C, MTBE/EtOH = 1:3)

The results on productivity of studied catalysts (space-time-yield) at different loads on a catalyst are shown in Fig. 2. At rising LHSV from  $1 \text{ h}^{-1}$  to  $4 \text{ h}^{-1}$  MTBE conversion decreases from 50 to 34 % on ZrSi and from 86 to 62 % over sulphoresin catalyst. Selectivity towards ethyl *tert*-butyl ether was not changed for Dowex DR-2030 and reduced by 10 % for ZrSi. Space-time yield (STY) of ETBE increases at LHSV rise and reaches values of 8 and 3.7 mmol ETBE  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$  at LHSV =  $4 \text{ h}^{-1}$  for Dowex DR-2030 and ZrSi correspondingly (Fig. 2). At that, selectivity towards ethyl *tert*-butyl ether and methyl *tert*-butyl ether conversion are not changed significantly during 6 h of catalyst testing.

Lower ETBE yield over ZrSi mixed oxide can be attributed to a lower concentration of acid sites on its surface in comparison with Dowex DR-2030 sulphoresin catalyst (Table 1).

### Conclusions

It was found that acid  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  oxide and sulphocationite Dowex DR-2030 effectively catalyze the alcoholysis of methyl *tert*-butyl ether with ethanol at 60–120 °C. More active Dowex DR-2030 catalyst provides 60 % methyl *tert*-butyl ether conversion with 97 % selectivity towards ethyl *tert*-butyl ether at 70–90 °C under a double excess of etha-

nol. Space-time yield of ETBE reaches values of 8 and 3.7 mmol  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$  on Dowex DR-2030 and on ZrSi correspondingly at 100 °C under liquid space velocity of  $4 \text{ h}^{-1}$ .

1. Setoyama T., Kobayashi M., Kabata Y., Kawai T., Nakanishi A, *Catal. Today.*, 2002, **73**, 29.
2. Inshina E.I., Brei V.V, *Theor. Exp. Chem.*, 2013, **49**, 320–325.
3. Yee K.F., Mohamed A.R., Tan S.H., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2013, **22**, 604–620.
4. Mikuš V., Ridzoňova M., Steltenpohl P., *Acta Chim. Slovaca*, 2013, **6**, 211–226.
5. Inshina E.I., Shistka D.V., Tel'biz G.M, Brei V.V, *Chem. Phys. Techn. Surf.*, 2012, **3**, 395–400.
6. Tanabe K., *Solid Acid and Bases: their Catalytic Properties*, Acad. Press, New-York–London, 1970.

Received to the editors 03.10.2014

## Переэтерифікація метил-*трет*-бутилового ефіру з етанолом на кислотному $ZrO_2-SiO_2$ оксиді та Dowex DR-2030 каталізаторі

*О.І. Іншішина, М.Є. Шаранда, В.В. Брей*

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

Досліджено процес алкоголізу метил-*трет*-бутилового ефіру з етанолом на Dowex DR-2030 каталізаторі та кислотному  $ZrO_2-SiO_2$  оксиді в проточному реакторі при 60–120 °С та 5 бар. Вивчено вплив співвідношення метил-*трет*-бутилового ефіру до етанолу на вихід етил-*трет*-бутилового ефіру. Показано, що більш активний Dowex DR-2030 каталізатор забезпечує 61% конверсію метил-*трет*-бутилового ефіру з 97 % селективністю по етил-*трет*-бутиловому ефіру в подвійному надлишку етанолу при 80 °С і  $LHSV = 1 \text{ год}^{-1}$ .

## Переэтерификация метил-*трет*-бутилового эфира с этанолом на кислотном $ZrO_2-SiO_2$ оксиде и Dowex DR-2030 катализаторе

*Е.И. Иншишина, М.Е. Шаранда, В.В. Брей*

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

Исследован процесс алкоголиза метил-*трет*-бутилового эфира с этанолом на Dowex DR-2030 катализаторе и кислотном  $ZrO_2-SiO_2$  оксиде в проточном реакторе при 60–120 °С и давлении 5 бар. Изучено влияние соотношения метил-*трет*-бутилового эфира к этанолу на выход этил-*трет*-бутилового эфира. Показано, что более активный Dowex DR-2030 катализатор обеспечивает 61% конверсию метил-*трет*-бутилового эфира с 97 % селективностью по этил-*трет*-бутиловому эфиру в двойном избытке этанола при 80 °С и  $LHSV = 1 \text{ ч}^{-1}$ .

## Углеродные наносферы в обрыве цепей окисления бензилового спирта

*К.А. Курпач<sup>1</sup>, Т.М. Каменева<sup>1</sup>, Е.В. Шелудько<sup>1</sup>,  
В.В. Креницкий<sup>2</sup>, Е.В. Полункин<sup>1</sup>, Р.С. Жила<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины  
Украина, 02260 Киев, Харьковское шоссе, 50; e-mail: [kurpach\\_ibpc@i.ua](mailto:kurpach_ibpc@i.ua)

<sup>2</sup>Технический центр НАН Украины  
Украина, 04070 Киев, ул. Покровская, 13

Изучены особенности антиоксидантного действия углеродных наносфер и их бромированных производных при окислении модельной системы бензилового спирта (50 °С, инициатор – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил). Установлено, что эти вещества обрывают цепи иницированного окисления бензилового спирта в результате взаимодействия с пероксильными радикалами. Показано, что эффективные константы скорости обрыва цепей окисления субстрата исследованными углеродными наносферами превосходят аналогичные показатели для фуллерена C<sub>60</sub> и его галогенированных аналогов в 1,5–130 раз.

Открытие фуллеренов в 1985 г. [1] стимулировало исследования в области углеродных наноразмерных материалов, таких, как углеродные нанотрубки, углеродные наносферы, нановолокна и графен [2].

Углеродные наноразмерные объекты обладают рядом уникальных свойств [3], которые обеспечивают превосходство для создания новых функциональных материалов на их основе. Исследования показали, что они могут успешно применяться в гетерогенном катализе [4], топливных элементах [5], трибологии [6], терапии раковых опухолей [7], для оптического ограничения [8], электромагнитного экранирования [9], хранения газа и энергии [10], получения биоизображений в медицине [11], в суперконденсаторах [12].

В 1992 г. автор работы [13] впервые получил углеродные наносферы (УНС), состоящие из концентрических графитовых оболочек, включающих кроме шестичленных циклов также C<sub>5</sub>- и C<sub>7</sub>-циклы, благодаря чему достигается сферичность этих углеродных нанобъектов. Структура УНС похожа на структуру фуллеренов, поэтому они также носят название многослойных фуллеренов. Химические свойства таких наносфер аналогичны свойствам фуллерена C<sub>60</sub> [14]. Известно, что УНС вступают в реакции с радикалами [15] и, вероятно, могут быть ингибиторами радикально-цепного окисления органических веществ.

Молекулы фуллеренов являются электронно-дефицитными сферическими полиолефинами и в химических превращениях ведут себя как “губка” электронов [16], поэтому, они могут эффективно ингибировать радикально-цепное окисление органических веществ [17], вступая в реакции с носителями цепей окисления.

Ранее нами были обнаружены и исследованы факты ингибирования фуллереном C<sub>60</sub>, некоторыми его экзо- и эндопроизводными процессов жидкофазного

окисления органических субстратов: бензилового спирта (БС), гексаметилтриамидофосфата, метилолеата, моторных масел [18]. Установлены кинетические закономерности стехиометрического обрыва цепей окисления органических веществ фуллеренами и показано, что они являются эффективными антиоксидантами [19].

Соединения фуллеренов, в том числе и УНС (на данное время – единственные описанные растворимые формы углерода), перспективно использовать в гомогенных условиях радикально-цепного окисления органических веществ в качестве антиоксидантов. Применение традиционных стабилизаторов окисления (фенолов, ароматических аминов, хинонов и др.) не всегда эффективно, прежде всего потому, что они в основном функционируют как однократные (стехиометрические) реагенты в реакциях, ответственных за процессы стабилизации окисления органических субстратов.

В связи с этим целью данного исследования была оценка антиоксидантной активности растворимых в органических субстратах наносфер в модельных условиях окисления БС.

В настоящей работе представлены результаты исследования ингибирования иницированного окисления БС УНС и бромированными углеродными наносферами (УНС-Br).

Состав и структура синтезированных УНС и УНС-Br характеризовались просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), атомно-силовой микроскопией (АСМ), спектроскопией комбинационного рассеяния (КР), ИК-спектроскопией, элементным анализом.

### Материалы и методы исследования

В работе исследованы УНС, полученные в электро-дуговом разряде в среде газовой смеси пропан–бутан в Институте металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН

Украины [20].

Бромированные наносферы синтезированы взаимодействием УНС с жидким бромом в запаянной ампуле. К 500 мг УНС было приливали 5 мл брома (масс. доля 99,5 %), реакционную смесь выдерживали при температуре  $\approx 20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 45 суток. Затем ампулу вскрывали, избыток брома удаляли вакуумной отгонкой при температуре  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (1 ч). Образец несколько раз промывали ацетоном до исчезновения окраски растворителя и просушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч, затем – в вакууме при температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$  1 ч. Выход продукта (УНС-Br) составил 653,5 мг.

Образцы исходных УНС и бромированных УНС-Br исследовали на СЭМ JSM-6490 производства японской фирмы “JEOL”, оснащенный энергодисперсионным и волновым спектрометрами для проведения микроанализа химического состава поверхности исследуемых образцов. Прибор функционировал в режиме вторичных электронов, ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Электронно-микроскопические изображения структуры образцов получены также с помощью ПЭМ JEM-1230 фирмы “JEOL”. Для этого наносферы диспергировали ультразвуком в диметилформамиде и наносили на медную сеточку. Исследования АСМ проводили на приборе NT-206 (Гомель, Беларусь). Образец готовили нанесением капли раствора УНС-Br в БС на кварцевое стекло с последующим испарением растворителя в вакууме при  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . ИК-спектры записывали в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  на приборе Vertex 70 фирмы “Bruker”, образец готовили в таблетке с KBr. Спектры КР записывали в диапазоне  $100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  на приборе LabRAM фирмы Jobin Yvon.

Оценку антиоксидантной активности (АОА) УНС и УНС-Br проводили в модельных условиях радикально-цепного инициированного окисления БС при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  и постоянной скорости генерирования свободных радикалов ( $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/л·с) в кинетическом режиме окисления [21]. Цепной механизм этой реакции подробно изучен в работах [22, 23].

Кинетику поглощения кислорода при окислении БС изучали волнометрическим методом на манометрической установке. В отсутствие ингибитора скорость поглощения  $\text{O}_2$  ( $W_0$ ) равна  $3,5 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с). Константу скорости инициирования ( $k_i = 1,63 \cdot 10^{-6}\text{ с}^{-1}$ ,  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) рассчитывали, согласно данным работы [24].

Бензиловый спирт марки “ч” очищали пропусканием через колонку с активированным оксидом алюминия и углем с последующей вакуумной дистилляцией в среде аргона. В качестве инициатора свободных радикалов использовали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) марки «ч», очищенный перекристаллизацией из этанола и просушенный в вакууме при комнатной температуре. Период полураспада АИБН намного превышает время проведения опыта, что давало возможность поддерживать постоянную скорость иницииро-

вания в течение всего эксперимента и постоянную скорость окисления при малых глубинах превращения БС.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Проведены исследования структуры порошков УНС и УНС-Br. Углеродные наночастицы имеют сферическую форму. Размер отдельных наночастиц (исходя из ТЭМ- и СЭМ-изображений, рис. 1, а и 1, в) составляет  $5\text{--}40\text{ нм}$ , они собраны в более крупные агломераты. Размеры и структура наночастиц УНС и УНС-Br не отличались друг от друга, что свидетельствует об отсутствии принципиального влияния бромирования наносфер на эти параметры.

Данные анализа элементного состава указывали на наличие в составе УНС, кроме основного элемента – углерода, также кислорода (табл. 1). Можно предположить, что образцы в процессе хранения на воздухе способны незначительно окисляться. УНС-Br содержат в своем составе, кроме углерода и кислорода, также бром (ат. доля 2,16 ат. %).

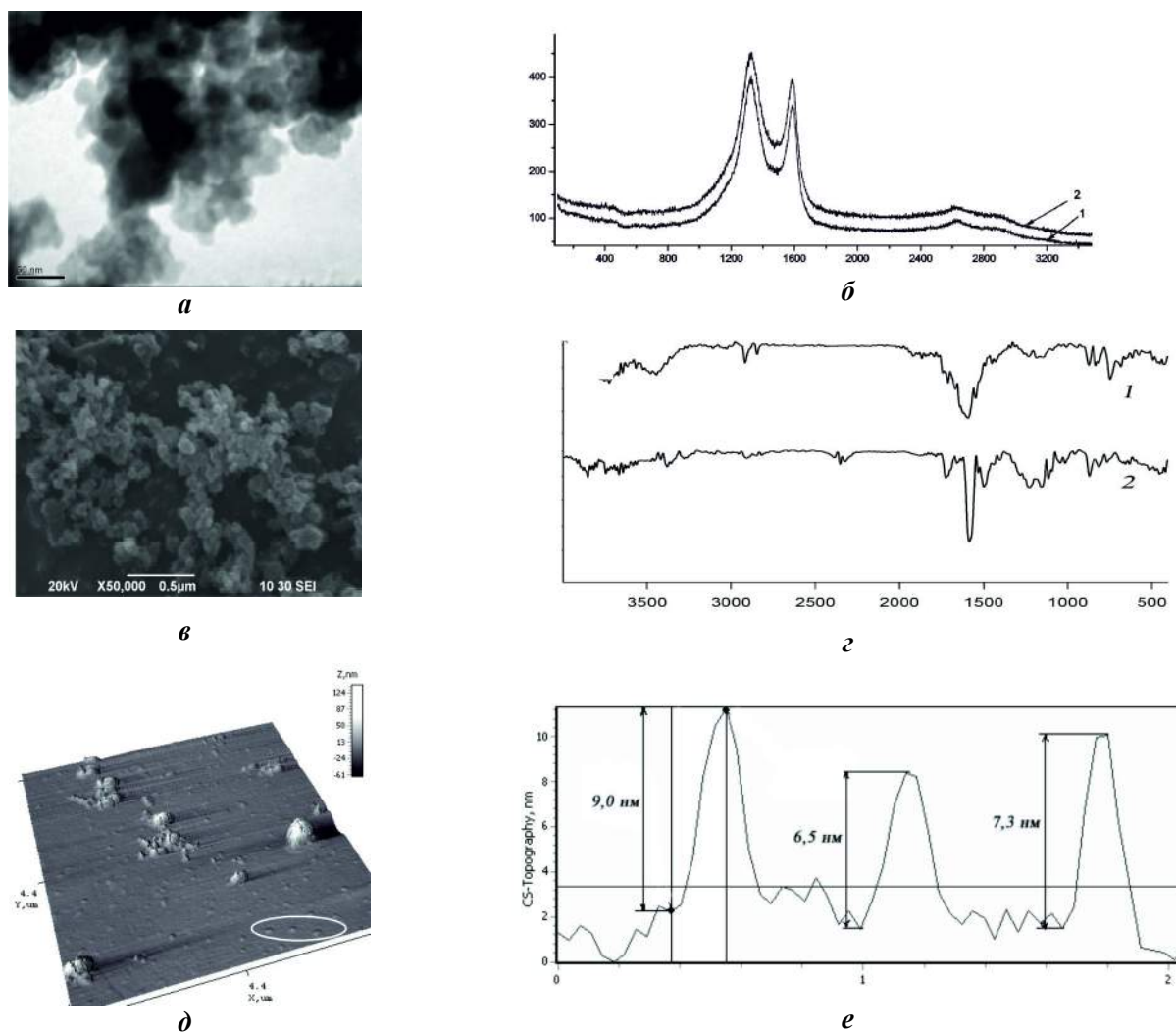
В ИК-спектрах полученных образцов (рис. 1, з) полоса поглощения в диапазоне  $1586\text{--}1591\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям связи  $\text{C}=\text{C}$  в углеродном скелете наносфер, а полоса  $1500\text{ см}^{-1}$  характеризует наличие бензольного кольца в бромированных УНС. Полоса в области  $1714\text{--}1726\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  в карбонильной группе. В образце УНС присутствуют слабые полосы  $2848$  и  $2918\text{ см}^{-1}$  (колебания связи  $\text{sp}^3\text{ C-H}$ ), в образце УНС-Br выявлены полосы в области  $1015\text{--}1326\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к связям  $\text{C-O-C}$ . Исходный и бромированный образцы содержали небольшое количество кислорода, который мог входить в состав карбонильных, эфирных групп.

В спектрах комбинационного рассеяния монокристаллического графита проявляется одна интенсивная линия при  $1580\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует вибрациям углеродного скелета атомов  $\text{C}$  ( $\text{sp}^2$ ) [25]. В спектрах же различных углеродных материалов (алмаз, аморфный углерод, углеродные нанотрубки, углеродная сажа) появляется дополнительная линия в области  $1350\text{ см}^{-1}$ . Первая линия обозначена как G (соответствует монокристаллическому графиту), вторая – D (характеризует разупорядоченность и наличие дефектов в структуре). Количество таких дефектов может быть оценено по соотношению интенсивностей D- и G-линий ( $I_D/I_G$ ).

В спектрах КР образцов УНС и УНС-Br присутствуют обе линии – D и G (рис. 1, б). Полосы для УНС появлялись в области около  $1327$  и  $1588\text{ см}^{-1}$ , для образца УНС-Br – при  $1326\text{ см}^{-1}$  и  $1584\text{ см}^{-1}$ . Соотноше-

Таблица 1. Содержание элементов в исследуемых образцах

Образец	C, ат. %	O, ат. %	Br, ат. %
УНС	98,49	1,51	–
УНС-Br	95,73	2,11	2,16



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические снимки структуры и спектры исследованных образцов УНС и УНС-Вг: *а* – ПЭМ-изображение УНС; *б* – спектры КР УНС (1) и УНС-Вг (2); *в* – СЭМ-изображение УНС; *г* – ИК-спектры УНС (1) и УНС-Вг (2); *д* – изображение профиля стекла с нанесенным из бензилового спирта УНС-Вг; *е* – профиль сечения через несколько углеродных структур

ние  $I_D/I_G$  для УНС и УНС-Вг составляет 1,2. В спектрах КР полоса около  $2630\text{ см}^{-1}$  указывает на высокую степень совершенства кристаллической решетки в сферических наночастицах УНС и УНС-Вг, что характерно для “идеальных” вложенных друг в друга углеродных сферических оболочек [26].

Для определения размеров наносфер использовали атомно-силовую микроскопию. Полученные изображения топографии поверхности кварцевого стекла с нанесенным УНС-Вг показывают наличие на ней наноразмерных структур (рис. 1, д). Высоты единичных пиков на поверхности стекла составляли от 5 до 40 нм, что соответствует диаметру углеродных наносфер [27]. Основная масса наночастиц имела размеры 6–10 нм (рис. 1, е). Обнаружены также частицы больших размеров, но их количество незначительно.

Установлено, что УНС и УНС-Вг тормозят радикально-цепное окисление БС. Они проявляют выраженную АОА, что подтверждено экспериментальными результатами (рис. 2). Скорость неингибированного

окисления БС ( $W_0$ ) составляла  $3,5 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с). Введение в окисляющуюся систему углеродных наносфер в диапазоне концентраций  $3 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-1}$  г/л вело к замедлению поглощения кислорода БС. Так, при концентрации УНС  $5 \cdot 10^{-2}$  г/л скорость окисления БС уменьшалась до  $2,6 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) (на 26 %), а при концентрации  $2,5 \cdot 10^{-1}$  г/л – до  $0,8 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) (на 77 %). Для УНС-Вг при концентрации наночастиц  $5 \cdot 10^{-2}$  г/л скорость окисления снижалась до  $2,3 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) (на 34 %), а при концентрации  $2,5 \cdot 10^{-1}$  г/л – до  $0,4 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) (на 89 %). Зависимость скорости ингибированного окисления БС от концентрации исследуемых ингибиторов имеет предельный характер (рис. 3). При концентрации УНС или УНС-Вг, превышающей 0,3 г/л, скорость окисления субстрата не зависит от концентрации исследуемых наносфер и, вероятно, преобладает линейный механизм гибели пероксильных радикалов. При таких условиях длина цепи стабилизированного окисления БС  $\nu = W_{\infty}/W_i = 18$  (рис. 3), т. е. процесс протекает в цепном режиме.



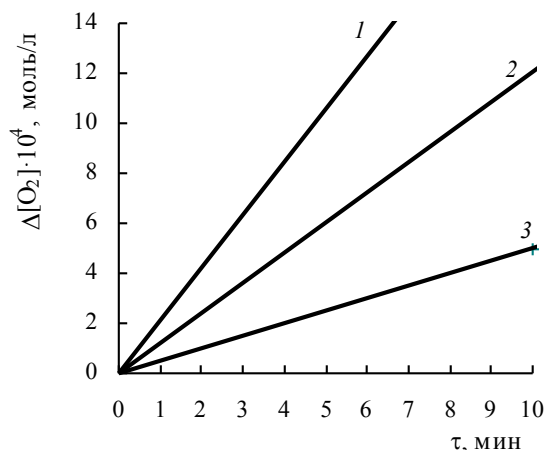


Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода бензиловым спиртом в присутствии УНС-Br (начальные концентрации: 1 – 0 г/л, 2 – 0,08 г/л, 3 – 0,16 г/л)

Из зависимости параметра  $F = W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1}$  ( $W = W_0$  при  $[\text{УНС}]_0$ ) от начальной концентрации наносфер и при известных  $W_i$  и  $k_6$  (константа скорости обрыва цепей окисления БС при взаимодействии двух пероксильных радикалов) оценены эффективные константы скорости обрыва цепей окисления БС.

Значения  $f k_{\text{ROO}\cdot}$  вычисляли по уравнению [24]

$$f k_{\text{ROO}\cdot} = (W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1}) \cdot (W_i k_6)^{1/2} / [\text{УНС}]_0 \quad (1)$$

Экспериментально величину  $f k_{\text{ROO}\cdot}$  можно получить из зависимости параметра  $F$  (степени тормозящего действия ингибитора  $W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1}$  от начальной концентрации углеродных наносфер  $[\text{УНС}]_0$  (рис. 3) [24, 28]:

$$W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1} = \frac{f k_{\text{ROO}\cdot} [\text{УНС}]_0}{\sqrt{W_i k_6}} \quad (2)$$

Из графика (рис. 3) определяем тангенс угла наклона прямой 1' в координатах  $[\text{УНС}]_0 - F$ :

$$\text{tg} \alpha = \frac{F}{[\text{УНС}]_0} \quad (3)$$

При скорости иницирования  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с), величине константы  $k_6 = 2,8 \cdot 10^7$  л/(моль·с) [22, 23],  $\text{tg} \alpha = 20,5$  л/г получаем величину  $f k_{\text{ROO}\cdot} = 18,8$  л/(г·с).

Для сравнения, эффективные константы скорости ингибирования окисления БС фуллереном  $\text{C}_{60}$  и его производными, стиролом, фенилциклогексеном и ионолом были рассчитаны, исходя из литературных данных (табл. 2) [18, 19, 29]. Анализ результатов исследований показал, что УНС и УНС-Br являются более эффективными ингибиторами жидкофазного окисления БС, чем подобные по своей структуре фуллерен  $\text{C}_{60}$  и его экзомодифицированные аналоги. Эффективная константа скорости обрыва цепей окисления БС по пероксильным радикалам для исследованных углерод-

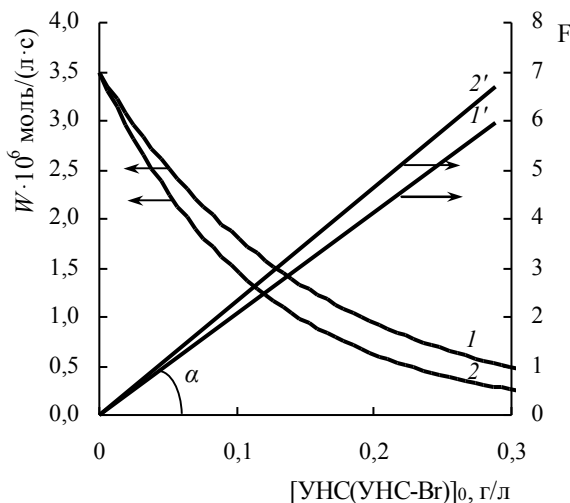
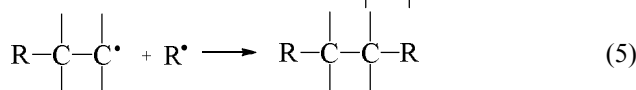
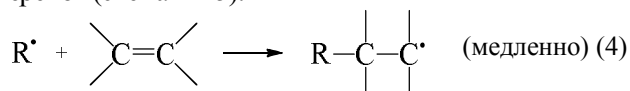


Рис. 3. Зависимость скорости окисления бензилового спирта ( $W$ ) и параметра  $F = W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1}$  от начальных концентраций УНС (1 и 1') и УНС-Br (2 и 2') соответственно при скорости иницирования  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с), 50 °С

ных наносфер превосходит эффективные константы для фуллерена  $\text{C}_{60}$  и его галогенированных производных в 1,5–130 раз. Для бромированных производных УНС-Br и  $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$  эта разница наименее существенная – всего в 1,5 раза. Однако, по АОА исследуемые объекты уступают стиролу (в 2 раза) и известному промышленному ингибитору окисления органических субстратов ионолу (в 6 раз).

Механизм обрыва цепей окисления БС углеродными наносферами на данном этапе исследования установить сложно. Однако, результаты изучения спектров электронного парамагнитного резонанса радикалов, образующихся при взаимодействии различных по строению радикалов с фуллереном  $\text{C}_{60}$ , свидетельствуют о том, что атака радикала  $\text{ROO}\cdot$  селективно направлена по  $\pi$ -связи с образованием стабильного радикала  $\text{ROOC}_{60}\cdot$  [29]. Исходя из данных ИК-спектров, УНС представляют собой полиолефиновую структуру, так же, как и молекулы фуллеренов. На основании этого факта для описания обрыва цепей окисления БС исследуемыми наночастицами можно предложить известный механизм для процессов радикально-цепного окисления органических субстратов с добавками фуллеренов (схема 4 и 5):



где  $>\text{C}=\text{C}<$  – реакционный центр в молекуле наносфер. В предлагаемом нами механизме, реакция (4) является лимитирующей. По нашему мнению, активность сферических углеродных наночастиц в обрывах цепей окисления бензилового спирта объясняется большим количеством двойных связей углерод–углерод в иссле-



Таблица 2. Эффективные константы скорости ингибирования окисления бензилового спирта УНС, УНС-Br, фуллереном C<sub>60</sub> и его галогенированными аналогами

Ингибитор	$k_{\text{ROO}}$ , л/(г·с)
УНС	18,8
УНС-Br	20,79
C <sub>60</sub>	0,397
C <sub>60</sub> Br <sub>24</sub>	12,5
C <sub>60</sub> Cl <sub>6</sub>	0,698
C <sub>60</sub> Cl <sub>12</sub>	3,176
C <sub>60</sub> Cl <sub>28</sub>	0,638
C <sub>60</sub> F <sub>36</sub>	0,388
C <sub>60</sub> F <sub>48</sub>	0,159
1-фенил-1-циклогексен	3,60
Стирол (1-винилбензол)	38,08
Ионол (2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол)	118,18

двух структур. Присоединение свободных радикалов, вероятно, происходит по  $\pi$ -связи.

### Выводы

Таким образом, нами впервые выявлена способность к ингибированию радикально-цепного окисления БС углеродными наносферами размером 5–40 нм. Показано, что эффективная константа скорости обрыва цепей окисления БС по пероксильным радикалам для исследованных УНС и УНС-Br превосходит аналогичные показатели для фуллерена C<sub>60</sub> и его галогенированных производных в 1,5–130 раз. Однако эти значения в 6 раз меньше эффективной константы скорости обрыва цепей окисления БС ионолом. Полученные нами результаты указывают на новые перспективы использования углеродных наносфер в качестве ингибиторов окисления органических соединений.

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al., *Nature*, 1985, **318** (6042), 162–163.
2. Akasaka T., Wudl F., Nagase S., *Chemistry of Nanocarbons*, UK, Wiley, 2010.
3. Harris P.J.F., Crit. Rev. in Solid State and Mater. Sci., 2005, **30** (4), 235–253.
4. Keller N., Maksimova N.I., Roddatis V.V. et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41** (11), 1885–1888.
5. Xu B., Yang X., Wang X. et al., *J. Power Sources*, 2006, **162** (1), 160–164.
6. Joly-Pottuz L., Vacher B., Ohmae N. et al., *Tribology Lett.*, 2008, **30** (1), 69–80.
7. Ding L., Stilwell J., Zhang T. et al., *Nano Lett.*, 2005,

5 (12), 2448–2464.

8. Koudoumas E., Kokkinaki O., Konstantaki M. et al., *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357** (5–6), 336–340.
9. Shenderova O., Grishko V., Cunningham G. et al., *Diamond Relat. Mater.*, 2008, **17** (4–5), 462–466.
10. Sano N., Wang H., Alexandrou I. et al., *J. Appl. Phys.*, 2002, **92** (5), 2783–2788.
11. Ghosh M., Sonkar S. K., Saxena M. et al., *Small*, 2011, **7** (22), 3170–3177.
12. Pech D., Brunet M., Durou H. et al., *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5** (9), 651–654.
13. Ugarte D., *Nature*, 1992, **359** (6397), 707–709.
14. Deshmukh A.A., Mhlanga S.D., Coville N.J., *Mater. Sci. and Eng. R.*, 2010, **70** (1–2), 1–28.
15. Rettenbacher A.S., Perpall M.W., Echegoyen L. et al., *Chem. Mater.*, 2007, **19** (6), 1411–1417.
16. Zeynalov E.B., Allen N.S., Salmanova N.I., *Polym. Degrad. and Stability*, 2009, **94** (8), 1183–1189.
17. Czochara R., Ziaja P., Piotrowski P. et al., *Carbon*, 2012, **50** (10), 3943–3946.
18. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Кочканян Р.О., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 36–38.
19. Полункин Е.В., Каменева Т.М., Пилявский В.С. и др., Там же, 2012, (20), 70–74.
20. Богуславский Л.З., Назарова Н.С., Винниченко Д.В. и др., *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2012, **10** (1), 159–167.
21. Денисов Е.Т., Азатян В.В., *Ингибирование цепных реакций*, Черноголовка, ИХФЧ РАН, 1997.
22. Шендрик А.Н., Мьшкык Н.П., Опейда И.А., *Кинетика и катализ*, 1977, **18** (4), 1077.
23. Шендрик А.Н., Опейда И.А., *Укр. хим. журн.*, 1978, **4** (8), 855–858.
24. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
25. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др., *Рос. хим. журн.*, 2006, **50** (1), 83–91.
26. Obratsova E.D., Fujii M., Hayashi S. et al., *Carbon*, 1998, **36** (5–6), 821–826.
27. Zhou J., Shen Z., Hou S. et al., *Appl. Surface Sci.*, 2007, **253** (6), 3237–3241.
28. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К., *Ценные реакции окисления углеводов в жидкой фазе*, Москва, Наука, 1965.
29. Ковтун Г.О., Жила Р.С., Каменева Т.М., *Доп. НАН України*, 2007, (12), 138–143.

Поступила в редакцию 16.10.2014 г.

## Вуглецеві наносфери в обриві ланцюгів окиснення бензилового спирту

*К.О. Кирпач<sup>1</sup>, Т.М. Каменєва<sup>1</sup>, Є.В. Шелудько<sup>1</sup>,  
В.В. Кременицький<sup>2</sup>, Є.В. Полункін<sup>1</sup>, Р.С. Жила<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України  
Україна, 02260 Київ, Харківське шосе, 50; e-mail: [kyrpach\\_ibpc@i.ua](mailto:kyrpach_ibpc@i.ua)*

<sup>2</sup>*Технічний центр НАН України  
Україна, 04070 Київ, вул. Покровська, 13*

Вивчено особливості антиоксидантної дії вуглецевих наносфер та їх бромованих похідних при окисненні модельної системи бензилового спирту (50 °С, ініціатор – 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил). Встановлено, що ці речовини обривають ланцюги ініційованого окиснення бензилового спирту в результаті взаємодії з пероксильними радикалами. Показано, що ефективні константи швидкості обриву ланцюгів окиснення субстрату дослідженими вуглецевими наносферами перевершують аналогічні показники для фулерену C<sub>60</sub> та його галогенованих аналогів в 1,5–130 разів.

## Carbon nanospheres in the chains termination of the benzyl alcohol oxidation

*К.А. Kyrpach<sup>1</sup>, Т.М. Kameneva<sup>1</sup>, Ye.V. Sheludko<sup>1</sup>,  
V.V. Kremenitskiy<sup>2</sup>, Ye.V. Polunkin<sup>1</sup>, R.S. Zhyla<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine  
Kharkiv highway, 50, Kyiv 02260, Ukraine, e-mail: [kyrpach\\_ibpc@i.ua](mailto:kyrpach_ibpc@i.ua)*

<sup>2</sup>*Technical Centre of the NAS of Ukraine  
Pokrovska Str., 13, Kyiv 04070, Ukraine*

The peculiarities of the antioxidant effect of the carbon nanospheres and their brominated derivatives in the oxidation of benzyl alcohol model system (50 °C, the initiator – 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile) were investigated. The compounds terminate chains of initiated oxidation of the benzyl alcohol interacting with peroxy radicals. It was shown that the effective rate constants of chain termination substrate oxidation with studied carbon nanospheres exceed the corresponding values obtained for the C<sub>60</sub> and its halogenated analogues in 1,5–130 times.

## Synthesis and structure of sulfur-containing antifriction additives for lubricants

*Yu.S. Bodachivskiy, G.S. Pop*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv 02094, Ukraine, Tel/Fax: (044) 559–60–59*

The resource and energy saving, environmentally friendly method of obtaining of extreme pressure additives for lubricants, that is differed from the known by improved technical and economic parameters of fatty esters sulfurization with elemental sulfur was developed. The structure and structural peculiarities of the obtained products were determined by IR-spectrometry and differential scanning calorimetry.

In the field of lubricants the sulfur-containing hydrocarbons, especially olefins, vegetable oils and their esters play a key role. These compounds contain sulfur in 0, -1 oxidation state bound either to carbon or sulfur atoms forming tribo-active mono-, di- and polysulfide groups that provide high antifriction and antiwear characteristics of lubricants of various purpose at low concentrations. Except excellent lubricating properties they are ecologically friendly for the environment and in contrast to commonly used additives such as chlorinated paraffin and derivatives of heavy metals, subjected to biodegradation without formation of toxic substances [1].

The production of sulfur-containing additives for lubricants began in the first half of the last century and constantly increases for nowadays with the development of modern technology, operating at high speeds and loads. In scientific and technical literature there are a growing number of publications devoted to the synthesis of new sulfur carriers. They differ in methods of synthesis, chemical structure and composition, nature and origin of the initial reagents [1–14]. The different types of alkenes [2–4], especially  $\alpha$ -olefins with different length of hydrocarbon chain ( $C_6$ – $C_{30}$ ) [3] and terpenes [4], alkylphenols [5], synthetic alcohols [6] and acids [7] and their esters [8], acrylates and salicylates [9], oils and animal fats [7, 10, 11] and their esters [12–14], also various compositions based on these reagents [3, 14] are the main raw material in the production of sulfur carriers.

Being aware of fossil organic material fund exhaustion, high cost and environmental disadvantages of mineral-based products, using renewable plant material, especially oils and their esters is a more rational in our opinion. The choice of oils or esters is outstanding. Oils have better lubricating properties [1], but lower thermal-oxidative stability, because of relatively easy oxidation of  $\beta$ -ester carbon atom in the molecule of triglycerides. Sulfurization of oils occurs at high temperature namely 180–200 °C for 1,5–2,5 hours and additional input of reaction activators. In such circumstances as a result of cross-linking of triglycerides molecules and the formation of solid factice- structures it is

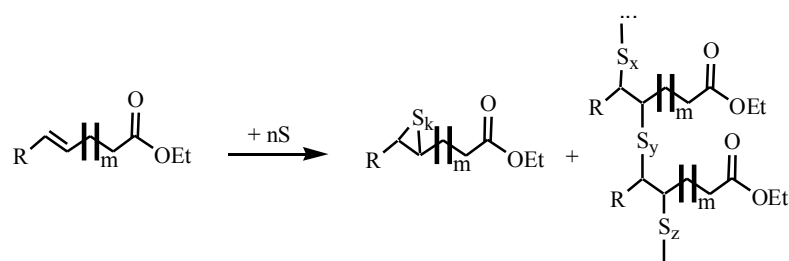
possible to bind chemically not more than 25 wt. % of sulfur, that makes impossible to use them [10].

Oils esters obtain the transesterification with low molecular alcohols (alcoholysis). Upon methanolysis, a mixture of higher fatty acid methyl esters (FAME) as “biodiesel” well-known commercial product. The prospects for increasing of production volume of this fuel in Ukraine are attractive and desirable for economic and political realities, and also due to the actual environment situation, since the lubricating ability of biodiesel is contributed to a longer life of the nozzles and increased the overhaul life of the engine for almost 50 %, while reduced toxic oxides of carbon and nitrogen.

However, in opposition to the positives of methyl esters as a fuel their exploitation in lubricants is problematic in terms of environmental concerns due to the using of toxic methanol and creation of high hazard in the production and application of FAME.

According to the known methods of sulfurization, not more than 28 wt. % sulfur in the presence of 0,5–1,0 wt. % activators, such as 2-thiobenzothiazole, polyethylenepolyamine and their mixtures, or in the case of crude esters – 0,1–1,0 wt. % activators-corrosion inhibitors: azimido-benzene, high-alkali calcium alkylsalicylate, etc. may be introduced in the molecules of methyl esters of oil acids [12]. In the patent [13] a mixture of methyl esters and elemental sulfur is heated in three stages: up to 160–165 °C, then slowly up to 175–180 °C for 30–45 min and 30–45 min of holding in addition. In both methods the sulfurization process is completed at 170–180 °C and accompanied by releasing of hydrogen sulfide into environment.

Regardless on the fact, that sulfur carriers are used in lubricants for about 100 years, the discussion about the structure and properties of the products depending on the conditions of synthesis is carried out till now. The differences in the structure of the products obtained from various raw materials by counter methods are reported, the mechanisms of reactions, involving parallel formation of by-products are proposed [1, 14–16]. The dark color of sulfurization products, also, is remained unsolved.



R – hydrocarbon chain; Et – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; n = 1–46 wt. %; k = n – (x + y + z); m = 7–13

Scheme 1.

The development of the method of producing of sulfurized additives for lubricants, based on renewable ecofriendly natural raw materials and the study of their structure and properties depending on the process conditions, ratio of initial reagents, sulfur content are the aims of our work.

### Experimental

We solved the problem by sulfurization of higher fatty acid ethyl esters (FAEE) of rapeseed and sunflower oils with elemental sulfur as follows [17] (Scheme 1).

For this purpose FAEE mixed with elemental sulfur in calculated quantities. The resulting reaction mixture was heated to 130–150 °C for 10–20 min, then the temperature was raised to 160–165 °C and maintained under these conditions about 20–30 minutes depending on the composition of the starting materials. As a result, we received sulfurized FAEE (Eterol–S<sub>n</sub>) with a content of chemically bound sulfur (n = 1–46 wt.%). The course of reaction was monitored by the change of free sulfur concentration in the system. Sulfur, unlike sulfur carriers, is poorly soluble in hydrocar-

bons, so the samples were taken and dissolved in heptane during reaction. The moment when sulfur is not crystallized from solution upon cooling is taken as the time of the end of reaction. The mixture is kept under established optimal conditions for 5–10 minutes before total closure of the process.

The ratio of the reagents, conditions and results of synthetic studies are summarized in Table.

The determination of structure and composition of sulfurized products are studied by IR–spectrometry and differential scanning calorimetry (DSC) and other properties are determined by conventional standard methods.

### Results and discussion

Analysis of the obtained synthesis results, summarized in Table, shows that the use of FAEE the conditions of sulfurization compared to the same process for rapeseed oil [10] or FAME [12–13] based on it are greatly alleviated. Thus, the process temperature is decreased from 180–200 °C for oil (sample 1) and 175–180 °C for esters (sample 2) to 160–165 °C (samples 3–8) with reducing the duration of

Conditions and results of the synthesis of sulfur-containing esters of higher fatty acids

№	Initial reagents and conditions of sulfurization					Results of synthesis			
	Reagent		S Quantity, wt. %	Temperature, °C	Duration, min	Yield, wt. %	S Content, wt. %	Viscosity, mm <sup>2</sup> /s (40 °C)	Iodine value, g I <sub>2</sub> / 100 g
	Name	Quantity, wt. %							
1	Rapeseed oil	92,0	8,0	160–175 180–200	20–40 60–110	93	7,4	305,2	–
2	FAME	87,0	13,0	160–165 175–180	10–20 30–45 30–45	95	12,4	43,13	–
3	FAEE	95,0	5,0	130–150 160–165	10–20 20–30	100	5,0	8,46	53,36
4	FAEE	90,0	10,0	130–150 160–165	10–20 20–30	99	9,9	14,56	48,83
5	FAEE	85,0	15,0	130–150 160–165	10–20 20–30	98	14,7	39,34	47,61
6	FAEE	80,0	20,0	130–150 160–165	10–20 20–30	98	19,8	55,9	47,06
7	FAEE	70,0	30,0	130–150 160–165	10–20 20–30	97	29,1	93,87	46,44
8	FAEE	60,0	40,0	130–150 160–165	10–20 20–30	96	38,4	158,49	45,55
9	FAEE	50,0	50,0	130–150 160–165	10–20 20–30	91	45,7	281,83	44,79

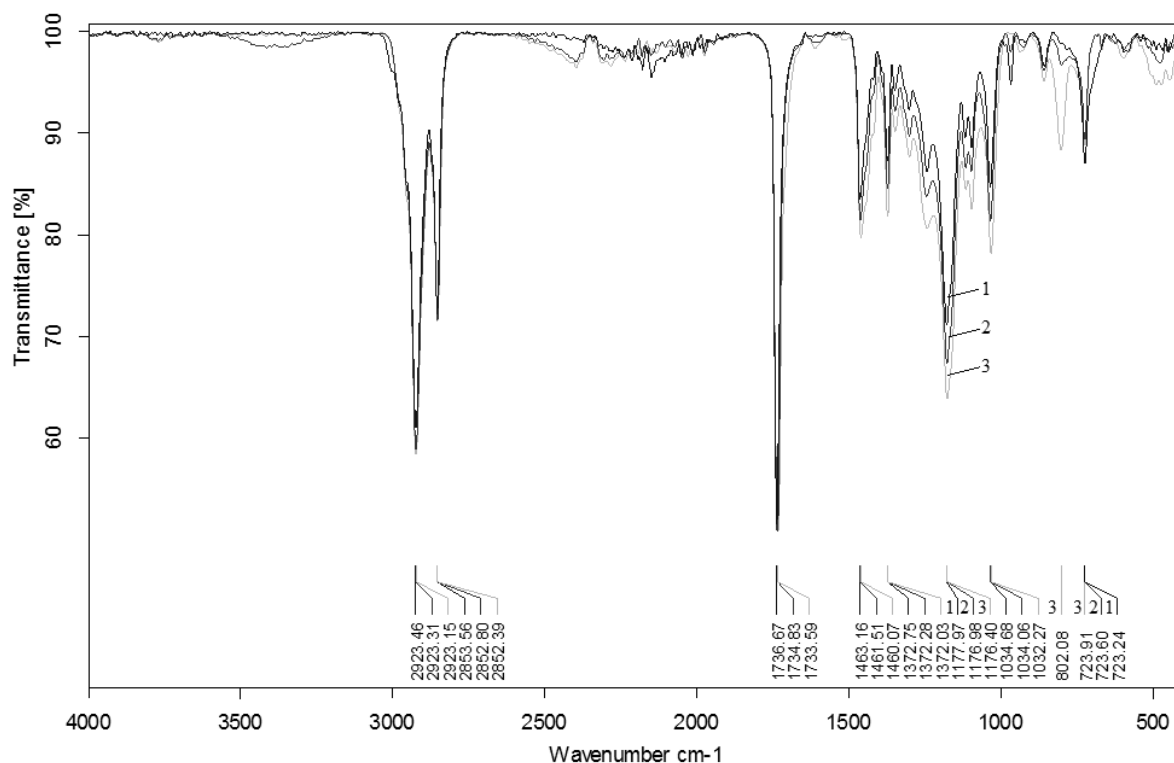


Figure 1. IR-spectra of sulfurized fatty acid ethyl esters with sulfur content, wt. %: 1 – 5; 2 – 19,8; 3 – 38,4

the reaction for 50–100 min and 40–60 min, respectively.

IR-spectra analysis of initial rapeseed oil and ethyl esters clearly indicates the presence of stretching vibration of C=O group at  $1740\text{ cm}^{-1}$  and C–O at  $1190\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$  that distinctive for esters structure  $\text{C}(\text{O})\text{OR}$ , and the broad low intensity band in the range of  $3650\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  corresponding to hydrogen bonds [18, 19]. There are also stretching vibrations of  $\text{--CH}_2$  groups at  $2985\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ , pendular vibrations of methylene groups  $\text{--}(\text{CH}_2)_m\text{--}$  ( $m > 4$ ) at  $720\text{ cm}^{-1}$  and deformation vibrations of  $\text{--C--H}$  groups, including: asymmetric  $\text{--CH}_3$  ( $1430\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$ ), symmetric  $\text{--CH}_3$  ( $1380\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ ) and internal deformation vibrations  $\text{--CH}_2$  ( $1485\text{--}1445\text{ cm}^{-1}$ ), typical for groups in long hydrocarbon chains. Also weak intensity bands at  $3020\text{ cm}^{-1}$  and in the region of  $1005\text{--}675\text{ cm}^{-1}$  corresponding to different types of  $\text{=CH}$  bonds [19, 20] was found.

In the spectra of sulfurized esters (Figure 1) the intensity of latter bands corresponding to double bonds is diminished. Instead, the bands in the range of  $710\text{--}570\text{ cm}^{-1}$  and  $550\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ , typical for stretching vibrations of C–S and S–S bonds appear. This confirms the addition of sulfur mainly at double bonds, according to the proposed scheme. The intensity of these bands is amplified when the number of bound sulfur increases. Due to the introduction of electronegative sulfur atoms to fatty acid esters molecules the intensity of the deformation vibrations of the C–H bonds in the hydrocarbon chains is grown with small offset of frequencies to negative values. Absorption band at  $720\text{ cm}^{-1}$  corresponding to pendular vibrations of methylene groups diminishes with sulfur content increasing. This indicates both an increasing in the number and length of sulfide

groups and the cross-linking of the hydrocarbon chains. The latter is well correlated with the changes in viscosity (Table).

In the spectra of Eterol-S<sub>5</sub> and Eterol-S<sub>10</sub> samples the bands at  $967\text{ cm}^{-1}$ , corresponded to disubstituted ones are observed and starting with Eterol-S<sub>20</sub> the bands at  $840\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  corresponded to trisubstituted alkenes derivatives are occurred [19]. Such transformations in the structure are correlated to the change of Eterols-S<sub>n</sub> viscosity with increasing of sulfur content in the entire temperature range (Figure 2).

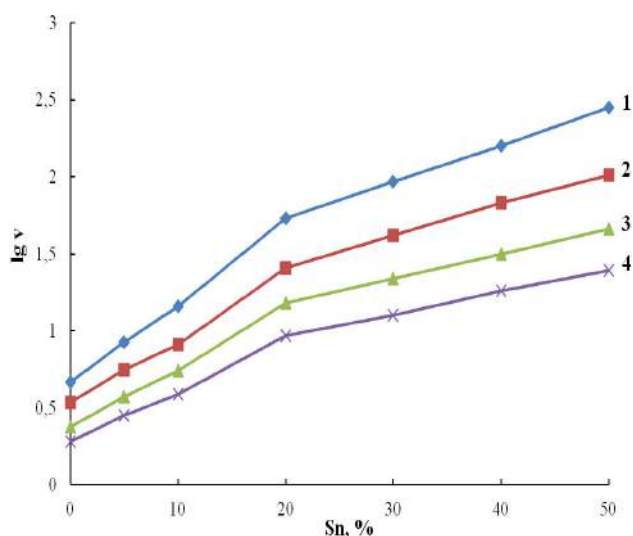
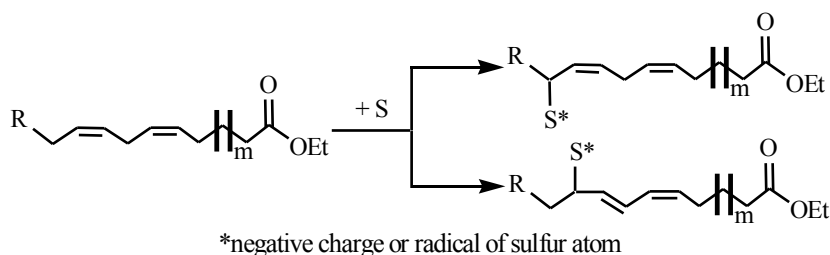
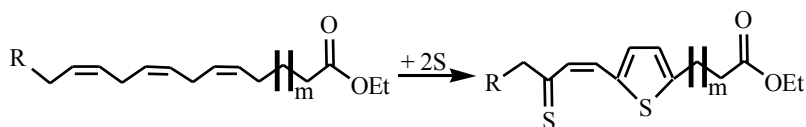


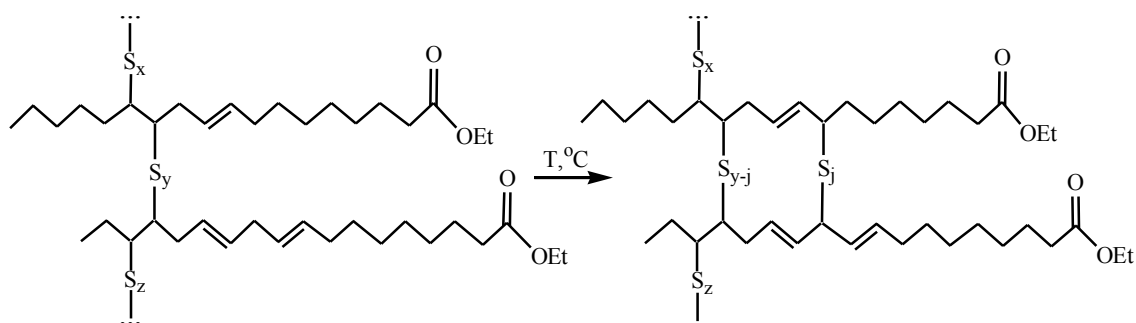
Figure 2. Semilogarithmic dependence of viscosity ( $\lg v$ ) on the concentration of bound sulfur ( $S_n$ ) at the temperature of, °C: 1 – 40, 2 – 60, 3 – 80, 4 – 100



Scheme 2.



Scheme 3.



Scheme 4.

On the other hand, it indicates that except sulfur addition to double bonds, a side reaction as the substitution of hydrogen by the  $\alpha$ -methylene groups at these bonds occurs. This course may occur with preservation or migration of the double bonds follow by the temperature rising, according to the scheme 2 [15].

The results of iodine values analysis (Table) confirm this course of reaction.

Isomerization of the double bonds with formation of conjugate systems is accompanied by the darkening of the reaction products. The color is changed to purple or even black with temperature rising, that indicates both the increasing concentration of conjugated compounds and formation of the chromophore sulfur derivatives such as thioketones and thiophenes [1], according to the scheme 3.

The study of IR-spectra of Eterol-S<sub>n</sub> samples found that the intensity of the bands in the region 710–570 cm<sup>-1</sup> (C–S bonds) and 550–450 cm<sup>-1</sup> (S–S bonds) increases with increasing the reaction duration due to the growing of sulfide chains and cross-linking of molecules. This statement is correlated with symbatic increasing of products viscosity and reaction time.

On the contrary, high temperature of sulfurization results in breaking of sulfide chains that is reflected in the IR-spectra (Figure 3) by decreasing intensity of stretching vibrations S–S. Thus, the intensity of the band at 800 cm<sup>-1</sup>, corresponding to trisubstituted alkenes derivatives, is in-

creased and the band at 967 cm<sup>-1</sup>, indicating the presence of two substituents at the double bonds, is reduced [19]. This is achieved by regrouping of polysulfide chains in more shorter and their subsequent distribution along the length of the hydrocarbon chain, due to the scheme 4.

In addition, we recorded that starting from 165 °C the evolution of hydrogen sulfide begins, which is enhanced with a further temperature growth. This course of the process is accompanied by reducing of yields and products viscosity, therefore, the optimal process temperature was taken 160–165 °C.

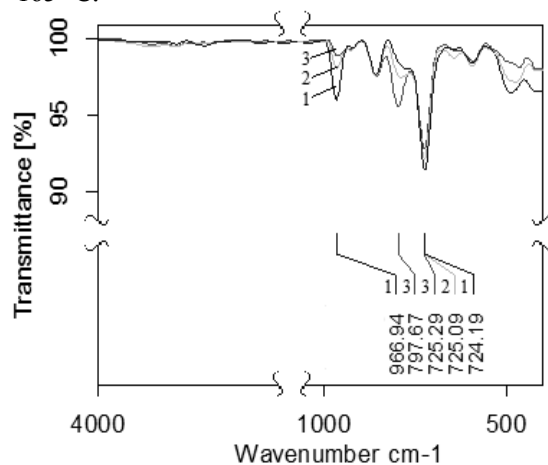
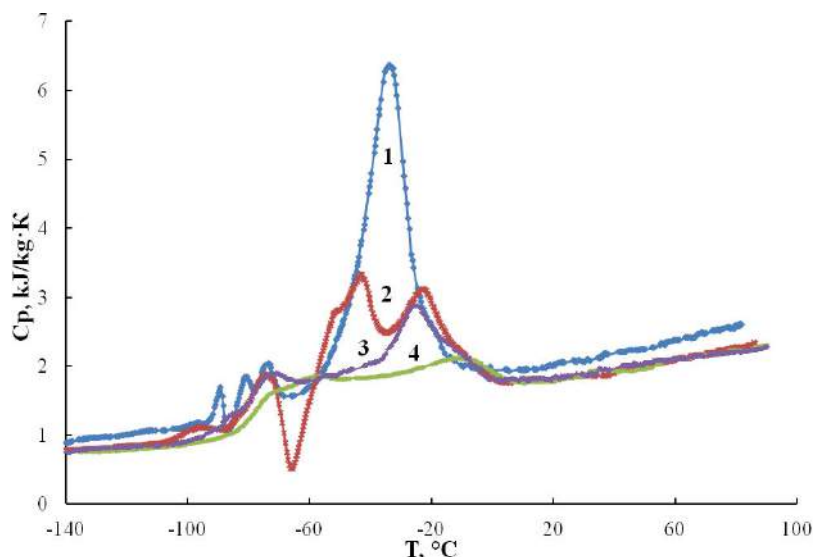


Figure 3. IR-spectrum of Eterol-S<sub>15</sub> samples occurred at various temperatures, °C: 1 – 160–165; 2 – 170–175; 3 – 205–215



**Figure 4.** DSC-curves for FAEE (1) and Eterol-S<sub>5</sub>-2, Eterol-S<sub>10</sub>-3, Eterol-S<sub>20</sub>-4

The study of phase transitions of sulfurized esters was performed by DSC, in the temperature range from minus 90 to 136 °C at the heating rate of 2 K/min and the same thermal history. The resulting temperature dependence of the specific heat on temperature for a series of samples Eterol-S<sub>n</sub> is shown in Figure 4.

As you can see, three monotropic solid-phase transitions at temperatures (–89), (–81) and (–74) °C are observed on the DSC-curve for FAEE (curve 1) that is in good agreement with literature data [21]: saturated fatty acids with pair number of carbon atoms can form three polymorphic modifications as two metastable and one stable, and unsaturated ones, including oleic acid, are characterized by monotropic structural transitions. Such transitions in molecules of esters explain the formation of conformationally-disordered crystal structure [22]. Endothermic peak at a temperature of minus 34 °C corresponds to the melting of quasistable ethyl esters crystals.

For Eterol-S<sub>5</sub> sample (curve 2) the solid-phase transitions between crystalline modifications in the range of temperatures (–105 ...– 65) °C are occurred, but their exact identification is impossible due to the complex composition of the product. Instead of one clear endothermic melting peak a doublet with maximum at (–44) °C and (–23) °C occurs. The emergence of the peak plurality is caused by the reorganization or recrystallization as well as the presence of the crystals of different structure in the mixture [22].

With increasing of sulfur concentration in the product up to 10% (curve 3) the solid-phase transitions of crystalline modifications are not detected practically, that indicates a significant decreasing of unbound long hydrocarbon chains. However, free molecules capable to conformational ordering are remained, due to the presence of illegible endothermic melting peak at (–25) °C. According to this fact the amorphous and crystalline areas in system still exist in the system.

Begin with Eterol-S<sub>20</sub> the structure corresponds to oligomeric state already, as indicated by the absence of melting endotherm and disappearance of solid phase transformations between crystalline modifications. Glass transition temperature is increased with rising of sulfur content, confirming the growth of cross-linking degree of esters molecules [23].

Eterols-S<sub>n</sub> are well dissolved and mixed with all known mineral oils and lubricating compositions for different purposes and functional additives to them. This is allowed to prepare the lubricants of various types and purposes as motor, gear, industrial oils, metalworking fluids, greases and others. The compositions with the most common industrial I-20A and naphthenic 5360 oils with sulfurized esters give the lubricants with significantly improved tribological characteristics.

### Conclusions

1. The environmentally friendly method of obtaining of sulfur-containing additives for lubricants by sulfurization of fatty acid ethyl esters with elemental sulfur was developed.

2. The technical and economic parameters of sulfurization, were improved particularly, the process duration was reduced for 70–110 min compared to methyl esters and for 80–150 min to rapeseed oil with decreasing the temperature for 15–20 and 20–40 °C, respectively.

3. The structure and structural changes of the obtained products by IR-spectrometry and DSC, depending on the ratio of initial reagents, temperature and duration of the sulfurization process, sulfur content were determined

4. It was established, that Eterols-S<sub>n</sub> form the composite materials for various purposes with improved tribological properties in the content of base oils.

1. Rudnick L., *Lubricant Additives Chemistry and Application. Second Edition*, New York, CRC Press, 2010, 777.

2. Mobil Oil Corporation, *Pat. EU 0201197*, Publ. 12.11.86.

3. The Lubrizol Corporation, *Pat. EU 0656414A2*, Publ. 07.06.95.

4. The Lubrizol Corporation, *Pat. US 4584113*, Publ. 12.04.86.

5. Malec R., Plonsker L., *Pat. US 3992308*, Publ. 16.11.76.

6. Adams E.W., *Pure compounds as extreme pressure lubricants*, Standard Oil Company, IL, US 2,110,281, 1938.

7. Leonard A. Churchill, *Lubricating compound and process of making the same*, US 1,974,299, 1934.

8. Miller R., Latourette H., Rich E., *Pat. US 3136748*, Publ. 09.06.64.
9. Lubricating Oil, E.A. Evans, C.C. Wakefield & Co Ltd., US 2,164,393, 1939.
10. Сіренко Г.О., *Фізика і хімія твердого тіла*, 2009, (1), 189–192.
11. George W. Pressell, *Base for metal-cutting compounds and process of preparing the same*, Houghton & Co. PA, US 1,367,428/GB 129132, 1921.
12. Кравчук Г.Г., *Катализ и нефтехимия*, 2002, (9–10), 67–71.
13. Кириченко Л.М., Кириченко В.І., Свідерський В.П., *Пат. України 65753*, Опубл. 15.08.05.
14. Hotten B., *Pat. US 4053427*, Publ. 11.10.77.
15. Гофманн В., Москва, Химия, 1968.
16. Harry E. Westlake, *The Sulfurization of Unsaturated Compounds*. Chem. Rev., 1946, **39** (2), 219–239.
17. Поп Г.С., Бодачівський Ю.С. та ін., *Пат. України 106566*, Опубл. 10.09.2014.
18. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*, Москва, Мир, 1965, 220.
19. Pretsch E., *Structure Determination of Organic Compounds*, Berlin, Springer, 2009, 433.
20. Silverstein R., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7<sup>th</sup> Edition, Chichester: John Wiley&Sons, Inc, 2005, 502.
21. Тютюнников Б.Н., *Химия жиров*, Москва, Колос, 1992, 448.
22. Берштейн В.А., *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров*, Ленинград, Химия, 1990, 256.
23. Interpreting DSC curves, UserCom, 11, 2000, 28.

Received to the editors 23.10.2014.

## Синтез и структура серусодержащих противозадирных добавок к смазывающим материалам

*Ю.С. Бодачевский, Г.С. Поп*

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

Разработан энергосберегающий, экологически безопасный способ получения противозадирных добавок к смазывающим материалам, который отличается среди известных улучшенными технико-экономическими параметрами сульфидирования ненасыщенных жирных эфиров масел элементной серой. Методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено строение и структурные особенности полученных продуктов.

## Синтез і будова сульфурвмісних протизадирних додатків до мастильних матеріалів

*Ю.С. Бодачівський, Г.С. Поп*

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

Розроблено ресурсоенергозощадливий, екобезпечний спосіб одержання протизадирних додатків до мастильних матеріалів, який вирізняється з поміж відомих покращеними техніко-екномічними параметрами сульфидування ненасичених жирних естерів олій елементним сульфуром. Методами ІЧ-спектроскопії та диференціальної скануючої калориметрії встановлено будову і структурні особливості одержаних продуктів.



## Синтез 5-спіро-2,4,6-тригідроксипіримідинів. Конденсація циклічних похідних маленового естеру з карбамідом або його похідними

*Н.І. Кобижча, В.М. Головатюк, Ю.В. Безуглий, В.І. Кашиковський*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, Харківське шосе, 50; тел. (044) 559-70-60*

На основі літературних даних (огляд) проаналізовано основні методи одержання циклічних похідних маленового естеру, які є вихідними речовинами для одержання спіроциклічних похідних 2,4,6-тригідроксипіримідинів, відомих своєю різноманітною біологічною активністю.

Важливе місце в хімії азотовмісних гетероциклів займають похідні піримідину. Такі шестичленні азотовмісні гетероцикли входять до складу молекул нуклеїнових кислот, деяких вітамінів, коферментів, алкалоїдів [1, 2] та багатьох синтетичних лікарських засобів [38]. Серед цих сполук доволі поширені 2,4,6-триоксогексагідропіримідини [9–11]. На сьогодні відомо чимало різних сполук цього класу, частину з яких успішно використовують у медицині. Ще на початку 20 ст. встановлено, що активність похідних 2,4,6-тригідроксипіримідинів залежить від наявності та будови замісників, які розташовані в 5-му положенні піримідинтрионового кільця. Тому основні зусилля вчених були спрямовані саме на пошуки способів синтезу різних 5,5-дизаміщених сполук цього класу та вивчення їх біологічної дії. В результаті досліджень отримано низку лікарських засобів із снодійними [12], протизапальними [13], антисклеротичними [14] та іншими корисними фармакологічними властивостями [15].

Крім того, дослідники знайшли деякі емпіричні залежності між будовою замісників і біологічною активністю 2,4,6-триоксогексагідропіримідинів [16–24]. Зокрема, встановлено, що на снодійну активність впливає гідрофобність речовини, її стійкість до гідролізу та окиснення в організмі [18].

Умови утворення триоксопіримідинового циклу поділяють на два типи [25]:

1. Конденсація карбаміду або його похідних із маленовими [26], ціанооцтовими естерами [27], амідами

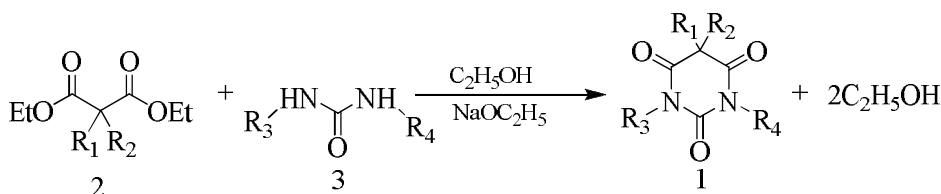
маленових кислот [28] в присутності алкоголятів лужних металів [26–38].

2. Конденсація карбаміду або його похідних із маленовою кислотою [39–43], малонілхлоридом [44–49] або їхніми похідними в кислому (чи нейтральному) середовищі.

Найпоширенішим методом отримання 2,4,6-триоксогексагідропіримідинів (1) з маленових естерів (2) і карбаміду (3) або її похідних є конденсація в присутності алкоголятів лужних металів [26] (схема 1). Цю реакцію проводять в абсолютному етанолі з еквівалентними кількостями алкоголятів лужних або лужноземельних металів [26–28]. Перевагами методу є доступність вихідних речовин [29], високі виходи цільових продуктів (70–98 %) і ступінь їх чистоти.

Замість карбаміду (3) іноді використовують гуанідін (4) [30–32] або диціандіамід (5) [33] (схема 2). При цьому утворюються сполуки (6, 7), які гідролізують до відповідних піримідинових похідних (1). Часто (особливо для отримання похідних з  $\alpha$ -розгалуженими замісниками) цей метод забезпечує кращі виходи продуктів [34]. Реакції проводять у спирті [33], толуолі [35] або без розчинників [36, 37] з виходами понад 60 %. Цим способом отримують низку фармакологічних засобів [18].

Однак іноді конденсація в присутності алкоголятів лужних металів не дає бажаних результатів, особливо для  $N,N'$ -дизаміщених сечовин [38]. У таких випадках синтез потрібно проводити в кислому середовищі.



де  $R_1 - R_4 - \text{H}$ , alkyl, Ar, allyl та ін. [26–29]

Схема 1

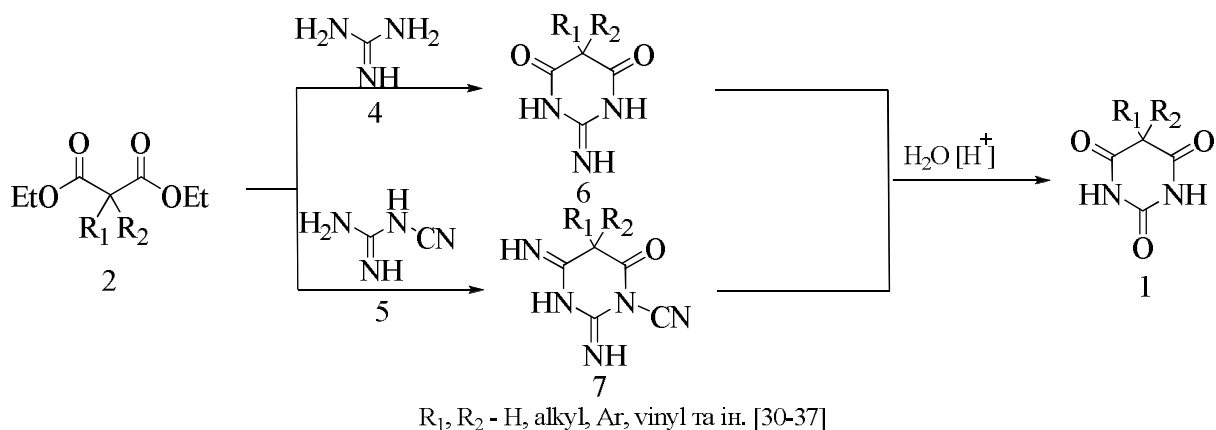


Схема 2

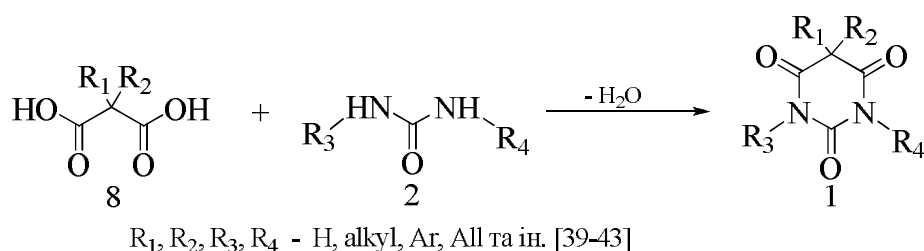


Схема 3

Конденсація в кислому середовищі була першим препаративним способом отримання 2,4,6-тригідроксипіримідинів [39] (схема 3). Конденсуючими агентами можуть бути хлороксид фосфору [40–42], оцтовий ангідрид [42], ацетилхлорид [43].

Проте, невелика термічна стійкість малонових кислот (8) (схема 3), порівняно з їхніми естерами та хлорангідрідами, істотно звужує межі застосування цього методу [44]. Заміна маленової кислоти на малонілдихлорангідрід (9) дає змогу підвищити виходи цільових продуктів і відмовитись від застосування конденсуючих агентів (схема 4).

Зазвичай синтези проводять з еквімолярними кількостями реагентів у розчинах діетилового етеру [45], толуолу [46], піридину [47], діоксану [48] або без розчинників [49]. Цим методом отримують похідні, які не можуть бути синтезовані в присутності алкоголятів [25], наприклад 5,5-дифеніл-2,4,6-триоксогексагідропіримідин [50].

Детально методи синтезу, реакційна здатність та біологічна активність похідних 2,4,6-триоксогексагідропіримідинів викладено в огляді [25]. Водночас, відомості про спіропохідні сполуки цього класу в оглядових працях майже відсутні і не систематизовані. Втім, спіропіримідинтріони останнім часом привертають значну увагу дослідників. Встановлено, що низький терапевтичний індекс 5,5-дизаміщених 2,4,6-триоксогексагідропіримідинів можна істотно підвищити спірозаміщенням у 5-те положення триоксипіримідинового кільця [51, 52], що має велике значення при застосуванні таких речовин у лікарській практиці. Є повідомлення, що 5-спіроциклопентанові похідні тригідроксипіримідинів досить активні як снодійні засоби [52], багато спіропохідних цього класу проявляють гіпотензивний ефект [51, 53], їх використовують як релаксанти скелетних м'язів [55], вони мають знеболювальні [56], протисудомні [57], протизапальні [58–60], антибактеріальні властивості [61–63]. Деякі спіро-

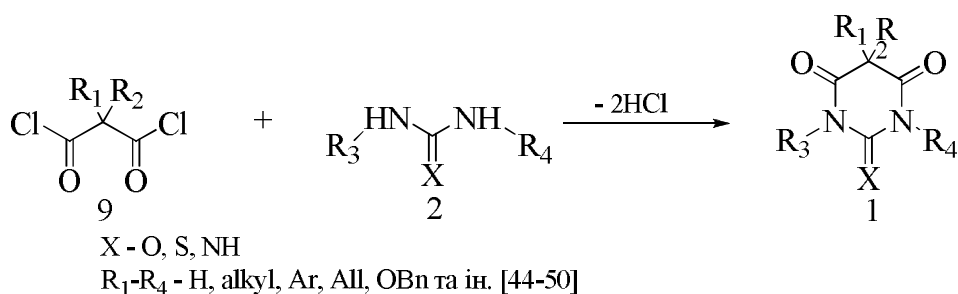


Схема 4

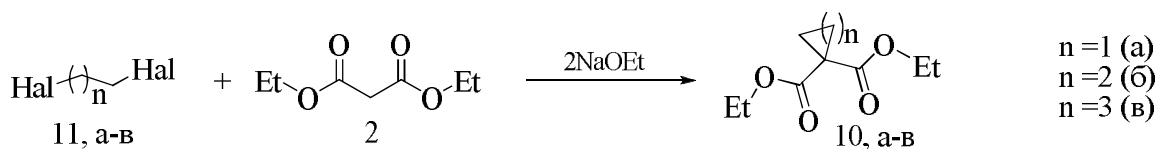


Схема 5

похідні 2,4,6-триоксогексагідропіримідинів є інгібіторами матриксних металопротеїназ [64–68], слугують вихідними сполуками при отриманні біциклічних конденсованих піримідиноксазолів [69]. Це інтенсифікує дослідження, спрямовані на розширення низки методів отримання похідних такого типу.

Умовно шляхи отримання 5-спіро-2,4,6-триоксогексапіримідинів можна поділити на три типи:

1. Конденсація циклічних похідних малонового естеру з карбамідом або його похідними.

2. Спірофункціоналізація по атому вуглецю в 5-му положенні піримідинового кільця.

3. Отримання спіротригідроксипіримідинів з інших сполук.

У цьому огляді зацентовано увагу на отриманні 5-спіро-2,4,6-триоксогексапіримідинів із циклічних похідних малонового естеру. Цим шляхом вперше було отримано згадані сполуки, і на сьогодні він не втратив своєї актуальності.

Оскільки одним з основних способів утворення триоксопіримідинового циклу є конденсація похідних малонового естеру з сечовиною або її похідними, значну увагу дослідники приділили розробці та вдосконаленню методів синтезу циклічних похідних малонового естеру. На сьогодні розроблено низку шляхів одержання таких похідних. У цій роботі зроблено спробу систематизувати матеріал за способами отримання циклічних похідних малонового естеру як основних прекурсорів 5-спіропіримідинтріонів.

#### Реакції алкілування

Циклічні похідні малонового естеру відомі ще з 1884 р. Вперше їх (10 а–в) синтезували W. Perkin та співавт. [70–80] алкілуванням малонового естеру (2) різними дигалогеналканами (11 а–в) в присутності алкоголятів натрію (схема 5).

Проте лише у 1921 р. декілька з цих сполук було вперше застосовано для отримання похідних 2,4,6-тригідроксипіримідинів нового типу – 5-спіро-2,4,6-триоксогексапіримідинів. Так, автори праць [81, 82] повідомили, що під час конденсації естерів (10 а–в) з карбамідом (3) у середовищі абсолютного етанолу в присутності еквімолярної кількості етилату натрію в

автоклаві за температури 105–108 °С утворюються спіропіримідинтріони (12 а–в) з виходом близько 70 % [81, 82] (схема 6).

Проте фармакологічну дію сполук (12 а–в) автори праць [81, 82] не досліджували. Лише у 1950 р. Swanson E.E. та співавт. [83] вивчили активність відомих на той час 5-спіро-2,4,6-тригідроксипіримідинів на щурах, кроликах і людині. Вони виявили кілька закономірностей між будовою та активністю цих спіранів. Серед основних можна назвати такі:

1. Спіропіримідинтріони без алкілування позбавлені будь-якого снодійного ефекту.

2. Моноалкілуванням аліциклічного кільця можна отримати активні сполуки, але все залежить від позиції заміщення. Наприклад, якщо алкільні групи прикріплюються до β-С атома від центрального С-атома, речовина є неактивною, а коли алкільні групи введені в α-положення відносно спірокарбонного атома, то сполуки набувають властивостей, характерних для 5,5-діалкіл-2,4,6-триоксогексапіримідинів.

3. Гіпнотична дія і знеболувальний ефект проявляється, коли в аліциклічному кільці є два замісники.

4. Чим довший бічний ланцюг, тим сильніша дія сполуки і коротший термін її дії.

Із тих пір з'явилося багато праць, в яких описано синтез саме заміщених спіропіримідинтріонів. Так, у 1952 р. реакцією Перкіна синтезовано заміщені в циклопентановому кільці похідні малонового естеру (13 а–в) [84] (схема 7), а з них – відповідні спіропіримідинтріони (14 а–в), з високою антисудомною активністю і, що дуже важливо з погляду їх практичного застосування – слабким снодійним ефектом. Цей спосіб отримання 5-спіро-2,4,6-тригідроксипіримідинів (14 а–в), що полягає в конденсації циклічних похідних естерів (13 а–в) та гуанідину (4) з подальшим кислотним гідролізом утворених 2-іміно-тригідроксипіримідинів (15 а–в), був запатентований [84].

У подальшому реакцією Перкіна було синтезовано низку різних карбо- та гетероциклічних похідних малонового естеру, з яких одержано нові спіропохідні 2,4,6-тригідроксипіримідинів. Наприклад, циклопентенмалоновий естер (16) отримано із *cis*-1,4-дихлорбу-

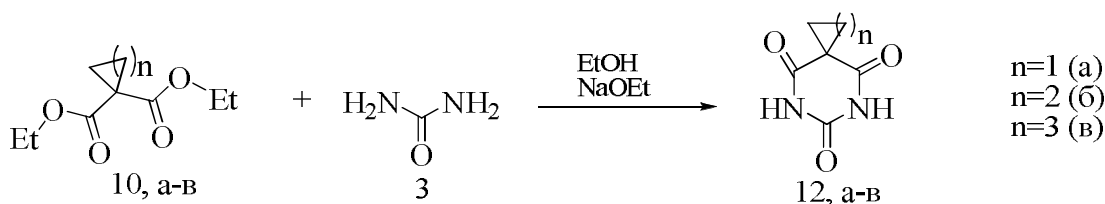


Схема 6

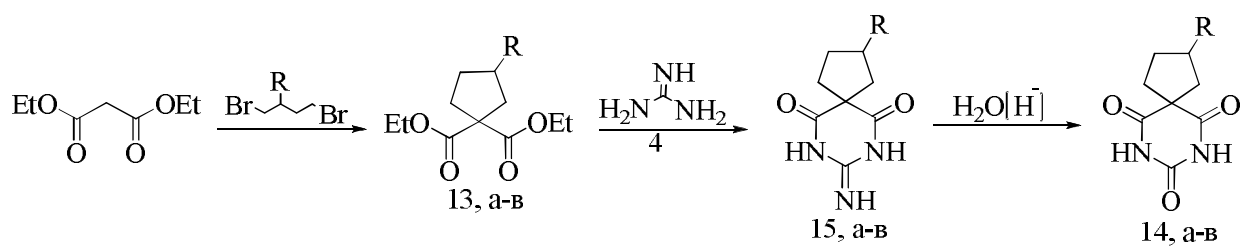


Схема 7

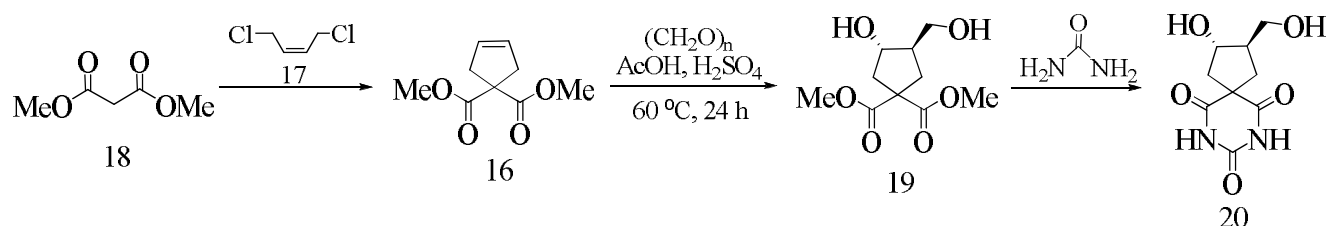


Схема 8

тену-2 (17) і диметилмалонового естеру (18) [85, 86]. Подвійний зв'язок естеру (16) був функціоналізований далі реакцією Прінса до діолу (19), а його подальша взаємодія з карбамідом привела до утворення гідроксилвмісного спіропіримідинтріону (20) (схема 8).

Реакцією Перкіна можна синтезувати і гетероциклічні похідні 2,4,6-триоксогексагідропіримідинів. Так, алкілуванням малонового естеру дихлоретиловим етером (21) в системі  $K_2CO_3$ —ДМСО автори праці [87] у 2004 р. синтезували пірановмісну похідну малонового естеру (22). У результаті її конденсації із сечовиною в присутності етилату натрію утворилась нова спірогетероциклічна похідна 2,4,6-тригідроксипіримідину (23) з високим виходом (92 %) [87] (схема 9). Варто відмітити, що вперше синтез сполуки 23 описано в праці P.M. Daugerty "Spiro-amino barbituric acids" (Georgia Tech., 1957, – 134 р.).

Аналогічно, скориставшись піперидинзаміщеним

малоновим естером (24), автори праці [88] синтезували спіропіперидинзаміщений 2,4,6-триоксогексагідропіримідин (25) з виходом 83 % (схема 10).

Слід зазначити, що внаслідок алкілування малонового естеру (2) дибромоетаном (26) в присутності етилату натрію утворюється етил-*bis*-(діетилмалонату) (27), подальша послідовна обробка якого алкоголятом лужного металу і бромом веде до утворення циклобутантетракарбового естеру (28), конденсацією якого з карбамідом (3) у розчині етанолу при каталізі етилатом натрію синтезовано циклобутан-*bis*-спіропіримідинтріон (29) [89] (схема 11).

#### Циклоприсднання до дієнів

В 1949 р. С. Соре та співавт. [51] запропонували інший спосіб отримання циклічних похідних малонового естеру, яким можна синтезувати заміщені в шестичленному кільці похідні малонових естерів (30 а–ж, 31 а–ж). Стратегія С. Соре полягала в проведенні кро-

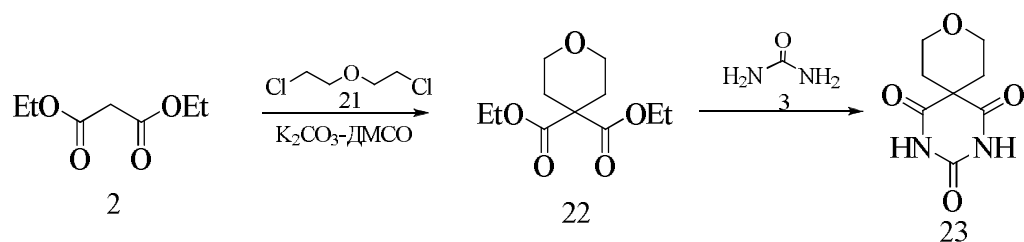


Схема 9

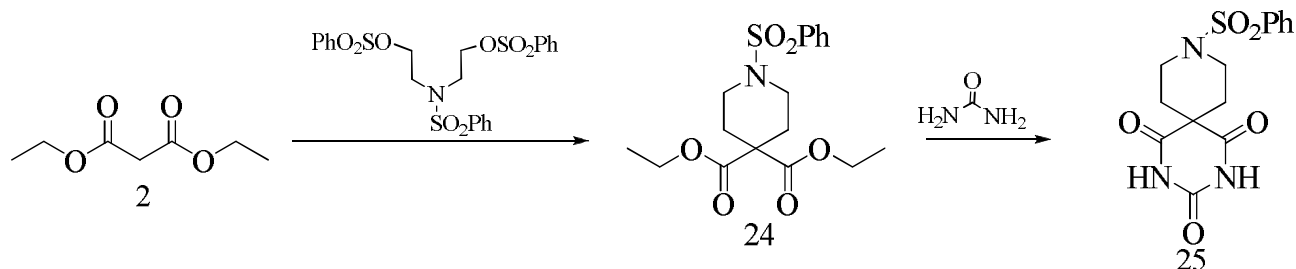


Схема 10

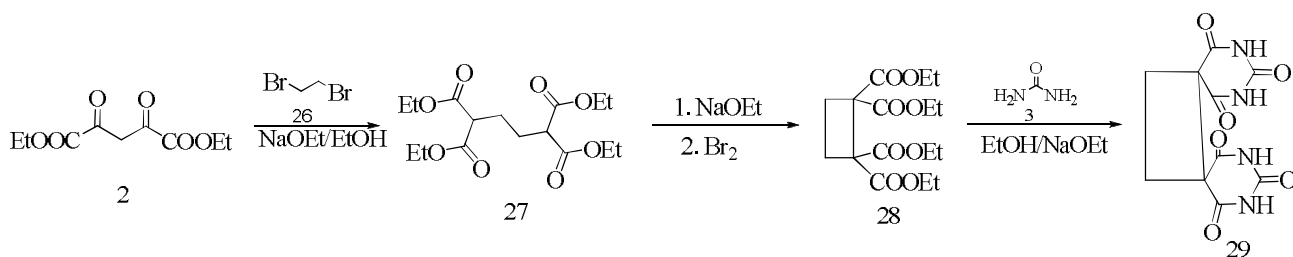


Схема 11

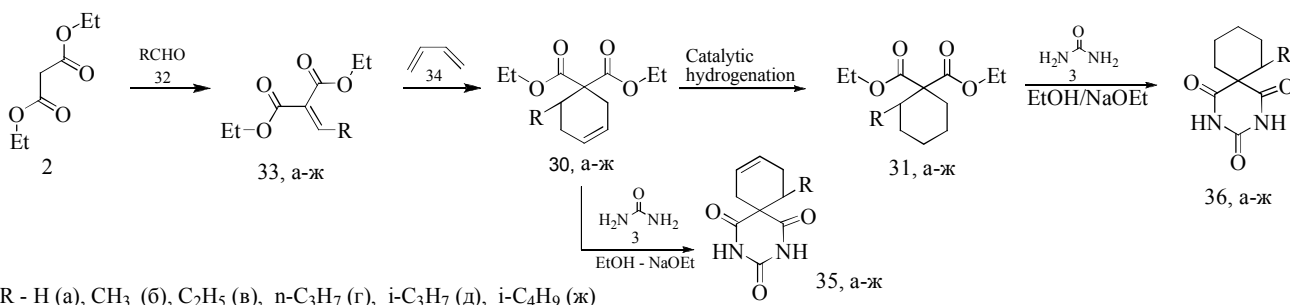


Схема 12

тонової конденсації між малоновим естером (2) та низкою альдегідів (32 а–ж) з подальшою реакцією 1,4-циклоприєднання між утвореними алкенами (33 а–ж) та бутадієном (34) (схема 12).

Каталітичним гідруванням естерів (30 а–ж) синтезовано низку нових циклогексанових похідних (31 а–ж). Взаємодією продуктів (30 а–ж) та (31 а–ж) із сечовиною (3) в присутності ізопропілату натрію отримано відповідні нові спіропіримідинтріони (35 а–ж, 36 а–ж) з виходами 30–68 % (схема 12). Фармакологічними дослідженнями цих сполук виявлено підвищення їх біологічної активності зі зростанням молекулярної маси. Найвищий терапевтичний індекс серед синтезованих сполук мають 5-спіро-2,4,6-тригідроспіримідині з *ізо*- та *н*-пропільними замісниками [51].

#### Реакції внутрішньомолекулярного алкілювання

У 1954 р. автори праці [90] запропонували стратегію отримання 2,6-дизаміщених циклогексилмалонових естерів (37 б–в), які не можна синтезувати реакцією циклоприєднання. Метод полягає у приєднанні 4-пентенілмагнійброміду (38) до подвійного зв'язку продуктів кротонової конденсації малнового естеру з альдегідами (33 б–в) та гідробромованні з подальшим внутрішньомолекулярним С-алкілюванням під дією

алкоголятів натрію (схема 13).

Конденсацією утворених естерів (37 б–в) із сечовиною (3) в присутності алкоголяту натрію автори праці [90] отримали дизаміщені циклогексилспіропіримідинтріони (39 б–в). У цій самій статті наведено стратегію синтезу тризаміщених циклопентилціанооцтових естерів (40 б–в) за допомогою реагентів Гриньяра [90] (схема 14). Взаємодія цих циклопентанових похідних (40 б–в) з сечовиною (3) супроводжується утворенням 2-іміно-4,6-тригідроспіримідинів (41 б–в), кислотним гідролізом яких одержано відповідні тризаміщені циклопентеніловмісні спіропіримідинтріони (42 б–в) [90] (схема 14).

#### Реакції циклопропанування

Наявність подвійного зв'язку в алкіліденмалонових естерах (33 а–з) дає змогу вводити їх у реакції циклопропанування. Так, у 1990 р. взаємодією з ілідом триметилсульфоксонію було синтезовано [91] заміщені циклопропілмалонові естери (43 а–з) (схема 15). Конденсацією цих сполук (43 а–з) із сечовиною (3) в розчині ДМСО в присутності третбутоксиду калію отримано спіроциклопропанпіримідинтріони (44 а–з) (схема 15). Fraser W. та співавт. зазначили [91], що сполуки (44 а–з) є інгібіторами дигідрооротатдегідрогенази, особливо ті,

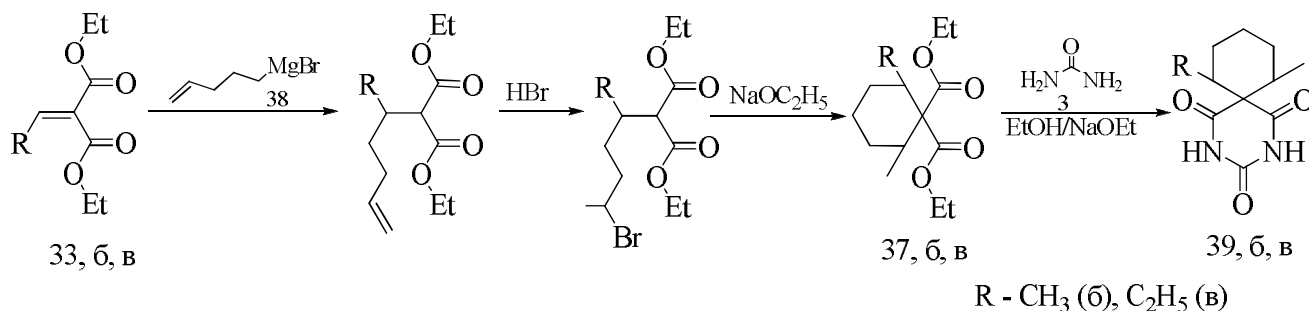


Схема 13

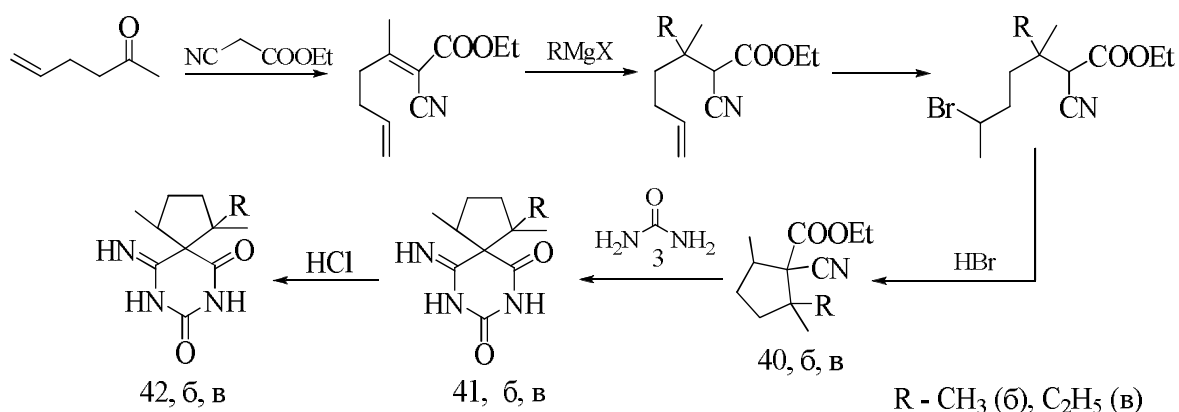
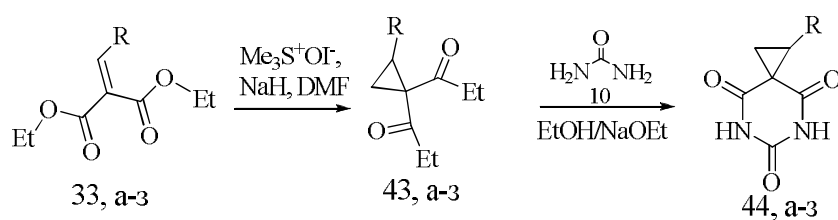


Схема 14



R - Et (а), i-Pr (б), n-Pr (в), i-Bu (г), n-Bu (д), Ph (ж), 4-ClPh (з)

Схема 15

в яких замісник R – ароматичний радикал.

Інший метод отримання циклічних похідних малонного естеру описали автори праці [92]. Естери (45 а–б) вони запропонували отримувати двома шляхами – каталітичним гідрогенізом бензильної групи триестеру (46) із подальшою циклодегідратацією сполуки (47), яку потім відновлюють та естерифікують реакцією Фішера або виходячи з тетралону (48), каталітичним відновленням якого отримують відповідну кислоту (49), а з неї – естери (45 а–б) (схема 16).

Конденсацією сечовини (3) з естерами (45 а–б і 50) отримано спіропіримідинтріони (51 а–б та 52) з виходом 95 і 58 % відповідно (схема 17). Реакцію проводять в ДМСО з еквівалентними кількостями гідриду натрію в середовищі аргону [92].

### Конденсація за Міхаелем

Ще одним цікавим прикладом отримання циклозаміщених малонних естерів є реакція приєднання активної CH<sub>2</sub>-групи естерів до подвійних зв'язків за Міхаелем. Таким шляхом у 2005 р. в присутності метоксиду натрію синтезовано циклічні тетракарбоксиметиллові синтони (53 а–ж) з виходами 75–85 % (схема 18). У результаті реакції сполук (53 а–ж) з карбамідом (3) та еквівалентними кількостями алкогляту натрію в спирті отримано відповідні диспіропіримідинтріони (54 а–ж) [93].

### Синтез гетероциклічних малонних естерів з похідних аміномалонних естерів

Однак, крім спірокарбокциклічних піримідинів зна-

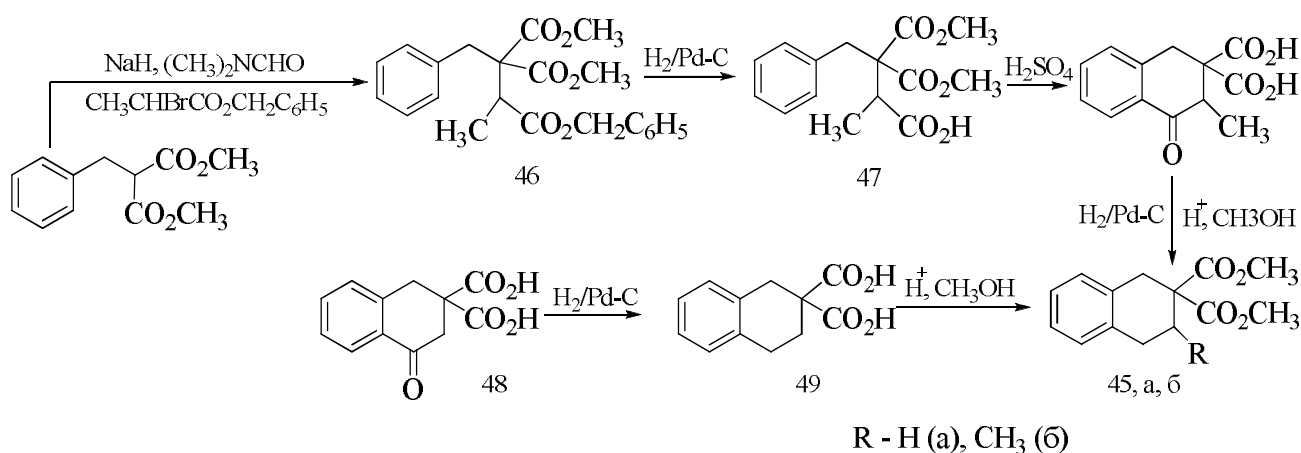


Схема 16

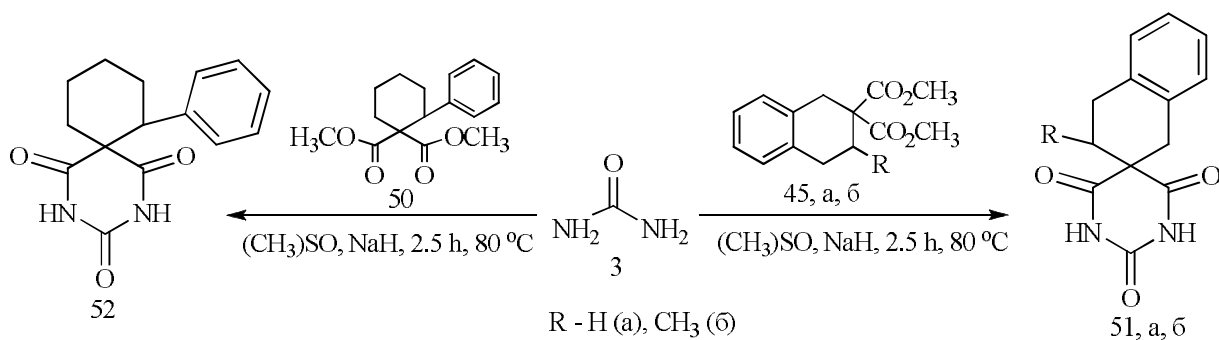


Схема 17

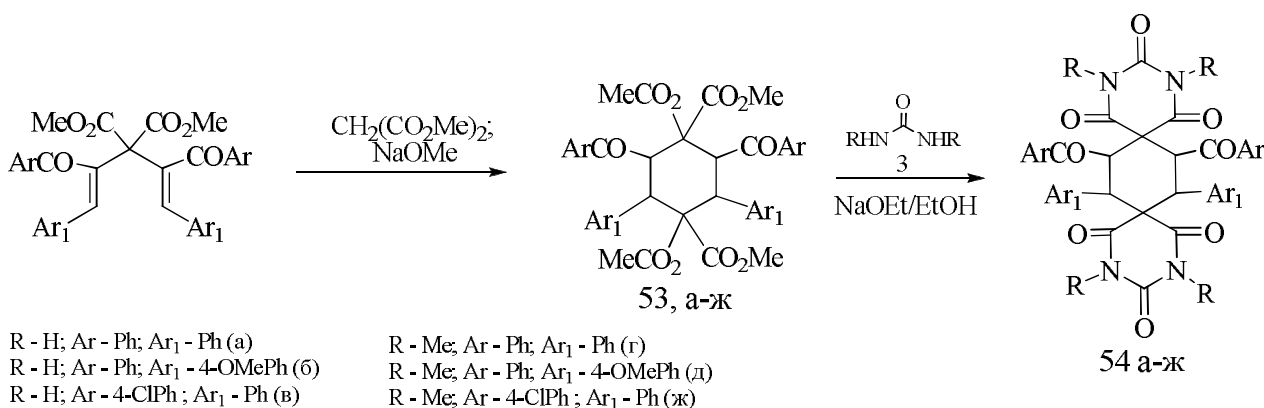
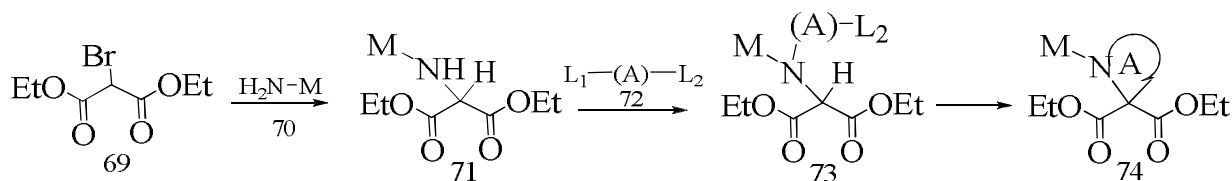


Схема 18

чну увагу дослідників привертають похідні 5-спірогетероциклічних 2,4,6-триоксогексагідропіримідинів. Синтез однієї з перших сполук такого типу (25, схема 10) вже описано вище, проте жодного фармакологічного ефекту вона не виявила [88]. Пізніше (1970 р.) трикомпонентною конденсацією 2,4,6-тригідросипіримідину, ароматичного альдегіду та карбаміду було отримано гетероциклічні сполуки, які виявляли слабкі седативну та бактеріостатичну активності [94]. У 1973 р. запатентовано гетероциклічні нітрогеновмісні спіропіримідин-2,4,6-тріони як активні противірусні засоби [95]. Детально способи отримання таких похідних ми опишемо в наступній нашій роботі. Проте деякі з цих гетероциклічних сполук можна синтезувати конденсацією гетероциклічних похідних малонових естерів із сечовиною. Напри-

клад, у патенті [68] наведено спосіб отримання 5-спіро-піримідин-2,4,6-тріонів (55–68), які зображені на рис. 1.

Автори патенту [68] зазначили, що сполуки (55–68) є інгібіторами матриксних металопротеїназ [65–68], тому їх можна застосовувати для лікування онкозахворювань. Стратегія їх синтезу полягає в конденсації 2-бромомалонного естеру (69) з відповідними амінами (70) (схема 19). Естери (71) у подальшому алкілюються по атому Нітрогену сполуками типу L<sub>1</sub>-(A)-L<sub>2</sub> (72), де L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> – лабільні групи (галоген, 4-метилфенілсульфокси (OTs) або метилсульфокси (OMe)) з утворенням інтермедіатів (73). Внутрішньомолекулярною циклізацією сполук (73) (схема 19) синтезують гетероциклічні похідні малонових естерів (74), які в результаті конденсації із сечовиною утворюють відповідні спіропіримідин-



де А- ланцюг з 3-5 атомів вуглецю або комбінація атомів вуглецю з гетероатомами (N або S у різному ступені окиснення)

M= X-Y-Z, де X може бути C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl або C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> heteroaryl

Y це будь-яка незалежно обрана група з ряду -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -CH<sub>2</sub>S-, -S(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, CH<sub>2</sub>SO-, -CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>-, -SO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -NR<sub>14</sub>-, -NR<sub>14</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[N(R<sub>14</sub>)]-, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -CH=CH- та ін. [64]

Z= (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)aryl, (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)cycloalkyl, (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>)heterocyclyl, (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>)heteroaryl [64]

Схема 19

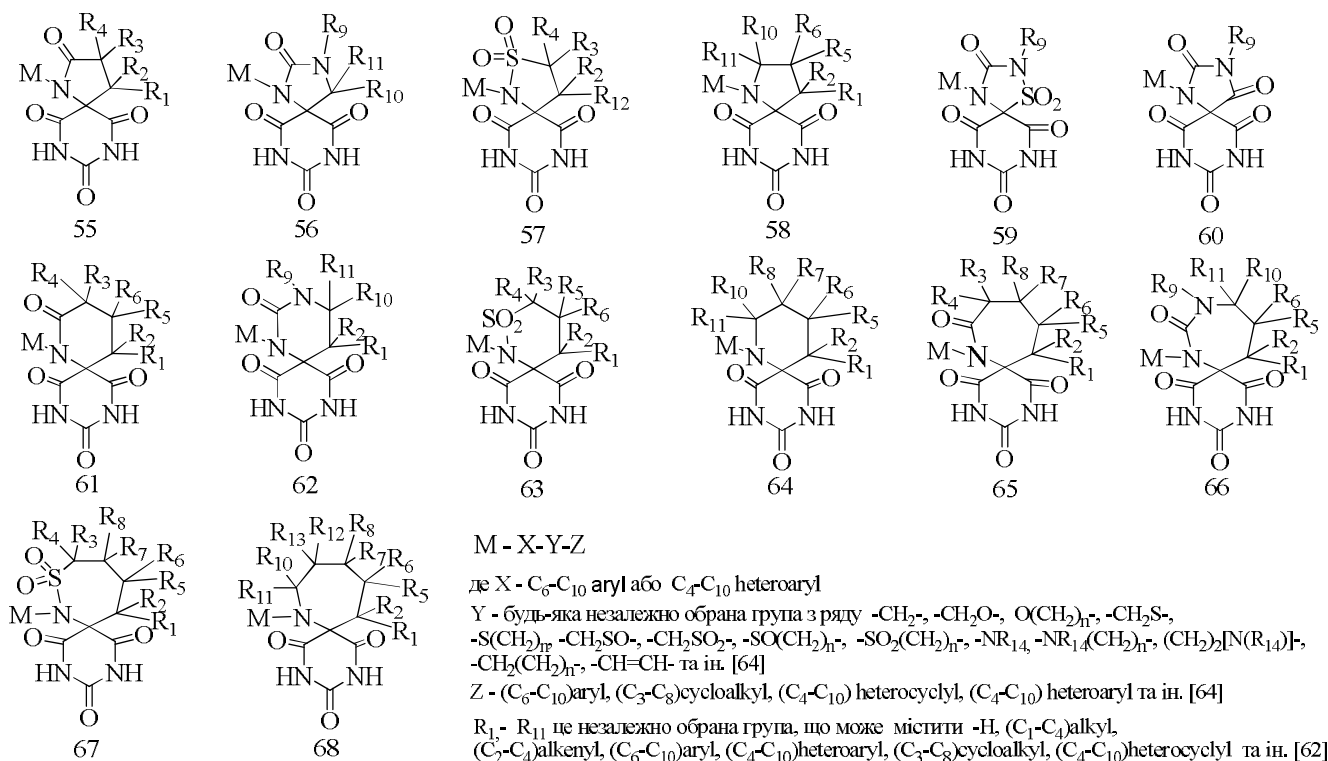


Рис. 1.

2,4,6-тріони (55–68) [68].

Аналогічно утворюються N-заміщені піролідинмалонового естеру (75) [96] – конденсацією 1,3-дибромпропану (76) з N-захищеним діетиламалоновим естером (77) в присутності третбутилату калію (вихід  $\approx 90\%$ ). Взаємодією естеру (75) із низкою заміщених сечовин (3 а–в) отримано нові N-заміщені спіропохідні 2,4,6-триоксогексагідропіримідинів (78 а–в) з

виходом 55–57% (схема 20).

Подібні похідні малонового естеру і, відповідно, гетероциклічні спіропіримідинтріони можна отримати іншими шляхами. Так, у працях [64, 97] описано спосіб синтезу лактамовмісних похідних малонового естеру (79) шляхом взаємодії 2-ацетамідомалонових естерів (80) із функціональними похідними акрилового естеру (81) (схема 21):

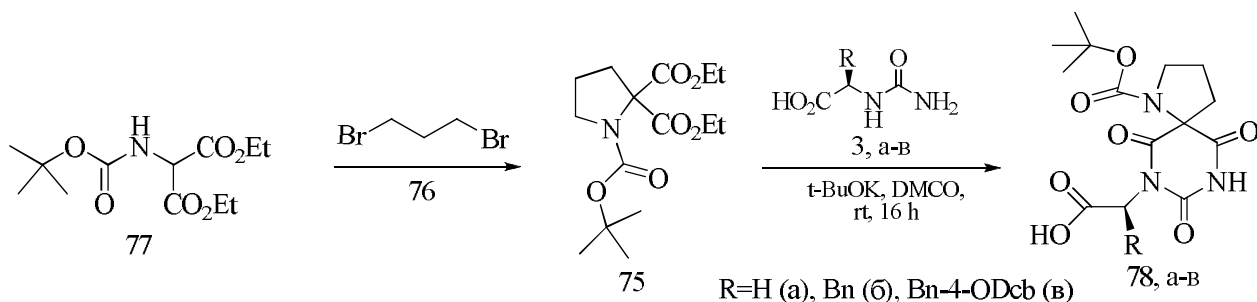
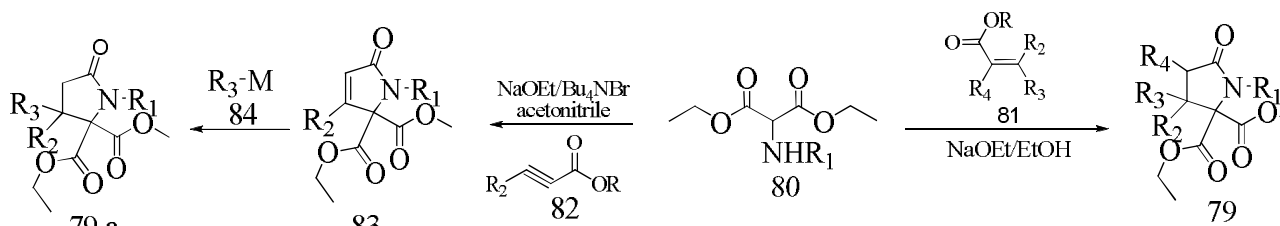


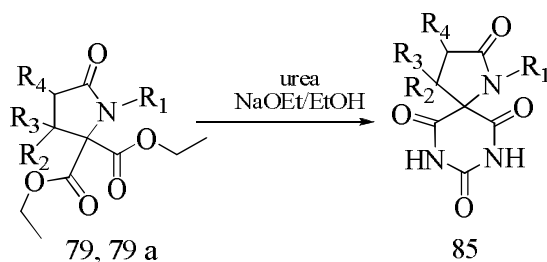
Схема 20



$R_1$  - Ar, heteroaryl;  $R_3$  - alkyl;  $R_2, R_4$  - незалежно обрана група, що може містити  $-H$ , alkyl та ін. [62]

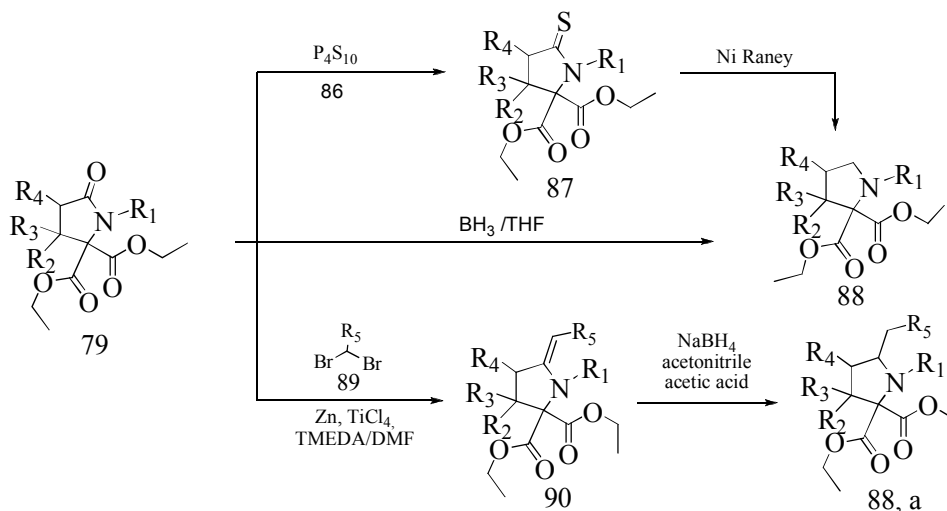
Схема 21





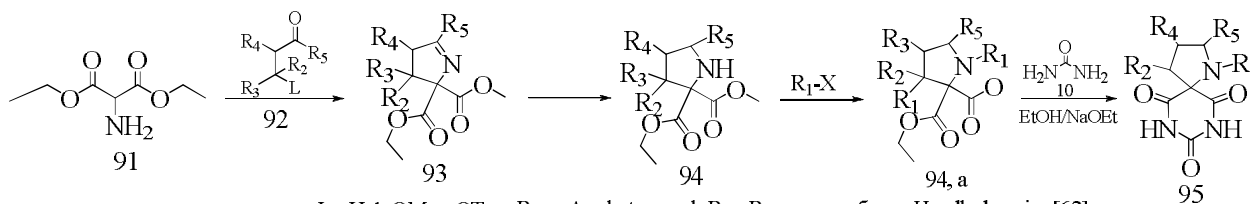
де  $R_1$  може бути Ar, heteroaryl;  $R_3$  - alkyl;  $R_2, R_4$  - H, alkyl та ін. [62]

Схема 22



де  $R_1$  - незалежно обрана група, що може містити Ar, heteroaryl;  $R_2 = C_{1-4}$  alkyl, hydroxy;  $R_3, R_4$  це незалежно обрана група, що може містити -H,  $C_{1-4}$  alkyl та ін. [62]

Схема 23



L - Hal, OMes, OTos;  $R_1$  - Ar, heteroaryl;  $R_2 - R_5$  можуть бути -H, alkyl та ін. [62]

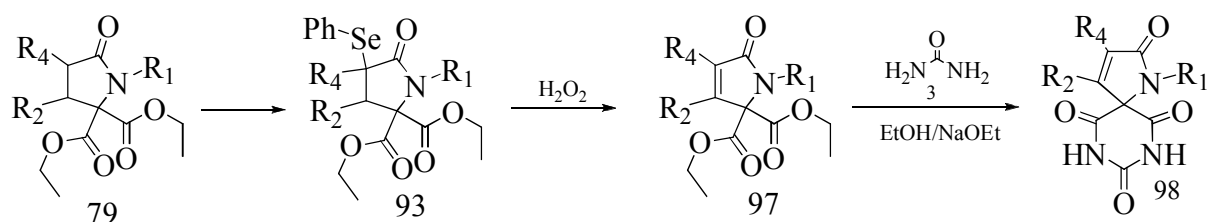
Схема 24

Іншим методом отримання двозаміщених по атому карбону в 4-му положенні лактамного циклу малонатів (79 а) є конденсація 2-алкіламіномалонових естерів (80) з естерами заміщеної пропаргілової кислоти (82) в присутності метилату натрію та броміду тетрабутиламонію в ацетонітрилі [64, 98]. Утворені діетил-5-оксо-1,5-дигідро-2,4-пірол-2,2-дикарбоксилати (83) можуть приєднувати сполуку (84), де M – відповідний ліганд металу, що каталізує цю реакцію ( $M = CuCN/MgBrR_3$ ) (схема 21) [64, 99]. Лактамовмісні похідні малонового естеру (79) та (79 а) конденсуються із сечовиною з утворенням відповідних 5-спіро-2,4,6-тригідроксипіримідинів (85) (схема 22) [64].

Цей метод отримання спіропіримідинтріонів запатентовано [64]. Крім того, в патенті наведено ще кілька шляхів синтезу різних гетероциклічних малонових естерів, які автори в подальшому конденсували з карбамідом. Зокрема описано [64], що відновленням лак-

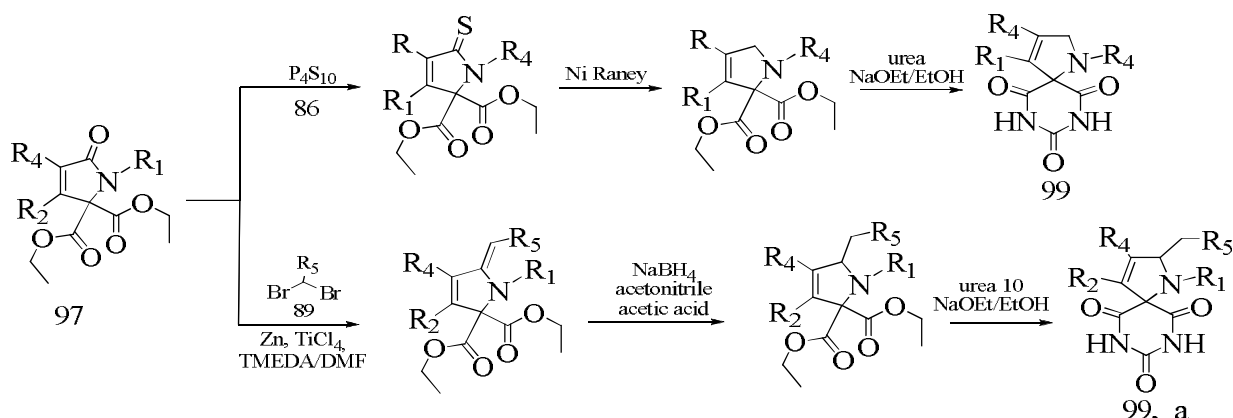
тамів (79) бораном у тетрагідрофурані або заміною атома оксигену на атом сульфуру за допомогою  $P_4S_{10}$  (86) та подальшим відновленням утворених сполук (87) Ni-Ренея можна отримати тетразаміщені піролідінові похідні малонового естеру (88) [64] (схема 23).

Пентазаміщені естери (88 а) W. Pitts та його співавт. [64] отримували реакцією лактамів (79) з відповідними дибромпохідними (89) в присутності Zn,  $TiCl_4$ , тетраметилендіаміну (TMEDA) в тетрагідрофурані. Подальшим відновленням утворених енамінів (90) боргідридом натрію отримували цільові продукти (88 а) (схема 23). Крім того, такі самі діетилпіролідін-2,2-дикарбоксилати (88) синтезували у результаті конденсації 2-аміномалонового естеру (91) зі сполукою (92). Реакція відбувалась в бензені з азеотропною відгонкою води [64]. Отримані діетил-3,4-дигідро(2H)-піролди-карбоксилати (93) відновлювали до піролідинів (94) і конденсували їх з карбамідом (3). Так одержували спі-



де  $R_1$  може бути Ar, heteroaryl;  $R_2, R_4$  можуть бути -H, alkyl та ін. [62]

Схема 25



де  $R_1$  може бути Ar, heteroaryl;  $R_2, R_4, R_5$  можуть бути -H, alkyl та ін. [62]

Схема 26

ропіримідинтріони (95) (схема 24).

У патенті [64] зазначено, що взаємодією 5-окспіролідин-2,2-дикарбонатів (79) з діізопропіламідом літію (LDA) та PhSeCl можна отримати проміжні сполуки (96), подальша обробка яких  $H_2O_2$  призводить до утворення відповідних ненасичених лактамів (97) (схема 25). Конденсацією естерів (97) із сечовиною (3) автори праці [64] отримали відповідні спіропіримідинтріони (98).

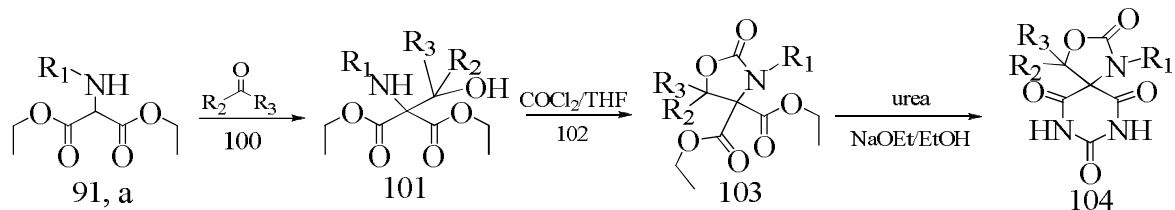
Аналогічно спіропіролідиновим сполукам (88, 88 a) похідні 2,4,6-триоксогексагідропіримідинів (99, 99 a) можна бути синтезувати з естерів (97) дією  $P_4S_{10}$  (86) із подальшим відновленням або через утворення та відновлення відповідних енамінів (схема 26) [64].

Деякі з гетероциклічних малонових естерів можна отримати альдольною конденсацією. Наприклад, описано [64], що взаємодія 2-алкіламіномалонowego естеру (91 a) з кетонами (100) приводить до утворення відповідних аміноспиртів (101), конденсація яких з фосгеном (102) у розчині ТГФ утворює діетил-2-оксо-1,3-оксазолідин-4,4-дикарбоксилати (103). У результаті

реакції естерів (103) із сечовиною в присутності алкоголятів лужних металів отримують спіропіримідинтріони (104) (схема 27) [64].

Шестичленний аналог сполуки (103) можна синтезувати з бромлактону (105) і відповідних ізоціанатів (106) у розчинах гексаметилфосфортриаміду (схема 28). Введенням другої карбоетоксильної групи в молекули продуктів (107) ацилюванням етилхлорформіатом (108) одержують відповідні гетероциклічні похідні малонowego естеру (109). Взаємодією цих похідних з сечовиною автори праці [64] синтезували низку спірогетероциклічних 2,4,6-тригідроксіпіримідинів (110) (схема 28).

Гідроксіамінопохідні (111) використовують для синтезу діамінопохідних речовин (112) послідовністю реакцій, наведених на схемі 29. Подальшою конденсацією сполук (112) з фосгеном (102) або диметилкарбонатом (113) отримують N-заміщені імідазолідиновмісні похідні малонових естерів (114), з яких конденсацією з карбамідом автори праці [64] синтезували низку відповідних 2,4,6-триоксогексагідропіримідинів



де  $R_1$  може бути Ar, heteroaryl;  $R_2, R_3$  можуть бути  $C_{1-4}$  alkyl та ін. [62]

Схема 27

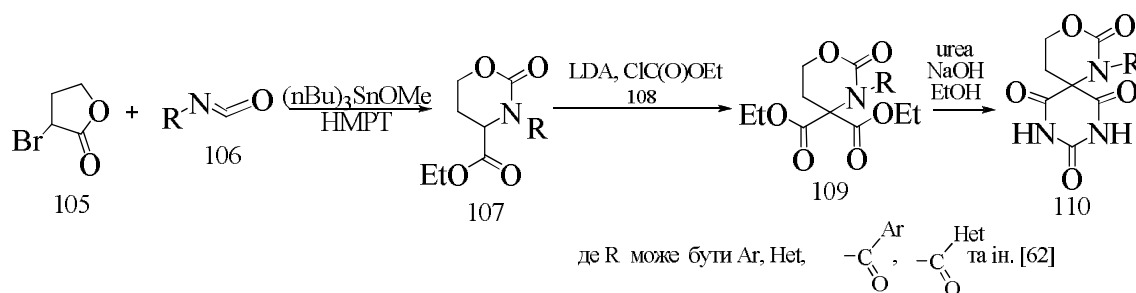


Схема 28

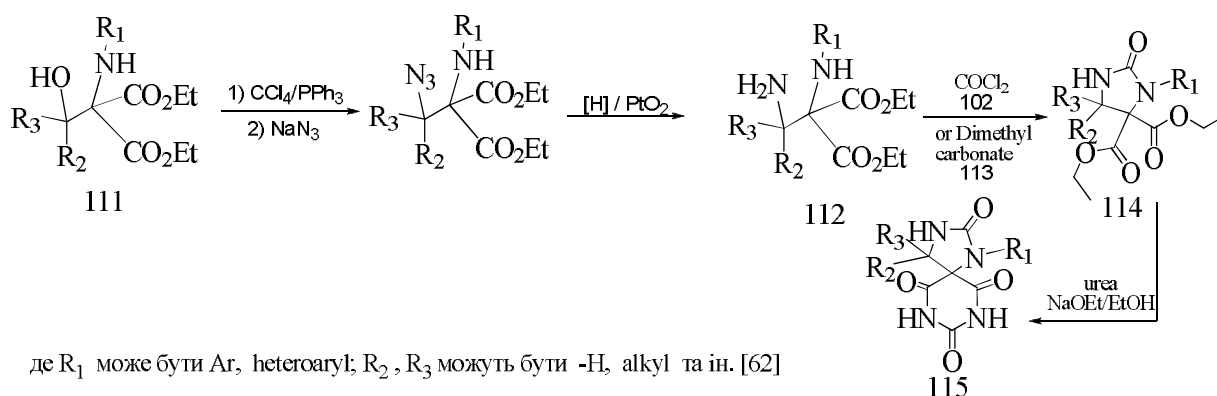


Схема 29

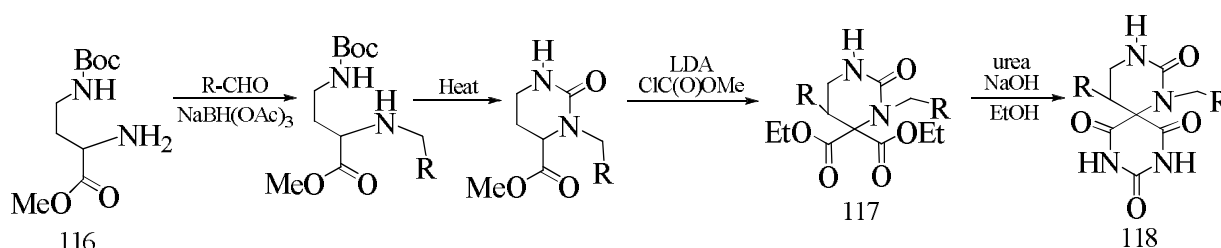


Схема 30

(115) (схема 29).

Із комерційно доступного метилового естеру N-γ-Boc-L-діамінобутанової кислоти (116) синтезовано шестичленні циклічні карбамідні похідні (117) через низку перетворень (схема 30). В результаті взаємодії естерів (117) із сечовиною отримано відповідні 5-спіропіримідинтріони (118) [64].

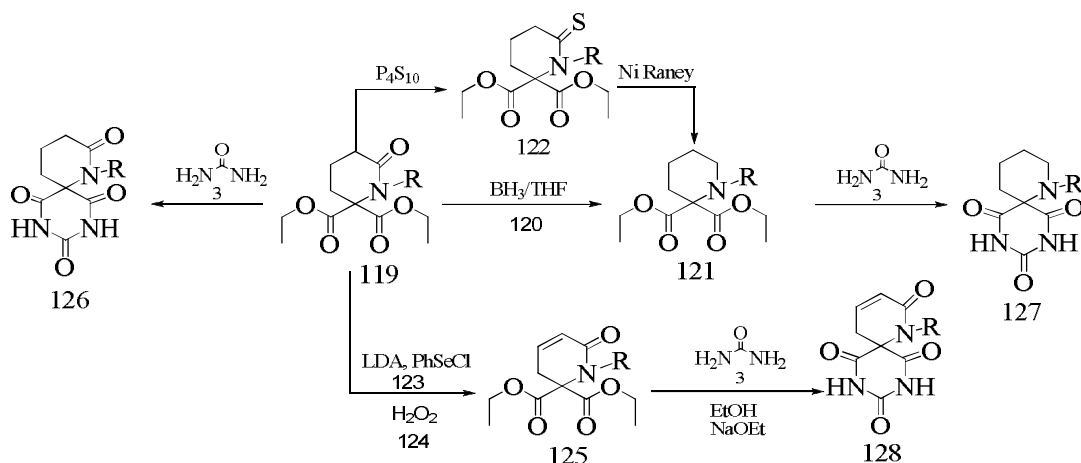
За описаним вище методом (схема 23) відновленням подвійного зв'язку в естерах (119) бораном (120) у тетрагідрофурані одержано діетил-1-метилпіперидин-2,2-дикарбоксилати (121). Естери (121) також синтезуються в результаті взаємодії сполук (129) з P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> через утворення інтермедіатів (122) із подальшим їх знесірченням нікелем Ренея (схема 31). Депротонування (119) дізопропіламідом літію (LDA) в присутності фенілселеніум хлориду (123) з подальшим окисненням пероксидом водню (124) приводить до утворення ненасичених сполук (125). Конденсацією естерів (119, 121, 125) із сечовиною (3) за стандартних умов синтезу (метилат натрію/спирт) отримують відповідні 5-спіро-2,4,6-тригідроспіримідини (126, 127, 128) (схема 31)

[64].

**Синтез гетероциклічних сірковмісних малонових естерів з діетилового естеру мезоксалевої кислоти**

Реакцію 1,4-циклоприсоединения, за допомогою якої С. Соре синтезував заміщені в циклогексановому кільці похідні малонового естеру, з успіхом можна використати для отримання гетероциклічних сірковмісних похідних. Так, у 1988 р. автори праці [100] взаємодією діетилового естеру мезоксалевої кислоти (129) з P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> та 1,3-діенами (130 а-в) синтезували дигідротієнові похідні малонового естеру (131 а-в) (схема 31). У 2004 р. автори праці [64] окисненням атома сірки цих сполук одержали відповідні сульфоксиди (132 а-в) та сульфони (133 а-в). З похідних (131 а-в), (132 а-в) та (133 а-в) взаємодією з карбамідом (3) в присутності метилату натрію в спирті отримано сірковмісні спіропохідні 2,4,6-триоксогексагідропіримідини (134 а-в) та (135 а-в) (схема 32).

Спіропіримідинтріони (85, 95, 98, 99, 99 а, 104, 110, 115, 118, 126–128, 134 а-в, 135 а-в) та шляхи їх синтезу запатентовано американськими вченими [64]. Автори



де R може бути Ar, heteroaryl та ін. [62]

Схема 31

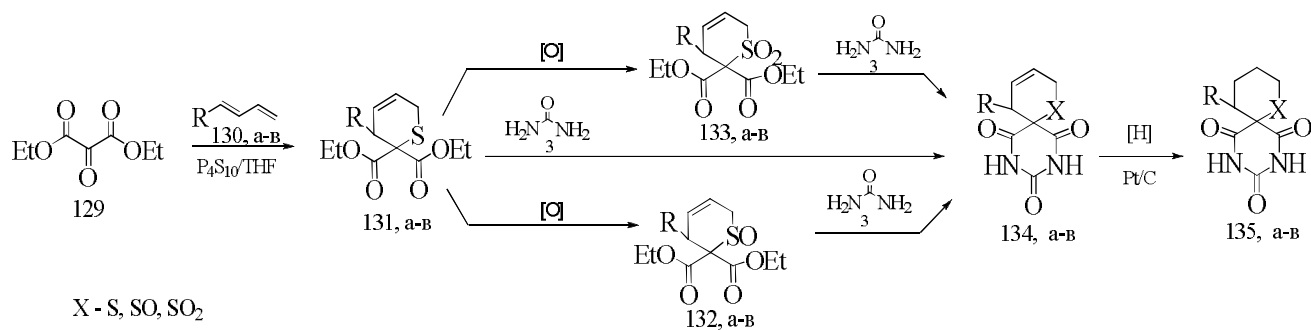


Схема 32

праці зазначили, що ці похідні 2,4,6-триоксогексагідропіримідинів є інгібіторами металопротеаз, їх можна застосовувати для лікування різного роду хвороб самостійно або в поєднанні з іншими терапевтичними агентами. Ці сполуки сповільнюють ріст ракових пухлин або метастазів і застосовуються для лікування захворювань, пов'язаних із поступовим руйнуванням суглобових хрящів і сполучної тканини у людей похилого віку, оскільки вони інгібують такі процеси.

### Висновки

Як видно з наведених даних, є кілька основних методів синтезу циклічних похідних малонатів. У цьому огляді літератури наведено основні шляхи утворення циклічних похідних малонатового естеру: алкілювання малонатових естерів дигалогенопохідними, циклоприсоединення до дієнів, циклопропанування, внутрішньомолекулярне алкілювання, конденсація за реакцією Міхаєля, конденсація оксіаміно- та діамінопохідних малонатового естеру та ін. Цікавість до таких сполук обумовлена тим, що вони, конденсуючись із карбамідом або його похідними, перетворюються в 5-спіропіримідинтріоні, які перспективні як сполуки з різними практично-корисними властивостями.

1. Brown D.J., Jones R.L., Angyal A.M., Gtigg G.W., *J. Chem. Soc., Perkin 1*, 1972, 1819–1825.
2. Downing M., Rose I.A., Schweigert B.S., *J. Bacteriol.*, 1952, **64** (1), 141–143.
3. Cody V., Galitsky N., Luft J.R. et al., *Acta Crystallogr., Sect. D*, 1997, **53** (6), 638–639.
4. Melik-Ogandzhanyan R.G., Khachatryan V.E., Gapoyan A.S. *Russ Chem. Rev.*, 1985, **54** (3), 262–276.
5. Figueroa-Villar J.D., Carneiro C.L., Cruz E.R., *Heterocycles*, 1992, **34**, 891–894.
6. Campaigne E., Ellis R.L., Bradford M., Ho J., *J. Med. Chem.*, 1969, **12**, 339–342.
7. Blume F., Arndt F., Ress R., *Pat. 3712782 Ger*, Publ. 01.11.1988.
8. Gupta J.K., Chaudhary A., Dudhe R. et al., *IJPSR*, 2010, **1** (5), 34–49.
9. Rastaldo R., Penna C., Pagliaro P., *Life Sci.*, 2001, **69** (6), 729–738.
10. Wolff M.E., *Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, New York, Wiley, 1997.
11. Zimmermann O.A., Krell H.W., *Pat. 6335332 US*, Publ. 1.01.2002.
12. Dox W., *J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1923, **12** (7), 602–609.
13. Hofman H., *Arch. Expt.l Path. Pharmacol.*, 1941,

- 35, 2607–2609.
14. Seel H., *Deutsch. Med. Wochschr.*, 1938, **64**, 444–446.
15. Showler A.J., Darley P.A., *Chem. Rev.*, 1967, **67** (4), 437–438.
16. Miyazaki M., Handa Y., Suzuki Y., Sato J., *Res. Exp. Med.*, 1987, **187** (2), 105–117.
17. Orford T.J., *Can. Med. Assoc. J.*, 1934, **30** (1), 65–65.
18. Самаренко В. Я., *Снотворные средства*, СПб, СПбФДА, 1997.
19. Carnot P., Tiffeneau M., *Compt. rend.*, 1922, **175**, 241–244.
20. Nielsen C., Higgins J.A., Spruth A.C., *J. Pharmacol.*, 1926, **26**, 371.
21. Cope C., Hartung W.H., Hancock E.M., Crossley F. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62** (5), 1199–1201.
22. Ashnagar A., Gharib N., Sheeri B., *Chin. J. Chem.*, 2007, **25** (3), 382–384.
23. Miyazaki M., Handa Y., Suzuki Y., Sato J., *In Vitro Cell. Dev. Biol.*, 1987, **23** (1), 2–9.
24. Fisher E., Mering J.V., *Therap. Gegenw.*, 1903, **44**, 97–101.
25. Левина Р.Я., Величко Ф.К., *Успехи химии*, 1960, **29** (8), 929–971.
26. Shimo O., Wakamatsu S., *J. Org. Chem.*, 1959, **24** (1), 19–21.
27. Buck J.S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59** (7), 1249–1251.
28. Goldhahn H., Fiebig B., *Pharmazie*, 1954, **9** (12), 964–968.
29. Goldhahn H., *Pharmazie*, 1953, **8** (12), 1016–1020.
30. Heyl D., Cope A. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65** (4), 669–673.
31. Kast H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1912, **45** (3), 3124–3135.
32. Allais A., Mathien J., *Ann. pharm. franc.*, 1951, **9**, 271–275.
33. Goldhahn H., *Pharmazie*, 1953, **8** (4), 324–327.
34. Heyningen E.V., *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76** (8), 2241–2243.
35. Blicke F.F., Maxwell Ch.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61** (7), 1780–1782.
36. Sonn A., Litten W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1933, **66** (10), 1512–1520.
37. Walton H., Doczi J., King J.A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72** (9), 4319–4320.
38. Fischer E., Dilthey A., *Ann.*, 1904, **335** (3), 334–368.
39. Grimaux E., *Bull. Soc. Chim. France.*, 1879, **31** (4), 146.
40. Rosen O., Sandberg F., *Acta Chem. Scand.*, 1950, **4**, 666–674.
41. Sembritzki K., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1897, **30** (2), 1814–1824.
42. Hepner B., Frenkenberg S., *Ibid.*, 1932, **65** (1), 123–126.
43. Dass J.N.Dh., Dutt S., *Proceed. Indian Acad. Sci.*, 1938, **8 A**, 145.
44. Norris J.F., Tucker H.F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55** (11), 4697–4704.
45. Biltz H., Hamburger T., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1916, **49** (1), 635–655.
46. Safir S.R., Hlavka I.J., Williams J.H., *J. Org. Chem.*, 1953, **18** (1), 106–114.
47. Einhorn A., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1908, **359** (1–2), 145–187.
48. Maynert E.W., Washburn E., *J. Org. Chem.*, 1950, **15** (2), 259–263.
49. Morsman H.J., *Helv. Chim. Acta*, 1935, **18** (1), 1254–1264.
50. Самаренко В. Я., Щенникова О. Б., *Химическая технология лекарственных субстанций*, СПб, СПбФДА, 2010.
51. Ridi M., *Gazz. Chim. Ital.*, 1952, **82** (1), 23.
52. Cope C., Kovacic P., Burg M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71** (11), 3658–3662.
53. Дайсон Г., Мей П., *Химия синтетических лекарственных веществ*, Москва, Мир, 1964.
54. Geigy J.R., Swiss A.G., *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 3472.
55. Dox Yoder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, **44** (5), 1141–1145.
56. Vardanyan R.S., Hrub V.J., *Synthesis of Essential Drugs*, Amsterdam, Boston, - Elsevier, 2006.
57. Swanson E.E., Lillian B.S., Mueller B. et al., *Anesth. and Analg.*, 1950, **29** (2), 89–96.
58. Giacomello G.G., Malatesta P.P., *Farmaco Prat.*, 1951, **6** (6), 684–687.
59. Friebe W., Scheuler W., Tibes V., *Chem. Abstr.*, 1994, **120**, 164007e.
60. Basarab G.S., Dumas J., Hill P., *Pat.* 2011/0178064 A1 USA, Publ. 21.07.2011.
61. Ingle V.N., Gaidhane P.K., Hatzade K.M. et al., *Int. J. PharmTech Res.*, 2009, **1** (3), 605–612.
62. Guillaume G., Podena T., Adan G., *Chem. Abstr.*, 1994, **120**, 164006d.
63. Galati E.M., Monforte M.T., Miceli N., *Farmaco*, 2001, **56** (5–7), 459–461.
64. Mokrosz J.L. *Pharmazie*, 1985, **40** (5), 359–360.
65. Pitts W.J., Kim S.H., Barbosa J., Vaccaro W., *Pat.* 2004/0024001 A1 US, Publ. 25.02.2004.
66. Bronk S.B., Devel C.M., Devel J.M., *Pat.* EP1332146 A2 US, Publ. 06.09.2003.
67. Freeman-Cook K.D., Mark C.N., *Pat.* 2003/0225056 A1 US, Publ. 12. 07.2005
68. Noe M.C., Freeman-Cook K., *Pat.* 2004/0010141 A1 US, Publ. 15.01.2004
69. Noe M.C., Wythes M.J., Bronk B.S., *Pat.* 2003/0096803 A1 US, Publ. 22.05.2003
70. Kolos N.N., Orlov V.D., Chebanov V.A. et al., *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1996, **7**, 978–983.

70. Perkin W. H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1884, **17** (1), 54–59.
71. Perkin W.H., *J. Chem. Soc., Trans*, 1887, **51**, 849–853.
72. Colman H.G., Perkin W.H., *Ibid.*, 1887, **51**, 228–239.
73. Colman H. G., Perkin W. H., *Ibid.*, 1888, **53**, 185–202.
74. Perkin W.H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1884, **18** (1), 1734–1738.
75. Perkin W.H., *J. Chem. Soc., Trans*, 1885, **47**, 801–855.
76. Colman H.G., Perkin W.H., *J. Chem. Soc., Trans.*, 1887, **51**, 849–853.
77. Kipping F. S., Perkin W. H., *Ibid.*, 1980, **57**, 304–323.
78. Haworth E., Perkin W.H., *Ibid.*, 1894, **65**, 591–602.
79. Blackstock S.C., Perkin W.H., *Proc. Chem. Soc.*, 1913, **29**, 76–77.
80. Haworth E., Perkin W.H., *J. Chem. Soc., Trans.*, 1894, **65**, 86–105.
81. Dox W., Yoder L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, **43** (3), 677–684.
82. Dox W., Yoder L., *Ibid.*, 1921, **43** (6), 1366–1370.
83. Swanson E.E., Mueller L.B., Henderson F.G., *Anesth Analg.*, 1950, **29** (2), 89–96.
84. Earle M. Van Heyningen, *Pat.* 2621183 USA, Publ. 09.01.1952.
85. Depres L.P., Greene A.E., *Org. Synth.*, 1997, **75**, 195.
86. Renard A., Lhomme J., Kotera M., *J. Org. Chem.*, 2002, **67** (4), 1302–1307.
87. Sadikov N., Nasibov Ş., Öğretir C. et al., *Molecules*, 2004, **9**, 922–938.
88. Skinner G.S., Krysiak H.R., Perregrino J.A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77** (8), 2248–2250
89. Левина Р.Я., *Учен. зап. Моск. Ун-та*, 1956, **175**, 123.
90. Heyninger E.V., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76** (8), 2241–2243.
91. Fraser W., Suckling C.J., Hamish C. S. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1990, **11**, 3137–3144.
92. King B.S., Stratford S.E., Craig R.Ch., *Pharm. Res.*, 1995, **12** (8), 1240–1243.
93. Padmaja A., Payani T., Muralikrishna A., Padmavathi V., *ChemInform*, 2011, **42** (10), no.
94. Borovik V.P., Mamaev V.P., *Pharm. Chem. J.*, 1970, **4** (1), 30–33.
95. Wolf M., Diebold J. L., *Pat.* 3714093 USA, Publ. 30.01.1973
96. Lomlim L., Einsiedel J., Heinemann F.W. et al., *J. Org. Chem.*, 2008, **73** (9), 3608–3611.
97. Cocolas H., Hartung W.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79** (19), 5203–5205.
98. Lopez A., Morenomanas M., Pleixats R. et al., *Tetrahedron*, 1996, **52** (24), 8365–8386.
99. Berkowitz D.B., Maeng Jun-Ho., Dantzig An.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118** (39), 9426–9427.
100. Lawson K.R., McDonald B.P., Mills O.S. et al., *Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1988, 663–673.

Надійшла до редакції 14.05.2014 р.

## **Синтез 5-спиро-2,4,6-тригидроксипиримидинов. Конденсация циклических производных малонового эфира с карбамидом или его производными**

*Н.И. Кобыжча, В.Н. Головатюк, Ю.В. Безуглый, В.И. Кашиковский*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины  
Украина, 02160 Київ, вул. Харківське шосе, 50; тел: (044) 559-70-60*

На основе литературных данных (литературный обзор) сделан анализ методов синтеза циклических производных малонового эфира, которые являются исходными соединениями для получения спироциклических производных 2,4,6-тригидроксипиримидинов, известных своей разнообразной биологической активностью.

## **Synthesis of 5-spiro-2,4,6-trihydroxypyrimidine. Condensation of the cyclic derivatives of malonic ester with urea or its derivatives**

*N.I. Kobyzhcha, V.M. Holovatiuk, Yu.V. Bezugly, V.I. Kashkovsky*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv 02094, Ukraine, Tel.: (044) 559-70-60*

The synthetic methods of cyclic malonic ester derivatives obtaining were analyzed, systematized and summarized on the base of literature data (literature reviews). This article describes the alkylation of malonic esters with dihalogencontaining compounds, cycloaddition to dienes, cyclopropanation, intramolecular alkylation, condensation by Michael, condensation of oxyamino- and diaminocontaining malonic esters condensation and as well it cites the other ways of the synthesis of cyclic derivatives of malonic ester. These compounds may be used as the precursors for 5-spiro-2,4,6-trihydroxypyrimidine obtaining, which are known to have higher therapeutic index than their non-cyclic analogues. Spirocyclic derivatives of 2,4,6-trihydroxypyrimidines are known to have different biological activities. Some of them are used as muscle relaxants, others have analgesic, anti-convulsant, anti-inflammatory, anti-bacterial properties. Many spirocyclic derivatives of 2,4,6-trihydroxypyrimidines are the inhibitors of metalloproteases and may be used for the treatment of different diseases both alone and in combination with other therapeutic agents.

## Особенности термодесорбции аммиака с поверхности цеолита NaY

*К.И. Патриляк, Л.К. Патриляк, А.П. Пертко, М.Н. Демиденко*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1, E-mail: patrylak@visti.com*

Обнаружена кардинально отличающаяся в параллельных опытах термодесорбция аммиака из дегидратируемого–регидратируемого цеолита NaY. Явление интерпретировано на основе рассмотрения цеолита как системы точечных зарядов, которая в соответствии с теоремой Ирншоу не может иметь минимума энергии, и любое незначительное воздействие способно вывести цеолит из состояния неустойчивого равновесия. Условием существования цеолитной структуры является динамика обменных катионов.

При изучении кислотности цеолитов  $0,20\text{NH}_4,55\text{La}0,20\text{CaNaX}$  и  $0,30\text{NH}_4\text{NaX}$  (свежесинтезированных и выдержанных после синтеза в течение различных промежутков времени при комнатной температуре) методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака обнаружена [1] выходящая далеко за пределы возможной ошибки определения невоспроизводимость результатов для всех образцов. Сделан вывод [1], что кривые ТПД аммиака отражают изменяющуюся конфигурацию катионного наполнения цеолитов с протонами включительно. Такой вывод с применением данного метода сделан, насколько нам известно, впервые.

Согласно Д. Бреку [2], в натриевой форме фожазита катионы  $\text{Na}^+$  помимо локализации в позициях  $S_1$ ,  $S_1'$  (гексагональные призмы и содалитовые ячейки) и  $S_{II}$  (большие полости) совместно с молекулами воды “свободно плавают в полостях каркасов”. Следует полагать, что более-менее свободное перемещение тех и других могут обеспечить лишь большие полости фожазита. Тем не менее неизвестна причина, по которой катионы в этих полостях не занимают позиции с минимумом потенциальной энергии, а переходят в энергетически менее выгодные позиции. В этой связи возникает вопрос: не могут ли катионы также покидать позиции  $S_1$  и  $S_1'$ ?

Работа [3], в которой исследована миграция катионов в цеолите  $\text{CsNaY}$  в процессе дегидратации, ответа на данный вопрос, к сожалению, не дает, хотя в ней показано, что при низких степенях обмена натрия на цезий катионы натрия локализованы в содалитовых ячейках, а катионы цезия – в больших полостях. После дегидратации при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  и выше катионы натрия уже обнаружены в больших полостях, а также в гексагональных призмах. При температурах выше  $180\text{ }^\circ\text{C}$  обнаружена миграция катионов натрия из содалитовых ячеек в гексагональные призмы. Авторы работы вы-

сказали предположение, что такая миграция сопровождается, а не исключено, что и обуславливается, миграцией катионов цезия из больших полостей в содалитовые ячейки.

Больше света на поставленный вопрос проливает работа [4], посвященная математическому моделированию перераспределения катионов между структурными элементами NaY под воздействием воды. Авторами данной работы показано, что в результате адсорбции воды дегидратированным образцом NaY имеет место переход катионов не только из позиций  $S_1$  в позиции  $S_1'$ , но и обратный переход из  $S_1'$  в  $S_1$ . Следовательно, гидратация образца может иметь решающее значение для миграции катионов в пределах цеолитной структуры.

Значительный интерес представляет работа [5], в которой показано, что в монокристалле цеолита  $\text{K-GaSi-NaT}$  при действии на него высоких статических давлений воды (свыше  $1,2\text{ ГПа}$ ) компенсирующие катионы калия сначала покидают свои первоначальные позиции, а затем, после восстановления обычных условий, в значительной степени занимают повторно эти позиции даже при  $-160\text{ }^\circ\text{C}$ . Работа интересна именно доказанностью факта ухода катионов из исходных позиций и последующего возврата в эти позиции.

Ввиду того что катионы и протоны являются активными центрами твердых катализаторов, локализация и поведение этих заряженных частиц в цеолитной структуре представляет большой теоретический и практический интерес. Поскольку метод ТПД аммиака открывает новые, как нам кажется, возможности, мы, в развитие работы [1], решили изучить данный вопрос подробнее на цеолите NaY.

Целью настоящей работы является изучение термодесорбции аммиака из дегидратируемого и повторно регидратируемого образца данного цеолита.



### Материалы и методы исследования

Исследовали NaY производства АО “Сорбент” (Нижний Новгород, Россия, ТУ 38.102168–85, Si/Al = 2,35, статическая емкость по парам воды и бензола – 0,29 и 0,32 см<sup>3</sup>/г соответственно). Структура цеолита подтверждена рентгенографическим методом. Порошкообразный образец со средним размером цеолитных кристаллов 2 мкм таблетировали без вяжущих веществ под давлением  $2 \cdot 10^4$  кг/см<sup>2</sup>, полученные таблетки дробили, отбирали фракцию 0,063–0,1 мм, которую в количестве 100 мг загружали в микрореактор установки для снятия профилей ТПД аммиака. Микрореактор из нержавеющей трубки с внутренним диаметром 3 мм, расположенный коаксиально внутри кожуха, вмонтирован в схему хроматографа “Цвет-2” на месте испарителя. Высота слоя образца, ограниченного с обеих сторон кварцевой крошкой с размером зерна 0,2–0,5 мм, составляла  $20 \pm 2$  мм. В качестве газоносителя использовали сжатый гелий марки “А” (ТУ У 14299304-002), скорость его подачи в систему составляла 7 см<sup>3</sup>/мин. После прохождения сравнительной ячейки детектора по теплопроводности гелий поступал в нижнюю часть кожуха, откуда, омывая реактор, входил в открытый верхний торец последнего, проходил через слой образца и попадал в измерительную ячейку детектора. При дегидратации образца температуру повышали со скоростью  $10 \pm 1$  град/мин в два приема: от 50 до 200 и от 200 до 380 °С с выходом самописца на нулевую линию после достижения каждой из температур.

После дегидратации образец охлаждали до 200 °С и через силиконовую мембрану в головке реакторного блока шприцом подавали аммиак порциями по 1 см<sup>3</sup> до насыщения цеолита. При последующей термодесорбции аммиака температуру, также со скоростью  $10 \pm 1$  град/мин, повышали до 500 °С, получая термопрограммированный участок зависимости ТПД. За ним следовал изотермический (500 °С) участок при отключенной программе с асимптотическим, как правило, приближением пера самописца к нулевой линии.

По завершении определения температуру образца в токе гелия понижали до 50 °С, и образец регидратировали подачей микрошприцом через ту же мембрану двух порций воды объемом 50 мкл каждая с интервалом в 15 мин. Систему оставляли на ночь или на выходные дни. Последующий опыт начинали с дегидратации, а дальше шли все описанные выше операции. На одном и том же образце проведено 30 опытов в предположении, что цеолит сохраняет свою структуру.

### Результаты исследований и их обсуждение

При тщательном соблюдении всех описанных методических процедур получены три кардинально различающиеся между собой группы зависимостей (рис. 1, 2).

Первая, наиболее многочисленная группа I (рис. 1) насчитывает 18 ТПД-профилей, которые представляют

собой близкие по характеру малоинтенсивные пологие зависимости опытов 1, 3–8, 10–12, 15, 16, 19, 25–28 и 30 (на рисунке пронумерована лишь несколько выделяющаяся зависимость 25) с одним, по существу температурным максимумом ( $T_{\max}$ ) в пределах 283–318 °С. На некоторых зависимостях (опыты 3, 8 и 28) заметны высокотемпературные максимумы в окрестности 500 °С.

Однако время от времени выписываются совершенно другого типа весьма интенсивные седловидные ТПД-профили (группа II из девяти зависимостей), многократно превосходящие по очерчиваемым ими площадям профили группы I. Каждая из зависимостей группы II характеризуется двумя максимумами: низко- и высокотемпературным. Низкотемпературные максимумы четко фиксируются при 255 (зависимости 9 и 13) и 264 °С (зависимости 2, 14, 20, 22–24 и 29). Практически на всех зависимостях высокотемпературные максимумы приходятся на изотермические участки последних. Кроме того, на обеих ветвях высокотемпературных участков седловидных зависимостей, особенно на изотермических участках ниспадающих ветвей, довольно четко выписывается также целый ряд плеч.

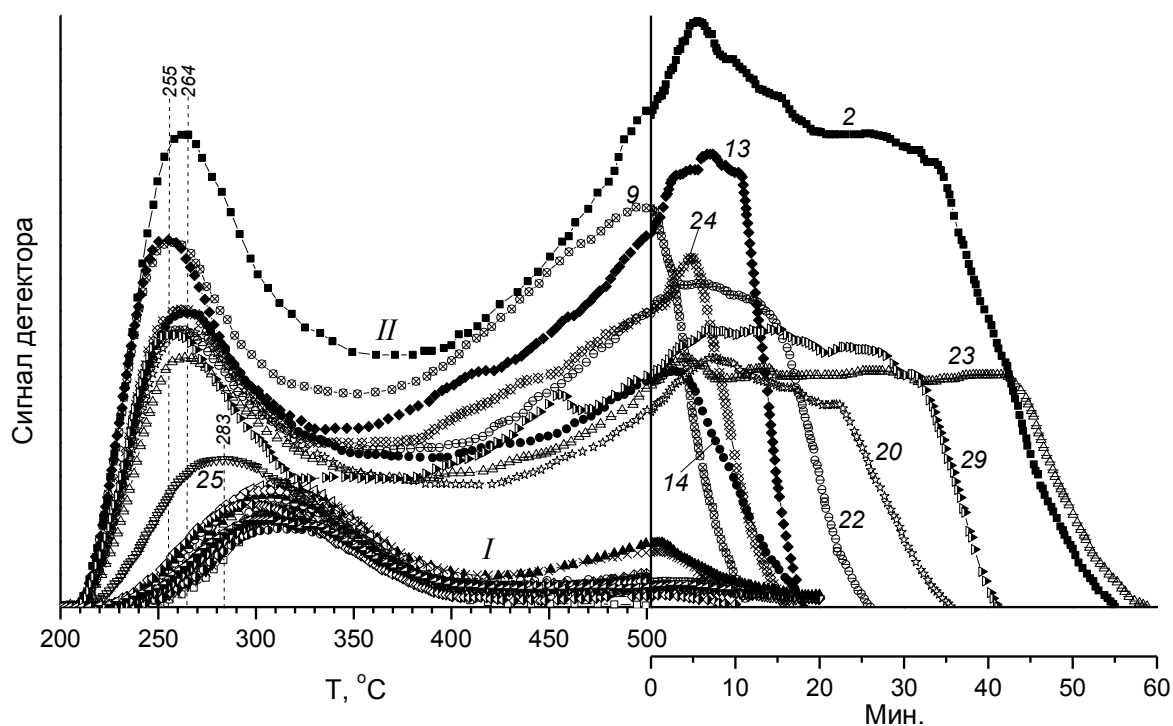
Группу III составляют всего три профиля (рис. 2), характеризующиеся лишь низкотемпературными максимумами при  $259 \pm 2$  °С. Этой группой явно представлены некие промежуточные результаты.

Таким образом, при сильном различии между зависимостями отдельных групп, в пределах одной и той же группы ТПД-профили весьма похожи как по начертанию, так и по расположению экстремальных точек, т. е. результаты время от времени как бы повторяются. Заметим попутно, что термопрограммирование нагревателя и его термостатирование осуществлялось путем автоматического включения–отключения, поэтому точность определения  $T_{\max}$  мы также оцениваем в  $\pm 1$  °С. Нельзя сбрасывать со счета также некоторую инерционность системы между моментами включения–отключения нагревателя и реагирования на это измерительной термодпары. Однако данные погрешности измерения не могли повлиять на характер полученных результатов сколько-нибудь существенно.

Для трактовки результатов эксперимента необходимо дополнительно акцентировать внимание на двух важных обстоятельствах.

Первое из них состоит в том, что, поскольку дегидратацию образца завершали при 380 °С, а термодесорбцию осуществляли в диапазоне 200–500 °С, то образец в этом диапазоне вместе с хемосорбированным аммиаком теряет также остаточную воду.

Другим немаловажным обстоятельством является то, что в гелии, использованном в качестве газоносителя, содержание воды многократно превышало задекларированное в его паспорте количество: с применением методики, предложенной в работе [6],



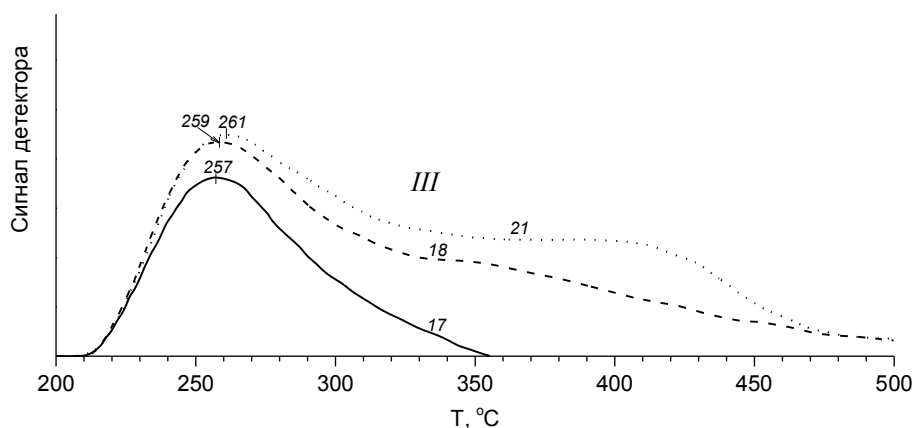
**Рис. 1.** Зависимости термопрограммированной десорбции аммиака (27 профилей) для дегидратируемого и повторно регидратируемого образца NaY: группа I – пологие зависимости (пронумерована лишь зависимость 25); группа II – седловидные зависимости 2, 9, 13, 14, 20, 22–24 и 29

установлено, что вместо паспортной объемной доли воды 0,0005 % действительное ее содержание в гелии было в 239 раз более высоким, т. е. составило 0,12 % об. Поток гелия в систему был непрерывным при осуществлении всех операций снятия профилей ТПД, в том числе на стадии выхода пера самописца на нулевую линию после достижения температуры дегидратации 380 °С, а также на стадиях последующего понижения температуры до 200 °С и насыщения при этой температуре образца аммиаком. Естественно, что при проведении всех этих операций наряду с аммиаком образец мог поглощать заметное количество воды, поэтому полученные ТПД-профили могут являться профилями термодесорбции аммиака и воды с самого начала, а не только в диапазоне 380–500 °С.

Однако оба этих обстоятельства не оказали опреде-

ляющего влияния на характер полученных зависимостей, о чем свидетельствуют, в частности, 18 удовлетворительно воспроизведенных профилей зависимостей группы I. Здесь важно заметить, что и аммиак, и вода могут быть как ассоциированы с катионами натрия, так и просто сорбированы соответствующими цеолитными структурами, поэтому зависимости термодесорбции отражают потерю аммиака и воды не только катионами, но и этими структурами.

Так, если места  $S_1$  и  $S_1'$  в гексагональных призмах и содалитовых ячейках (их в сумме 48 [2]), заняты катионами, то туда, скорее всего, не могут проникнуть ни вода, ни аммиак. Если же в результате “свободного плавания” катионов позиции  $S_1$  и  $S_1'$  окажутся свободными, то в  $S_1$  могут внедриться молекулы воды, а в  $S_1'$  – как воды, так и аммиака.



**Рис. 2.** Промежуточные (группа III) зависимости 17, 18 и 21 термопрограммированной десорбции аммиака для дегидратируемого и повторно регидратируемого образца NaY

С этой точки зрения наиболее информативны зависимости группы II (рис. 1), на которых температурные максимумы при 255 и 264 °С отражают отдачу воды и аммиака, ассоциированных со “свободно плавающими” катионами в больших полостях. Капиллярные эффекты позволяют утверждать, что при данных температурах вода в этих полостях находится в состоянии, соответствующем жидкому. Исходя из того, что молекулы воды ассоциированы с катионами не так прочно, как молекулы аммиака [7], можно предположить, что приведенные значения  $T_{\max}$  отражают преимущественную потерю катионами то воды (255 °С), то аммиака (264 °С). Однако самую богатую информацию несут, как отмечено выше, обе ветви высокотемпературных участков зависимостей группы II, прежде всего их ниспадающие ветви.

Эти ветви весьма детально отражают потерю воды и аммиака содалитовыми ячейками, а также воды – гексагональными призмами. Можно предположить, что молекулы воды в гексагональных призмах, как и молекулы воды и аммиака в содалитовых ячейках, располагаются в энергетически наиболее выгодных позициях, тех, которые до того были заняты ( $S_I$  и  $S_I'$ ) или существуют, но, согласно [2], не заняты ( $S_{II}'$ ) катионами. Можно утверждать, что максимумы на изотермических участках зависимостей 2, 13, 20 и 29, совпадающие в пределах 6–7 мин, как раз отражают потерю воды содалитовыми ячейками. Плечи же на ниспадающих участках зависимостей 2, 20, 23 и 29 характеризуют потерю воды и аммиака из содалитовых ячеек и воды – из гексагональных призм. При этом в случае десорбции из содалитовых ячеек вода предвзвешивает потерю аммиака. Ниспадающие ветви изотермических участков зависимостей 20 и 23 по конфигурации достаточно близки таковым для зависимости 2, однако в опыте 20 десорбционные процессы завершаются по существу содалитовыми ячейками.

Ниспадающая ветвь зависимости 13 означает, что в содалитовых ячейках молекулами аммиака оккупирована лишь одна разновидность энергетически выгодных позиций, скорее всего  $S_I'$ . Об уменьшающемся количестве аммиака за счет сорбированной воды в содалитовых ячейках свидетельствует ниспадающая ветвь зависимости 9. О несколько большем его количестве в этих позициях свидетельствует ниспадающая ветвь зависимости 14. По ниспадающему участку зависимости 29 можно заключить о наличии воды в гексагональных призмах. На восходящей ветви данной зависимости внимание привлекает явный  $T_{\max}$  при 457 °С, который обозначен едва заметными плечами на зависимостях 2 и 13. Нам представляется, что данный  $T_{\max}$  отражает потерю воды содалитовыми ячейками, и в этом состоит причина перемещения максимумов изотермических участков зависимостей 9, 14, 22 и 24 в сторону меньших времен удерживания сорбата: содалитовые ячейки наряду с аммиаком содержат заметное

количество воды.

Анализ последовательности зависимостей ТПД того или иного типа позволяет сделать следующие предположения о специфике распределения катионов по структурным элементам цеолита.

Так, зависимости опытов 9–12 (рис. 1, при этом номером обозначена только зависимость 9, а зависимости 10–12 входят в группу I и отдельными номерами не обозначены) свидетельствуют о переходе от частичного заполнения содалитовых ячеек катионами (зависимость 9) к их полному заполнению (зависимости 10–12), когда эти ячейки заблокированы для доступа воды и аммиака. Однако уже ближайший к нему седловидный профиль 13 свидетельствует о повторном частичном освобождении этих ячеек от катионов, открывая доступ молекулам воды и аммиака в эти структурные элементы. А профиль следующего за ним опыта 14 дает основание говорить об обратной тенденции: повторном частичном заполнении содалитовых ячеек катионами, что подтверждается дальнейшей серией опытов 15, 16 и 19 (зависимости данных опытов также входят в группу I пологих зависимостей ТПД аммиака).

Проведенный анализ позволяет утверждать, что в опытах, дающих зависимости группы I, большая часть катионов находится в содалитовых ячейках и гексагональных призмах, меньшая же их часть локализована на стенках больших полостей. Если говорить об отражении полученными ТПД-профилями числа катионов натрия в исследуемом образце, то более адекватно это число отражается низкотемпературными максимумами седловидных зависимостей, когда основное количество катионов сосредоточено в больших полостях со свободным доступом в них молекул аммиака и воды.

Значительное различие площадей под седловидными зависимостями, например 2 и 23, которые, будучи конфигурационно идентичными, приблизительно в 2 раза различаются по очерчиваемым ими площадям, связано с различным количеством десорбируемой воды и аммиака из содалитовых ячеек, а также воды из гексагональных призм в силу различной наполненности тех и других катионами и молекулами сорбатов. Нельзя, естественно, сбрасывать со счета и частичное разрушение структуры образца в течение 23 процедур дегидратации, термодесорбции аммиака и регидратации. Именно – частичное (на уровне 50 %), причем примерно одинаковое для всех структурных элементов образца, поскольку все 9 ТПД-профилей группы II принципиально идентичны, т. е. образец сохраняет все свои структурные элементы. Если бы разрушение структуры образца было полным или выборочным, то термодесорбционные профили не удалось бы получать вовсе или же получать с выпадением определенных участков, т. е. использованный нами метод ТПД аммиака является одновременно методом контроля степени сохранности цеолитной структуры в течение опыта.

Использованный метод не позволяет, к сожалению, различать термодесорбируемые воду и аммиак, однако, если исходить из естественной последовательности десорбции, отражаемой ТПД-зависимостями (большие полости, содалитовые ячейки, гексагональные призмы), то данный недостаток метода не является существенным. Важно то, что он дает возможность судить о различной и периодически повторяющейся наполненности катионами соответствующих структурных элементов образца. В частности, при максимальной катионной наполненности содалитовых ячеек и гексагональных призм доступ сорбатов в эти структурные элементы заблокирован. Тогда термодесорбция отражается группой I ТПД-профилей. Наоборот, в случае освобождения катионами этих структурных элементов их пространство становится доступным для молекул воды и аммиака (содалитовые ячейки) или воды (гексагональные призмы). Теперь термодесорбция отражается группой седловидных ТПД-профилей.

Сделанные выводы об изменяющейся дислокации катионов от опыта к опыту между отдельными структурными элементами цеолита NaY находятся в хорошем соответствии с результатами математического моделирования перераспределения катионов между этими элементами данного цеолита под воздействием воды [5]. Авторами работы [5] показано, что в результате адсорбции воды дегидратированным образцом NaY имеет место переход катионов не только из позиций  $S_1$  в позиции  $S_1'$ , но и обратный переход из  $S_1'$  в  $S_1$ . Авторы, однако, замечают, что из полученных расчетных результатов нельзя сделать вывод о равновесности получаемого ими катионного распределения и находят весьма вероятной возможность реализации метастабильных состояний при экспериментально обнаруживаемом распределении катионов. Исходя при осуществлении математического моделирования из некоторого начального распределения катионов по отдельным элементам структуры NaY, авторы работы [5] рассчитывали прийти к равновесному их распределению. Однако экспериментально последнее не достигнуто, откуда сделано заключение, что заполненность катионами содалитовых ячеек препятствует доступу в них молекул воды, которой авторы отводят большую роль в перераспределении катионов по элементам цеолитной структуры.

Из факта динамики катионов в образце вытекает самый важный вопрос: что является причиной перемещения катионов из позиций с минимумом потенциальной энергии в энергетически менее выгодные позиции и, наоборот, что препятствует катионам из энергетически невыгодных позиций перемещаться в равновесные позиции, т. е. позиции с минимумом энергии?

Полученные нами экспериментальные данные (рис. 1) отражают, как нам кажется, передислокацию катионов в образце от опыта к опыту и находятся в соответствии с приведенными выше экспериментальными и

расчетными данными, взятыми из литературы. При этом сильно (в 4–5 раз) различающиеся площади, очерчиваемые зависимостями групп I и II, свидетельствуют, что в этом перемещении задействованы не только катионы, расположенные в больших полостях, но и в других структурных элементах цеолита.

Смещение катионов с позиций с минимумом потенциальной энергии, с нашей точки зрения, является прямым и весьма важным следствием теоремы Ирншоу – одной из основных теорем электростатики [8–11]. Согласно данной теореме, система неподвижных точечных зарядов, находящихся на конечном расстоянии друг от друга, не может быть устойчивой. Теорема доказывает, что потенциальная энергия статической системы зарядов не может иметь минимума, наличие которого является необходимым условием устойчивости системы.

Цеолиты, представляя собой систему точечных зарядов, с одной стороны являются идеальным примером объектов, подпадающих под действие теоремы Ирншоу, однако с другой стороны, цеолиты – объекты вполне устойчивые. В связи с этим приходится сделать заключение, что эта устойчивость приобретена ими за счет динамики заряженных частиц. Атомы кремния и кислорода фиксированы в соответствующих кристаллографических узлах цеолитной решетки достаточно жестко, поэтому такими частицами могут быть лишь компенсирующие катионы, которые, не обладая жесткой фиксацией в цеолитной структуре, сохраняют подвижность. При локализации катионов в позициях с минимумом потенциальной энергии цеолитная структура существовать может, однако ее состояние будет термодинамически неустойчивым: достаточно ничтожно малого по интенсивности возмущающего фактора и система потеряет устойчивость, что выразится в смещении катионов с позиций с минимальной энергией.

Следствием теоремы Ирншоу является также динамика катионов, локализованных на стенках больших полостей, о чем свидетельствует значительный (283–318 °C) разброс величин  $T_{\max}$  для зависимостей группы I, как и заметный разброс площадей, очерченных зависимостями данной группы. Последнее, впрочем, может быть связано с группированием катионов на стенках больших полостей в кластеры [12].

В качестве факторов, приводящих катионы в движение, служат процедуры дегидратации–регидратации цеолита и, по-видимому, в меньшей мере сорбции–десорбции на нем аммиака. При этом процесс смещения катионов может приобретать кооперативный характер, откуда – макроскопическое, по существу, проявление следствий этого процесса в виде сильно различающихся зависимостей ТПД аммиака.

Роль данных факторов в попеременном движении катионов не стоит, однако, преувеличивать. Если бы эта роль была решающей, то в каждом опыте следовало бы ожидать выноса катионов из мелких элементов

пористой структуры в большие полости цеолитных кристаллов на стадии, например, дегидратации и повторного их возврата в эти элементы на стадии регидратации образца. Однако в 9 опытах зафиксировано распределение как катионов, так и сорбатов по отдельным структурным элементам цеолита, т. е. поток воды, направленный наружу, оказался неспособным в этих случаях вынести катионы в большие полости. Равно как он не всегда способен “вырвать” катионы из гексагональных призм, т. е. те катионы, которые наиболее прочно связанные с цеолитной решеткой. Это значит, что, несмотря на направленность потока воды при каждой дегидратации изнутри кристаллов наружу, катионы могут двигаться или в обратном направлении, или вовсе не затрагиваться потоком молекул воды. С водой конкурирует вводимый в цеолит аммиак, что еще больше осложняет картину. Тем не менее причина попеременного движения катионов в цеолите иная, а проводимые процедуры дают лишь толчок катионной динамике, которая впоследствии осуществляется независимо от них.

Прекращение действия возмущающего фактора не означает прекращение длительной колебательной динамики катионов, движущей силой которой является возникновение разности химических потенциалов между скоплениями катионов в больших полостях, с одной стороны, и в содалитовых ячейках и гексагональных призмах – с другой. Можно даже заключить, что катионы находятся в непрерывном попеременном движении в цеолитах при их хранении в обычных условиях. Следует полагать, что первопричина возникновения попеременной динамики катионов в хранящихся образцах заложена в неравновесности условий синтеза цеолитов, неравновесности процедур ионного обмена или каких-либо иных процедур модификации цеолитов. Согласно теореме Ирншоу, эта неравновес-

ность и является условием кажущегося равновесного существования цеолитных систем, а катионы, локализованные в позициях  $S_1$  и  $S_1'$ , могут покидать данные позиции.

1. Репецкий Г.А., Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Яковенко А.В., *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2013, **4** (3), 314–319.
2. Брек Д. *Цеолитовые молекулярные сита*, пер. с англ., М., Химия, 1976.
3. Norby P., Poshni F.I., Gualtieri A.F. at al., *J. Phys. Chem. B.*, 1998, **102**, (5), 839–856.
4. Lella A., Desbiens N., Boutin A. at al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 5396–5406.
5. Lee Y., Vogt Th., Hriljac J.A. at al., *Nature*, 2002, **420**, 485–488.
6. Іваненко В.В., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2011.
7. Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Манза И.А., Патриляк К.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (5), 247–250. – [*Theor. Exp. Chem.*, 2000, **36** (5), P. 286–289 (Engl. Transl.)].
8. Earnshaw S., *Trans. Camb. Phil. Soc.*, 1842, **7**, P. 97–112.
9. Jones W., *Eur. J. Phys.*, 1980, **1**, P. 85–88.
10. Линьков Р.В., Миллер М.А., *Физическая энциклопедия*, М., Сов. энциклоп., 1990, **2**, 216.
11. Тамм И.Е. *Основы теории электричества*, М., ФИЗМАТЛИТ, 2003.
12. Barthomeuf D., *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 1996, **38** (4), 521–612.

Поступила в редакцию 25.09.2014 г.

## Особливості термодесорбції аміаку з поверхні цеоліту NaY

*К.І. Патрляк, Л.К. Патрляк, О.П. Пертко, М.М. Демиденко*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1, E-mail: patrylak@visti.com*

Виявлено кардинально відмінну в паралельних дослідах термодесорбцію аміаку зі зневодненого-обводненого цеоліту NaY. Явище інтерпретовано на основі розгляду цеоліту як системи точкових зарядів, яка відповідно до теореми Ірншоу не може мати мінімуму енергії, і будь-яка незначна дія здатна вивести цеоліт зі стану нестійкої рівноваги. Умовою існування цеолітної структури є динаміка обмінних катіонів.

## Peculiarities of ammonia thermodesorption from the surface of NaY zeolite

*K.I. Patrylak, L.K. Patrylak, O.P. Pertko, M.M. Demydenko*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmansk Str., 02660 Kyiv, Ukraine, E-mail: patrylak@visti.com*

Cardinally different ammonia thermodesorption from the dehydrated-rehydrated NaY zeo-lite in the parallel experiments has been revealed. The phenomenon was interpreted on the base of considering the zeolite as the system of point charges, which according Earnshaw theorem cannot has the energy minimum, and so any negligible action can turn out the zeolite from the state of unstable equilibrium. The dynamics of exchange cations is the condition for the existence of the zeolite structure.

## Bromination of carbon fibers as a route to formation of active functional surface

L.M. Grishchenko<sup>1</sup>, T.M. Bezugla<sup>1</sup>, A.V. Vakaliuk<sup>1</sup>, O.M. Zaderko<sup>1</sup>,  
O.V. Mischanchuk<sup>2</sup>, V.Ye. Diyuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv,

60, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine, Tel: (044) 239-34-38;

<sup>2</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,

17, General Naumov Str., 03680 Kyiv, Ukraine, Tel: (044) 424-11-35

Bromination of PAN-based carbon fibers (CFs) by liquid bromine and aqueous solution of Br<sub>2</sub>-KBr complex was carried out and chemical and thermo desorption properties of the samples synthesized were studied. It was established that bromination of carbon fibers resulted in grafting onto surface layer up to 0,5 mmol/g of bromine and its concentration slightly depended on the method of bromination. Graft bromine is hydrolytically stable at 30–100 °C. It was established that thermal desorption of bromine as HBr occurs within the temperature range 100–600 °C. The amount of HBr desorbed in the temperature ranges of 100–300 and 300–600 °C is approximately the same. It was found by TGA and TPD-IR methods that the concentrations of carbon monoxide and dioxide for brominated CFs are higher in comparison with initial carbon fibers that indicate a parallel process of surface oxidation which results in formation predominantly phenolic groups. Treatment brominated CFs with alcoholic solutions of different amines under heating leads to the complete removal of the bromine and grafting N-containing functional groups onto the surface layer. Concentration of amino groups in the surface layer of samples equals 0,5–1,0 mmol/g.

Carbon fibers (CFs) in comparison with other carbon materials with large surface and porous structure possess high thermal and mechanical resistance, so they are competitive materials for application in adsorption and catalysis [1, 2]. Their properties can be varied by the modification of the surface with different functional groups [3, 4]. One of the most common synthetic approaches used in organic synthesis for obtaining various compound derivatives is the initial preparation of halogen-containing precursors with active halogen that can be substituted by other functional groups.

In the present work bromination of carbon fibers using liquid bromine and aqueous solution of Br<sub>2</sub>-KBr complex was carried out and brominated precursors were treated with amines for synthesis of N-containing carbon materials.

### Experimental

Commercial Polyacrylonitrile-based carbon fibers (CFs) were used as an initial material. The samples of CFs with functionalized surface were obtained as follows.

*Bromination with liquid bromine (method B1) or aqueous solution of Br<sub>2</sub>-KBr complex (method B2):* carbon fibers (5 g) were treated with 10 ml of liquid bromine or 50 ml of aqueous solution containing 10 % Br<sub>2</sub> and 15 % KBr at room temperature for 1 hour. Then the samples were treated with 10 % solution of potassium oxalate (200 ml) till carbon dioxide evolution was ceased. The samples were filtered and washed with distilled water until Br<sup>-</sup> ions were not detected in washing waters. Modified fibers were dried

at 120 °C. The samples obtained are designated as CF/B1 and CF/B2.

*Substitution of bromine by the amine residues:* samples CF/B1 or CF/B2 were mixed with excess of 20 % ethanol solution of amine and heated at 90 °C for 15 hours in an autoclave. Thereafter, the fibers were washed with water and dilute sulphuric acid to remove physically adsorbed amine, then with 1 % sodium carbonate solution for renewal of basic state of amino groups. The samples were washed with distilled water to neutral pH of washing water and dried at 120 °C. For CFs modification the following amines were used: ethylenediamine (En), diethylamine (Et<sub>2</sub>N), monoethanolamine (MEA) and piperazine (Pi).

The synthesized samples were investigated by chemical (CA) [5] and thermogravimetric (TGA) analysis, temperature-programmed desorption with IR spectrometric registration of gaseous products of desorption (TPD-IR) and temperature-programmed desorption mass spectrometry (TPD-MS).

### Results and discussion

According to CA data bromination performed under condition of mentioned above techniques provides obtaining up to 0.5 mmol/g of bromine in carbon surface layer. This concentration weakly depends on the chosen method of treatment.

Analysis of TPDMS data revealed the presence of the fragments with m/z 80 and 82 (HBr) in desorption products in an equal amount that corresponds to the natural ratio of

isotopes of bromine. Signals of the fragments with  $m/z$  79 and 81 (Br) are significantly less intensive and completely synchronous to the temperature dependences of HBr evolution, indicating the formation of Br as a result of HBr dissociation in the mass spectrometer but not as the decomposition of Br-containing groups on CFs surface. Desorption of HBr occurs in a wide temperature range, which indicates the energy inhomogeneity of surface sites involved in bromination process. The amount of HBr which is desorbed in the temperature ranges of 100–300 and 300–600 °C is approximately the same.

Bromination of carbon fibers that was carried out according to the proposed techniques was accompanied by a significant oxidation of the carbon matrix. As a result of the parallel oxidation of CFs surface various oxygen-containing functional groups were formed. Significant desorption of water and carbon oxides all over temperature range studied was registered.

Graft bromine is sufficiently stable and does not hydrolyze upon prolonged storage of brominated CFs at room temperature, both in air and in water. Hydrolysis occurs while samples are treated with concentrated alkali solutions, particularly when heated.

According to TGA data desorption of bromine from the surface of the CF/B1 and CF/B2 samples are registered in the range of 170–320 ± 10 °C with a maximum at 220 °C and at higher temperatures. The concentration of bromine determined by TGA in a low temperature range equals 30–50 % of the total amount of bromine in the samples. The concentration of bromine which desorbs in a high temperature range can not be determined by this method because

simultaneously intensive desorption of carbon oxides from the CFs surface occurs.

After treatment of CF/B1 and CF/B2 samples with alcoholic solutions of amines the absence of bromine was observed and a new peak of weight loss appeared on TGA curves at 260 ± 20 °C, indicating to the substitution of bromine by amino groups. As it was found by TGA the concentration of amino groups in the samples was equal 0,5–1,0 mmol/g. The samples obtained have sufficient thermal stability and can be used both as adsorbents and catalyst carriers [6] with large specific area and functional surface layer.

1. Ko T.-H., Chiranairadul P., Lin C.-H., *Journal of Materials Science Letters*, 1992, **11**, 6–8.
2. Linkov V.M., Sanderson R.D., Lapidus A.L. and Krylova A.J., *Catalysis Letters*, 1994, **27**, 97–101.
3. Antoniadou S., Jannakoudakis A.D., Jannakoudakis P.D., Theodoridou E., *Journal of applied electrochemistry*, 1992, **22**, 1060–1064.
4. Barrière F, Downard A.J., *J. Solid State Electrochemistry*, 2008, **12**, 1231–1244.
5. ISO 1841-1:1996.
6. Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishenko L.M., Zaderko A.N., Diyuk V.Y., *Applied Catalysis A: General*, 2008, **335** (2), 241–251.

Received to the editors 30.09.2014.



## Бромирование углеродных волокон как метод формирования активного поверхностного слоя

*Л.Н. Грищенко<sup>1</sup>, Т.Н. Безуглая<sup>1</sup>, А.В. Вакалюк<sup>1</sup>, А.Н. Задерко<sup>1</sup>,  
А.В. Мисчанчук<sup>2</sup>, В.Е. Диук<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 60; тел: (044) 239-34-38;

<sup>2</sup>Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины,  
Украина, 03680 Киев, ул. Генерала Наумова, 17; тел: (044) 424-11-35

Проведено бромирование углеродного волокна на основе ПАН жидким бромом и водным раствором комплекса  $\text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$ . Исследованы химические и термодесорбционные свойства полученных образцов. Установлено, что бромирование приводит к введению в поверхностный слой волокна до 0,5 ммоль/г брома и его концентрация мало зависит от метода бромирования. Привитой бром является гидролитически устойчивым при температурах 30–100 °С. Установлено, что выделение брома происходит в температурном интервале 100–600 °С в виде бромоводорода, количество  $\text{HBr}$ , которое десорбируется в температурных интервалах 100–300 и 300–600 °С, приблизительно одинаково. Показано, что для бромированных образцов по сравнению с исходным углеродным волокном наблюдается увеличение концентрации оксидов углерода, особенно монооксида, что свидетельствует о параллельном окислении поверхности образцов с образованием преимущественно фенольных групп. Обработка бромированных образцов спиртовыми растворами аминов различной природы при нагревании приводит к полному удалению брома и введению в поверхностный слой N-содержащих функциональных групп. Концентрация аминогрупп в поверхностном слое волокна составляет 0,5–1,0 ммоль/г.

## Бромування вуглецевих волокон як метод формування активного поверхневого шару

*Л.М. Грищенко<sup>1</sup>, Т.М. Безугла<sup>1</sup>, А.В. Вакалюк<sup>1</sup>, О.М. Задерко<sup>1</sup>,  
О.В. Місчанчук<sup>2</sup>, В.Є. Діук<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
Україна, 01601 Київ, вул. Володимирська, 60; тел: (044) 239-34-38;

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України,  
Україна, 03680 Київ, вул. Генерала Наумова, 17; тел: (044) 424-11-35

Проведено бромування вуглецевого волокна на основі ПАН рідким бромом і водним розчином комплексу  $\text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$ . Досліджено хімічні і термодесорбційні властивості отриманих зразків. Встановлено, що бромування призводить до введення в поверхневий шар волокна до 0,5 ммоль/г бромоводорода і його концентрація слабо залежить від методу бромування. Прищеплений бром є гідролітично стійким при температурах 30–100 °С. Показано, що термодесорбція бромоводорода спостерігається в температурному інтервалі 100–600 °С у вигляді бромоводорода, кількість  $\text{HBr}$ , який десорбується в температурних інтервалах 100–300 і 300–600 °С, є приблизно однаковою. Встановлено, що порівняно з вихідним вуглецевим волокном, для бромираних зразків спостерігається збільшення концентрації оксидів вуглецю, особливо монооксида, що свідчить про паралельне окислення поверхні зразків з утворенням переважно фенольних груп. Обробка галогенованих зразків спиртовими розчинами амінів різної природи при нагріванні призводить до повного видалення бромоводорода і введенню в поверхневий шар N-вмісних функціональних груп. Концентрація аминогрупп в поверхневому шарі волокна становить 0,5–1,0 ммоль/г.

## Переестерифікація ріпакової олії бутанолом

С.О. Зубенко, Л.К. Патриляк

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

Досліджено вплив на процес переестерифікації ріпакової олії *n*-бутанолом температури, концентрації каталізатора та молярного співвідношення спирт/олія. Показано можливість одержання бутилових естерів жирних кислот з виходом 80–85 % за низьких температур. Запропоновано подальші шляхи підвищення виходу цільового продукту.

Зростаючі ціни на нафту в поєднанні з кліматичними змінами загострюють питання активного пошуку альтернативних джерел енергії. Одним з таких можливих джерел є біодизельне паливо [1–3] – продукт переестерифікації тригліцеридів низькомолекулярними спиртами. На сьогодні його комерційно випускає ціла низка європейських країн, серед яких найбільшим виробником є Німеччина.

Якщо в ролі тригліцеридів застосовують жири та олії різної природи, однак з явним переважанням ріпакової олії, то спиртовим сировинним компонентом слугує виключно метанол. При цьому більша частина використовуваної Європою ріпакової олії має українське походження, оскільки 95 % цього продукту вітчизняні виробники експортують.

Найактивнішим у переестерифікації тригліцеридів [4] є метиловий спирт. Однак він має дві істотні вади: високу токсичність [5], через що вміст метанолу в товарних метилових естерах жорстко регламентують чинні стандарти (ДСТУ 6081:2009, EN 14214:2003), та фактичну біологічну невідновлювальність, оскільки товарний метанол одержують із природного газу. Робились спроби синтезу біометанолу з деревини чи біовідходів, але такий продукт залишається неконкурентоспроможним за собівартістю з одержаним традиційним способом [6–8]. Значно кращим у цьому відношенні є етиловий спирт, який одержують із рослинної сировини та який характеризується значно нижчою токсичністю. Запропоновано гомогенну та гетерогенну технології одержання етилових естерів різних природних олій, з яких можна добувати біодизельне паливо, що забезпечує належні потужнісні та високі екологічні показники роботи дизельного двигуна [9–13].

Сучасні тенденції розвитку перспективних біопалив третього покоління – біопропанолу та біобутанолу – сприяють розгортанню робіт з дослідження вищих спиртів як лінійної, так і розгалуженої будови молекул як агентів переестерифікації [4, 14]. Відомо, що з рослинної сировини можна продукувати ізопропіловий та *n*-бутиловий спирти [15, 16]. Зокрема, виробництво біобутанолу з деревини способом безкислотного фер-

ментаційного гідролізу полісахаридів успішно впроваджено в Росії [17, 18]. Однак встановлено, що при переестерифікації спиртами з розгалуженою будовою досягаються значно нижчі ступені перетворення олій, ніж із лінійною [4]. Крім того, вихід естерів падає з ростом спиртового вуглеводневого ланцюга [4], хоча енергія активації реакції переестерифікації при цьому знижується [19].

Вважають, що бутилові естери жирних кислот природних олій можна одержати з високими виходами за значних надлишків бутанолу в реакційній суміші та підвищених температур: 80 °С у випадку лужного каталізатора та 110 °С – кислотного [20–22].

Тому метою нашої роботи була спроба одержання бутилових естерів жирних кислот ріпакової олії за низьких температур.

Для дослідження було взято ріпакову нерафіновану олію (ДСТУ 46.072:2003) виробництва ВАТ “Ніжинський жирокOMBінат”, жирнокислотний склад якої наведено у табл. 1, та *n*-бутанол марки ч. (99,2 %), додатково осушений на цеоліті КА.

Таблиця 1. Характеристики нерафінованої ріпакової олії

Показник	Значення
Кислотне число, мг КОН/г	6,3
Йодне число, г I <sub>2</sub> /100 г продукту	107
В'язкість кінематична при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	34,9
Жирнокислотний склад:	
C <sub>14</sub>	1,35
C <sub>16</sub>	4,89
C <sub>17</sub>	–
C <sub>18:0</sub>	–
C <sub>18:1</sub>	86,75
C <sub>18:2</sub>	2,20
C <sub>18:3</sub>	0,18
C <sub>20</sub>	–
C <sub>22</sub>	3,34
C <sub>24</sub>	1,08

Таблиця 2. Результати переестерифікації ріпакової олії бутиловим спиртом

Номер досліду	Молярне співвідношення спирт : олія	Масова частка КОН, % олії	Температура, °С	Вихід, %
1	10	1	20	31,27
2	10	2	20	61,02
3	7,5	2,2	20	60,59
4	7,5	2,2	10	85,78

Синтез проводили в конічній колбі ємністю 500 см<sup>3</sup>, перемішували реакційну суміш за допомогою магнітної мішалки (250 об/хв). Для переестерифікації олії її наважку (100 г) доливали в попередньо приготовлений розчин КОН у бутиловому спирті ( $m = 54,0\text{--}83,1$  г). Вміст естерів у реакційній суміші визначали згідно з EN14103 із застосуванням капілярної колонки HP-5 (30 м/0,320 мм/0,25 мкм) на газовому хроматографі Agilent 7890A. Внутрішнім стандартом слугував метилгептадеканоат. Теоретичний вихід естерів розраховували за знайденим жирнокислотним складом олії. Практичний вихід бутилових естерів визначали як відношення експериментального вмісту бутилових естерів у реакційній суміші до теоретичного.

Спираючись на власний досвід з одержання етилових естерів на основі ріпакової та соняшникової олій [9–13] та літературні дані з синтезу бутилових естерів [20–22], було проведено переестерифікацію за масової частки КОН 1,0–2,4 %, достатньо високих молярних співвідношень спирт : олія (6,5÷10:1), але відносно низьких температур – 10–20 °С.

За звичайних для метанолізу та етанолізу тривалості реакції до 1 год виходи бутилових естерів ріпакової олії при 20 °С є дуже низькими – до 10 %. Зі збільшенням тривалості синтезу до 4 год вихід становив близько 30 % (табл. 2, дослід 1). Подвоїти його вдалося після

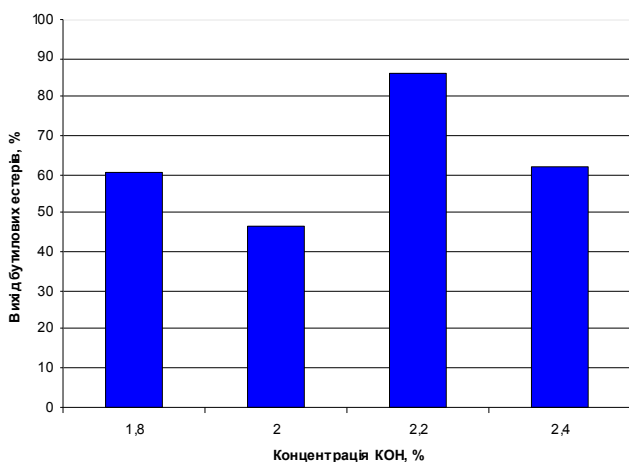


Рис. 1. Залежність виходу естерів жирних кислот від концентрації КОН (молярне співвідношення олія : спирт – 7,5, температура 10 °С)

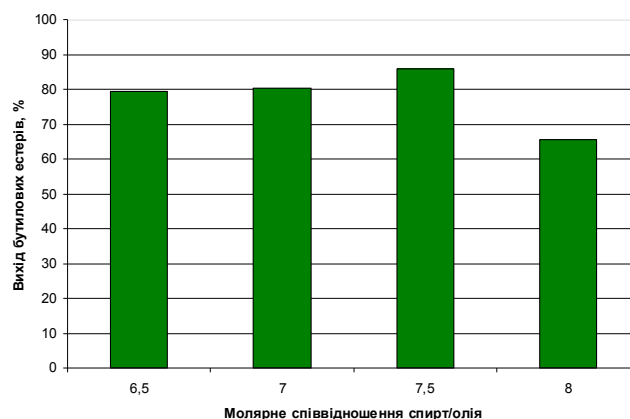


Рис. 2. Залежність виходу естерів жирних кислот від молярного співвідношення спирт : олія (кількість катализатора – 2,2 %, температура 10 °С)

збільшення кількості катализатора у 2 рази (дослід 2). Одночасне збільшення концентрації катализатора і зниження молярного співвідношення спирт:олія істотно не вплинуло на вихід продукту (дослід 3). Найзначнішому зростанню (в 1,4 раза) виходу продуктів сприяло зниження температури до 10 °С (дослід 4), що може бути спричинено екзотермічністю реакції переестерифікації [23].

При 10 °С було оцінено вплив кількості катализатора на вихід естерів (рис. 1). Найвищий вихід отримано за масової частки КОН 2,2 %. За такої кількості катализатора було визначено залежність виходу продуктів реакції від співвідношення реагентів. Рис. 2 ілюструє, що при досягненні молярного співвідношення спирт : олія = 7,5 збільшення надлишку спирту погіршує вихід продуктів реакції. Не виключено, що для забезпечення виходів > 90 % необхідне проведення двостадійного процесу переестерифікації чи використання активнішого катализатора – метанольного розчину метилату натрію – як запропоновано в американській технології одержання етилових естерів [24].

Отже, реакцію переестерифікації ріпакової олії бутанолом цілком можна реалізувати за низької температури (10 °С) з достатньо високим виходом (80–85 %), якщо брати високі надлишки спирту (молярне співвідношення спирт : олія = 6,5÷7,5:1).

1. Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J.: *The Biodiesel Handbook*, 2 ed., Urbana, Illinois, AOCs Press, 2005.
2. Dharma Y.C., Singh B., Upadhyay S.N., *Fuel*, 2008, **87**, 2355.
3. Atabani A.E., Silitonga A.S., Badruddin I.A. et al., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2012, **16**, 2070.
4. Hanh H.D., Dong N., Okitsu K. et al., *Renewable Energ*, 2009, **34**, 766–768.
5. *Вредные вещества в промышленности. Органи-*

ческие вещества, под ред. Н.В. Лазарева, Э.Н. Левиной, Л., Химия, 1976, Т. 1.

6. Ола Дж., Гепперт А., Пракаш С., *Метанол и энергетика будущего. Когда закончится нефть и газ*, М., БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.

7. Demirbas A., *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engine*, London Limited, Springer-Verlag, 2008.

8. Vasudevan P., Sharma S., Kumar A., *J. Sci. and Ind. Res.*, 2005, **64**, 822–831.

9. Патриляк Л.К., Кухар В.П., Патриляк К.І. та ін., *Пат.* 35913 Україна, опубл. 10.10.2008.

10. Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Охріменко М.В. та ін., *Пат.* 85034 Україна, опубл. 10.12.2008.

11. Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Охріменко М.В. та ін., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 39–42.

12. Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Охріменко М.В. та ін., *Там же*, 2012, (21), 100–103.

13. Patrylak L.K., Patrylak K.I., Okhrimenko M.V. et al., *Fuel*, 2013, **113**, 650–653

14. Захарчук В.І., Ткачук В.В. *Товарознав. вісн.*, 2010, Вип. 2, 88–92.

15. Ibrahim H., *Int. J. Engi. and Computer Sci.*, 2013, **2** (5), 1584–1594.

16. Jin C., Yao M., Liu H. et al., *Renewable and sustainable energy reviews*, 2011, **15**, 4080–4106.

17. Степаненко П., *The Chem. J.*, 2008, (September), 34–37.

18. Комаров С.М., *Химия и жизнь*, 2009, (5), 8–11.

19. Asakuma Y., Maeda K., Kuramochi H., Fukui K., *Fuel*, 2009, **88**, 789–791.

20. Sanli H., Canakci M., *Energy and Fuels*, 2008, **22**, 2713–2719.

21. Smith P.C., O'Neill B.K., Ngothai Y., Nguyen Q.D., *Ibid*, 2009, **23**, 3798–3803.

22. Bouaid A., Elbouligfi N., Hahati K. et al., *Chem. Engi. J.*, 2014, **238**, 234–241.

23. Peterson C., Möller G., Haws R. et al., *Ethyl ester process scale-up and biodegradability of biodiesel*, USDA, 93-COOP-1-8627, 1996.

24. Hillion G., Delfort B., *Pat.* 20070112212 US, publ. 17.05.2007.

Надійшла до редакції 13.06.2014 р.

## Перезтерифікація рапсового масла бутанолом

С.А. Зубенко, Л.К. Патриляк

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

Исследовано влияние на процесс перезтерификации рапсового масла *n*-бутанолом температуры, концентрации катализатора и молярного соотношения спирт : масло. Показана возможность получения бутиловых эфиров жирных кислот с выходом на уровне 80–85 % при низких температурах. Предложены дальнейшие пути повышения выхода целевого продукта.

## Transesterification of rapeseed oil by butanol

S.O. Zubenko, L.K. Patrylak

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

The influence of temperature, catalyst concentration and alcohol : oil molar ratio on rapeseed oil transesterification by *n*-butanol has been investigated. The possibility of synthesis of butyl esters of fatty acids with a yield of 80–85 % at low temperature has been shown. The further ways for improving the yield of the desired product has been proposed.

## Новый высокоэффективный реагент для очистки водных систем разной природы

*В.И. Каиковский, В.В. Войновский*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины  
Украина, 02160 Киев, ул. Харьковское шоссе, 50, тел.: 559-20-71*

Статья посвящена новому высокоэффективному реагенту (техническое название “Сизол”), предназначенному для очистки водных систем разной природы. Реагент представляет собой водный раствор кремниевой кислоты, стабилизированной сульфатом алюминия. Найдены основные параметры, определяющие стабильность и эффективность реагента при очистке модельных систем.

Глобальное загрязнение водных источников ставит под угрозу существование биологических объектов, включая основного загрязнителя – человека. Среди известных на сегодня проблемных поллютантов наиболее неудобными для существующих систем очистки являются различные нефтепродукты. Перечень источников их возникновения достаточно обширный: автотранспорт, предприятия нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, многочисленные разливы нефти в результате аварий трубопроводов и нефтеналивных судов (танкеров), заправочные станции, различные мойки и т. д. Попадание нефти и нефтепродуктов в окружающую среду приводит к нарушению естественных биохимических процессов, причем возможная трансформация углеводородов под воздействием различных факторов может привести к образованию еще более токсичных соединений, обладающих канцерогенными и мутагенными свойствами. Наиболее опасным является загрязнение поверхностных и грунтовых вод, которые транспортируют нефтепродукты на огромные территории и за многие километры от района загрязнения в воде появляются бензин, керосин, дизтопливо, топливные и смазочные масла, толуол, ксилолы, бензол, фенолы и т. д.

Единственным разумным выходом из сложившейся ситуации является повсеместное снижение антропогенного воздействия на экосистему в целом и аквасистему, в частности. Наиболее перспективный путь к восстановлению и сохранению гидросферы – создание при условии реализации комплекса мероприятий единой экологической цепи “водоем – питьевая вода – водоем”. Прежде всего, это касается внедрения высокоэффективных технологий очистки природных и сточных вод, включая не только создание новых, но и модернизацию и усовершенствование существующих технологических решений. Важнейшей составляющей отмеченного по праву считается применение в практике широкого спектра современных реагентов с коагу-

лирующими и флокулирующими свойствами, что дает возможность обеспечить высокое качество очищенной воды независимо от ее исходного загрязнения.

Проблема качественного водоснабжения как никогда актуальна для Украины. Критическое положение с питьевой водой практически во всех регионах страны обусловлено возрастанием степени загрязнения природных водных источников промышленными и бытовыми отходами – тяжелыми металлами, различными солями, нефтепродуктами, органическими соединениями разной природы и происхождения. Сотни загрязнителей, с одной стороны, и устаревшие технологии водоочистки и водоподготовки с другой, – ныне реальная ситуация. Практически на всех крупных станциях водоочистки качество очищенной воды не соответствует действующим нормативам, а в небольших населенных пунктах Украины очистка сточных вод или не проводится вообще, или осуществляется крайне неудовлетворительно. Не лучше ситуация и на станциях водоподготовки. Ассортимент используемых реагентов насчитывает всего несколько веществ, обладающих коагулирующими свойствами, что не позволяет адаптировать существующие системы к различным водам. Кроме того, следует учитывать, что в большинстве случаев одного процесса коагуляции недостаточно и для глубокого удаления тонкодисперсных взвешенных веществ и коллоидных загрязнений коагулянты применяют вместе с флокулянтами [1–7].

Результатом широкомасштабных исследований, проведенных в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, стала разработка неорганических препаратов общего технического названия “Сизол”, показавших существенные технико-экономические преимущества перед другими реагентами в процессах подготовки питьевой воды, очистки промышленных и промышленно-бытовых сточных вод, подготовки воды для технических нужд [8, 9]. Использование препаратов типа “Сизол” позволяет разра-

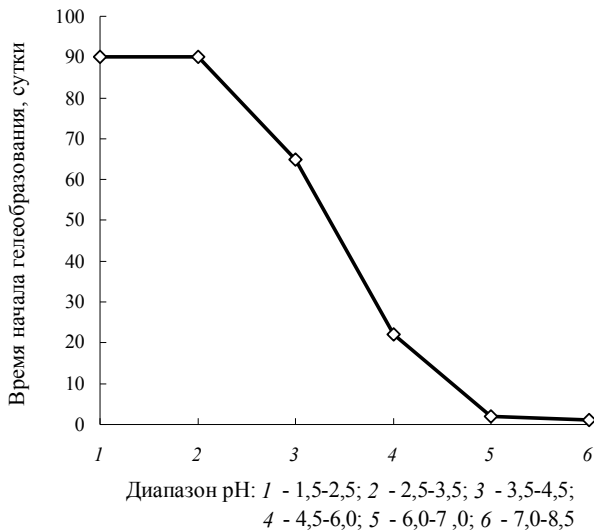
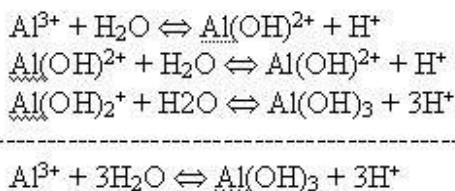


Рис. 1. Зависимость времени гелеобразования от величины pH раствора с массовой долей  $\text{SiO}_2$  1,5 %

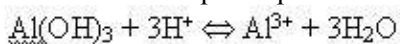
батьвать и использовать технические решения, способные дополнять существующие системы очистки, а в некоторых случаях полностью заменить биологические методы. Они интенсифицируют разделение суспензии на твердую и жидкую фазы, улучшают процессы фильтрации и седиментации. Близким аналогом созданных препаратов является так называемая активированная кремниевая кислота (АК), нашедшая в свое время широкое промышленное использование в системах водоподготовки [10]. Основным ее недостатком является необходимость использования непосредственно после изготовления, поскольку из-за нестабильности АК теряет свою активность в течение нескольких часов.

Нам удалось стабилизировать АК (в частности, сульфатом алюминия) и довести срок хранения созданных реагентов как минимум до трех месяцев с полным сохранением их функциональных возможностей.

При растворении сульфата алюминия в воде происходит его гидролиз:



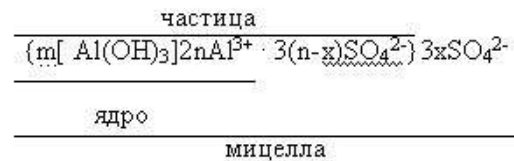
Степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора, повышением его температуры и величины pH. Осаждение гидроксида алюминия начинается при pH 3 и достигает полноты при pH 7. В более кислой среде гидроокись алюминия растворяется:



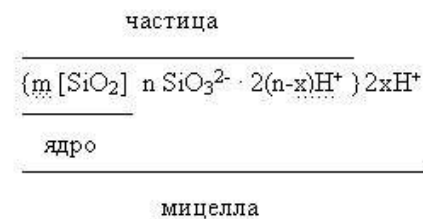
Исходный раствор коагулянта готовят таким образом, чтобы его pH был меньше pH, при котором начинается осаждение гидроксида алюминия. При введении реагента в очищаемую систему в результате его

разбавления реализуются условия для повышения pH и начала процесса гидролиза с образованием коллоидной гидроксида алюминия, имеющей огромную активную поверхность, способную адсорбировать различные загрязнения. Частички золя кремниевой кислоты являются центрами конденсации коагулирующих зольей гидроксида алюминия и способствуют более быстрому росту размера их частиц. Кроме того, присутствие в составе реагента золя кремниевой кислоты обуславливает образование гидроксида алюминия при более низких значениях pH.

С точки зрения мицеллярной структуры составляющие реагента типа “Сизол” можно представить следующим образом:



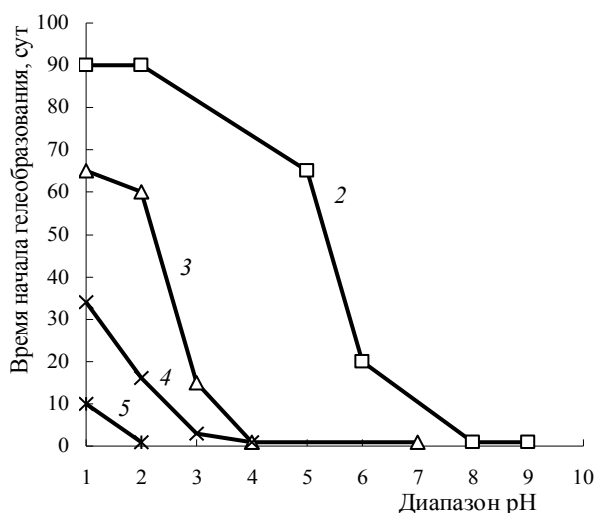
Золь (частичка) гидроксида алюминия в данном случае заряжен положительно, а золь (частичка) кремниевой кислоты несет отрицательный заряд:



Из описанных в литературе методов изготовления водных зольей кремниевой кислоты (диализ, электролиз, растворение элементарного кремния, взаимодействие неорганической кислоты с силикатом натрия, пептизация гелей при повышенных температурах, ионный обмен [10, 11]) для получения реагентов типа “Сизол” использован метод ионного обмена. Такой выбор обусловлен прежде всего относительной простотой оформления и контроля за процессом, доступностью катионно-обменной смолы, ее способностью легко восстанавливать свои свойства при регенерации, отсутствием отходов.

Как оказалось, стабильность полученных образцов кроме четкого контроля величины pH определяется условиями приготовления раствора силиката натрия с выбранной концентрацией по диоксиду кремния, условиями получения кремниевой кислоты и времени ее выдерживания перед смешением с сульфатом алюминия, наличием в растворе остаточных ионов натрия, соотношением в конечном продукте диоксидов кремния и алюминия.

Рис. 1 иллюстрирует динамику изменения времени гелеобразования раствора с массовой долей 1,5 %  $\text{SiO}_2$ . Очевидно, что с ростом pH стабильность золя кремниевой кислоты снижается, т. е. процесс гелеобразования в пределах одной концентрации диоксида кремния



**Рис. 2.** Зависимость времени гелеобразования от величины рН раствора с массовой долей  $\text{SiO}_2$ , %: 2,5 (ряд 2), 4,0 (ряд 3), 5,0 (ряд 4), 6,0 (ряд 5). Интервал рН для: 1 – 1,5–2,5; 2 – 2,5–3,5; 3 – 3,5–4,5; 4 – 4,5–5,5; 5 – 6,5–7,0; 6 – 7,0–7,5 (ряд 2); 1 – 1,5–2,5; 2 – 2,5–3,5; 3 – 3,5–4,0; 4 – 4,5–5,0; 5 – 5,5–7,0 (ряд 3); 1 – 1,5–2,5; 2 – 2,5–3,5; 3 – 3,5–4,5; 4 – 4,5–5,0 (ряд 4); 1 – 1,5–2,5; 2 – 2,5–3,5 (ряд 5)

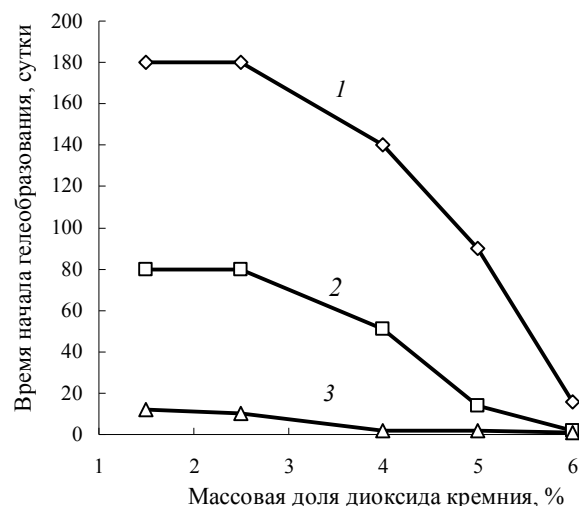
сильно зависит от величины рН системы. Не менее важным фактором, влияющим на процесс гелеобразования, является содержание диоксида кремния в растворе (рис. 2). С его увеличением время гелеобразования сокращается и, например, при содержании 6,0 %  $\text{SiO}_2$ , полное гелеобразование наступает даже в интервале рН 1,5–2,5 % уже через 10 сут, а при рН 2,5–3,5 система через 24 ч теряет свои функциональные свойства.

Приведенные выше результаты получены при выдерживании исследуемых образцов при температуре 20–25 °С. Учитывая чрезвычайную чувствительность рассматриваемых систем к внешним воздействиям, следует ожидать отклика на изменение температурного фактора. На рис. 3 изображены зависимости изменения времени гелеобразования (сутки) образцов с разным содержанием диоксида кремния (интервал рН 1,5–2,5) от температуры хранения. Видно, что наиболее “комфортными” условиями для хранения получаемых образцов являются низкие температуры. При 6–9 °С и

**Таблица 1. Влияние порядка смешения составляющих реагента на его эффективность**

Порядок смешения	Доза реагента, мл/100 мл	Степень извлечения загрязнений, %			
		$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
Вариант 1	0,2	68	78	34	43
	0,3	80	99	49	67
Вариант 2	0,2	12	21	17	19
	0,3	16	25	21	25

*Примечание.* Использован реагент с соотношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5 : 0,76$ .



**Рис. 3.** Изменение времени гелеобразования (сутки) образцов с разным содержанием диоксида кремния (интервал рН 1,5–2,5) от температуры хранения, °С: 6–8 – (1); 30 – (2); 35 – (3)

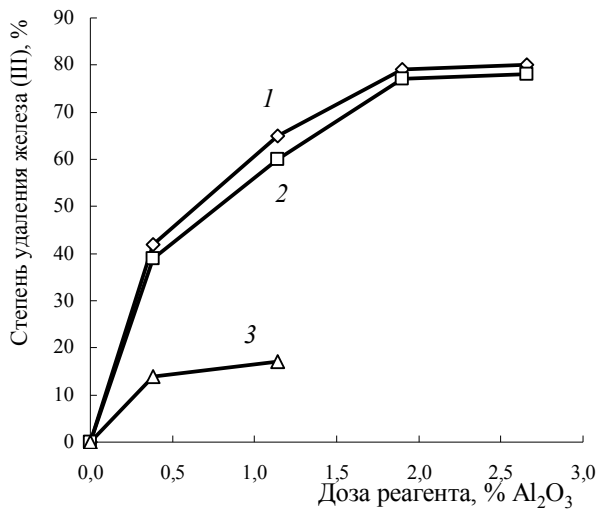
содержании диоксида кремния 1,5–2,5 % образцы хранятся и не теряют своей активности в течение 180 сут. С увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  стабильность реагентов ухудшается, однако они остаются достаточно активными более 2 недель с момента изготовления даже при содержании  $\text{SiO}_2$  6 %. С повышением температуры время начала гелеобразования сокращается как с изменением содержания диоксида кремния, так и в пределах одной и той же его концентрации. Этот факт чрезвычайно важен с практической точки зрения, поскольку совместно с концентрационным параметром и оптимальным значением рН позволяет решать вопросы хранения и транспортировки таких растворов, регулировать процесс получения конечного продукта и условия его использования.

Кроме того, как оказалось, важным технологическим параметром для получения оптимального реагента являются порядок и скорость смешения его составляющих (табл. 1, 2). Здесь и далее эффективность полученных образцов оценивали по степени извлечения тяжелых металлов – меди, железа, марганца, свинца, а также магния, гидрокарбоната, ортофосфата и других, используя модельные системы.

**Таблица 2. Влияние скорости смешения составляющих реагента на его эффективность**

Скорость смешения, об/мин	Доза реагента, мл/100 мл	Степень извлечения загрязнений, %			
		$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
5	0,5	84	98	91	73
30	0,5	80	96	92	70
60	0,5	65	57	59	24

*Примечание.* Использован реагент с соотношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5 : 0,76$ .

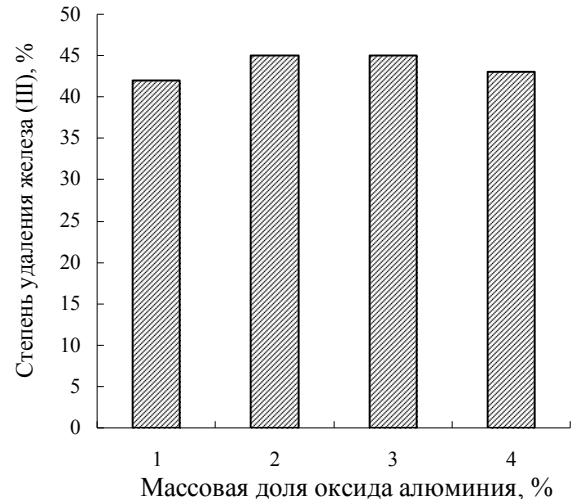


**Рис. 4.** Зависимость степени извлечения железа(III) из модельных растворов от дозы реагентов типа “Сизол” при разных соотношениях  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1,5/0,38 – (1); 2,5/0,38 – (2); 5,0/0,38 – (3)

Такой выбор обусловлен в первую очередь тем, что многие сточные воды содержат в значительных количествах именно эти загрязнения. Стоки в большинстве своем являются суспензиями, поэтому в модельные растворы добавляли замутнитель (бентонитовую глину) из расчета 1 г/дм<sup>3</sup>. Аналитический контроль эффективности очистки проводили, используя известные методики [12].

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, порядок смешения составляющих реагента играет чрезвычайно важную роль и разница между вариантами 1 и 2 разительная. Имеют место и ограничения по скорости смешения исходных компонент (табл. 2), а максимальная степень извлечения загрязнений наблюдается при наименьшей скорости перемешивания составляющих. Объяснение наблюдаемой зависимости эффективности реагентов от порядка смешения составляющих их реагентов и от скорости смешения кремниевой кислоты и сульфата алюминия следует искать, на наш взгляд, в формировании мицеллярных структур. Другими словами, для формирования стабильной и эффективной системы необходимо выдержать условия образования как можно большего количества устойчивых мицелл. Нарушение по каким-то причинам такой устойчивости и будет выражено в коагулирующей способности реагента.

Важным параметром при оценке эффективности того или иного коагулянта является, естественно, и его доза. Это хорошо видно на рис. 4, на котором приведено изменение степени извлечения железа(III) из модельного раствора с изменением дозы реагентов типа “Сизол”. Из представленных зависимостей следуют два важных вывода. Снижение эффективности реагента с повышением содержания диоксида кремния свидетельствует о существовании некоторого оптимального соотношения в реагенте двух оксидов. Это под-



**Рис. 5.** Влияние содержания алюминия в реагентах на их эффективность в процессе удаления железа(III)

тверждают и данные табл. 3.

Как показала дальнейшая практика работы с реагентами типа “Сизол”, действительно имеет место некоторое оптимальное соотношение двух оксидов, причем с повышением их содержания это соотношение должно сохраняться, т. е. состав реагента должен изменяться пропорционально содержанию оксидов при их оптимальном соотношении. И второе, существует некоторая оптимальная доза реагента, изменение которой в сторону увеличения нецелесообразно, что подтверждает ход кривых на рис. 4. При этом изменение содержания алюминия практически не влияет на эффективность реагентов (рис. 5).

Первое практическое использование реагент типа “Сизол” нашел при проведении его опытно-промышленных испытаний на эксплуатационном участке водопроводно-канализационного хозяйства в г. Богуслав Киевской обл. В дальнейшем опыт работы с реагентами типа “Сизол” подтвердил их высокую эффективность при очистке не только питьевой, но и сточных вод разной природы:

- предприятий нефтеперерабатывающей промышленности [13];
- предприятий целлюлозно-бумажной промышленности;
- сточных вод, содержащих красящие и дубильные вещества;
- сточных вод горно-обогатительных комбинатов;
- предприятий пищевой промышленности;
- фильтратов свалок твердых бытовых отходов [14, 15];
- радиоактивных сточных вод объекта “Укрытие” [16–21].

Анализ полученных результатов привел к выводу о том, что правильное использование таких реагентов обеспечивает следующие преимущества:



Таблица 3. Зависимость степени извлечения различных загрязнений из модельных растворов от дозы реагентов типа “Сизол” при разных соотношениях  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 

№ п/п	Соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$	Доза реагента по $\text{Al}_2\text{O}_3$ , мг/0,1 дм <sup>3</sup>	Степень извлечения загрязнений, %						
			$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$
1	1,5 : 0,76	0,76	45	41	34	21	26	10	4
		1,52	68	78	49	43	43	31	14
		2,28	80	99	88	67	57	67	37
		3,80	81	100	92	70	89	70	51
2	2,5 : 0,76	0,76	43	42	30	23	29	16	8
		1,52	64	75	46	41	48	33	19
		2,28	83	96	90	65	59	69	44
		3,80	84	98	91	73	92	74	57
3	4,0 : 0,76	0,76	23	37	27	12	26	18	7
		1,52	29	75	39	16	51	37	18
4	5,0 : 0,76	0,76	21	36	25	10	27	16	8
		1,52	32	71	37	12	50	35	17

– увеличивается плотность скоагулированной суспензии, ускоряется процесс хлопьеобразования;

– возрастает глубина очистки воды за счет лучшего удаления в осадок примесей, тяжело удаляемых традиционными коагулянтами;

– исключается необходимость введения подщелачивающих растворов;

– расширяется область оптимальных значений pH;

– существенно улучшается процесс очистки воды в холодное время года.

В зависимости от природы хозяйственно-бытовых и других сточных вод, а также концентрации загрязнений доза оптимального реагента составляет 20–125 мг/дм<sup>3</sup> по сухому веществу при удалении, %: нитратов – 60–70; фосфатов – 45–50; железа – 75–80; хрома – 44–45; меди – 85–100; марганца – 90–92; свинца – 65–70. Его использование на очистных сооружениях позволяет выдерживать нормы сброса по взвешенным веществам до 5–10 мг/дм<sup>3</sup>, по БПК<sub>20</sub> при начальной величине 100 – до 20 мг/дм<sup>3</sup>, микробное число уменьшается вдвое.

Таким образом, проведенные исследования позволили оптимизировать по разным параметрам условия получения кремниевой кислоты. В результате создан уникальный по своим свойствам неорганический коагулянт-флокулянт типа “Сизол”, проявивший высокую эффективность при подготовке питьевой воды и очистке высокотоксичных сточных промышленных вод различного происхождения.

1. Кожинов В.Ф., *Очистка питьевой и технической воды*, Москва, БАСТЕТ, 2008.

2. Гомеля М.Д., Радовенчик Я.В., Тимошенко В.В., Коваль О.С., *Вост.-Европ. журн. передовых технологий*, Харьков, Технол. центр, 2012, 1/6 (55), 31 – 34.

3. Мурзакова А.Р., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х. и

др., *Экол. системы и приборы: науч.-техн. и производ. журн.*, 2007, (12), 32–33.

4. Гомеля М.Д., Крисенко Т.В., Коваль О.С., *Экологія довкілля та безпека життєдіяльності: наук.-техн. журн.*, Київ, Тов-ство “Знання” України, 2008, (5), 66–71.

5. Кузнецова Е.Г., Сарибекова Ю.Г., *Вост.-Европ. журн. передовых технологий*, Харьков, Технол. центр, 2011, 4/6 (52), 50–53.

6. Песин С.Д., Моисеев В.Ф., Васильев М.И., *Там же*, Харьков, Технол. центр, 2007, 1/3 (25), 11–14.

7. Омельчук Ю.А., Рудковская Е.В., Гомеля Н.Д., *Энерготехнологии и ресурсосбережение: науч.-техн. журн.*, 2011, (5), 36–40.

8. Пат. Україна № 80425. Спосіб одержання коагулянту, Кашковський В.І., Войновський В.В., Зубенко О.В. Заявлено 08.11.2004. Опубл. 25.08.07 р. Бюл. № 15.

9. Пат. Україна № 77315. Спосіб одержання коагулянту, Кашковський В.І., Войновський В.В., Матяш Л.П., Зубенко О.В., Матвійчук Д.А. Заявлено 30.12.2004. Опубл. 15.11.06 р. Бюл. № 11.

10. Кульский Л.А., Накорчевская В.Ф., Слипченко В.А., Киев, Наук. думка, 1969.

11. Айлер Р.К., *Коллоидная химия кремнезема и силикатов*. Москва, Гостройиздат, 1959.

12. Лурье Ю.Ю., *Аналитическая химия промышленных сточных вод*, Москва, Химия, 1984.

13. Кашковский В.И., Войновский В.В., Зубенко А.В., *Материалы V Международной конф. “Сотрудничество для решения проблемы отходов”*, Харьков, 2–3 апр. 2008 г., 269–271.

14. Кашковский В.И., Кухар В.П., *Наука та інновації*, 2005, 1 (6), С. 107–116.

15. Кашковский В.И., Сияков Ю.Б., Горбенко В.Н., Вальчук Д.Г., *Энерготехнологии и ресурсосбережение*, 2010, (6), 51–56.

16. Пат. 91810 Україна. Спосіб очищення рідких

радіоактивних відходів від органічних речовин і урану, Руденко Л.І., Хан В.Є.-І., Гуменна О.А., Кашковський В.І. та ін., Заявл. 18.01.2010, Опубл. 25.08.2010. Бюл. № 16.

17. Руденко Л.И., Хан В.Е.-И.; Аксеновская О.А., Кашковский В.И. и др., Доп. НАН України, 2010, (5), 140–144.

18. Пат. 51288 Україна. Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин і урану, Руденко Л.І., Хан В.Є.-І., Гуменна О.А., Кашковський В.І. та ін., Заявл. 18.01.2010. Опубл. 12.07.2010. Бюл. № 13.

19. Пат. 98267 Україна. Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин, урану і трансуранових елементів, Руденко Л.І., Хан В.Є.-І., Пархоменко В.І., Кашковський В.І. та ін., Заявл.

26.04.2011. Опубл. 25.04.2012. Бюл. № 8.

20. Пат. 64130 Україна. Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин і урану, Руденко Л.І., Хан В.Є.-І., Пархоменко В.І., Кашковський В.І. та ін., Заявл. 26.04.2011. Опубл. 25.10.2011. Бюл. № 20.

21. Руденко Л.И., Хан В.Е.-И., Джужа О.В., Кашковский В.И. и др., Доп. НАН України, 2012, (10), 136–141.

Поступила в редакцію 05.06.2014 г.

## Новий високоефективний реагент для очищення водних систем різної природи

*В.І. Кашковський, В.В. Войновський*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02160 Київ, вул. Харківське шосе, 50, тел.: 559-20-71*

Статтю присвячено новому високоефективному реагенту (технічна назва “Сизол”), призначеному для очищення водних систем різної природи. Реагент є водним розчином кремнієвої кислоти, стабілізованій сульфатом алюмінію. Знайдено основні параметри, які визначають стабільність та ефективність реагенту при очищенні модельних систем.

## New high-performance reagent for water purification systems of different nature

*V.I. Kashkovsky, V.V. Voinovsky*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv 02094, Ukraine, Tel.: (044) 559-20-71*

The article is dedicated to the new high-performance reagent (technical name “Sizol”) intended for the water purification systems of different nature. The reagent is a water solution of silicic acid, stabilized with aluminum sulfate. The main parameters determining the stability and efficiency of reagent for the water purification systems are found. It appears that the stability of obtained samples is monitored by the following parameters: the value pH, the preparation conditions of sodium silicate solution with a selected concentration of silica, the conditions of silicic acid production, the time of keeping the silica with aluminum sulfate prior to blending, the presence of residual sodium ions in the solution, the ratio of silicon dioxide and aluminum in the final product. Consequently, the inorganic coagulant – flocculant of “Sizol” type has been created. It is unique by its properties as a reagent and it shows a high efficiency for the preparation of potable water (drinkable) and for purification of highly toxic waste water fields of different nature.

## Процесс получения мази Теобона-дителиомикоцида как объект автоматического управления

Л.Н. Шкаранута, Л.А. Тищенко, Л.А. Шевченко, А.М. Манойло

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

Исследованы гидродинамические условия при получении мази Теобона-дителиомикоцида (мТД), получены оценки времени достижения заданного уровня однородности суспензии, проанализировано соотношение скорости сепарации частиц под влиянием сил тяжести и турбулентной диффузии. Найдена оценка времени, необходимого для диспергирования исходных частиц до размера, обеспечивающего требования однородности мази. Разработана адекватная математическая модель реактора получения мТД, проанализирована параметрическая чувствительность процесса к изменению основных управляющих параметров. Предложены системы автоматического регулирования процессом, определены передаточные функции ее элементов, детально исследована устойчивость в широком диапазоне настроек пропорционально-интегрального регулятора. Выявленные закономерности позволяют решить задачи управления и масштабирования при получении мТД.

Проблема грибковых заболеваний приобрела угрожающий характер для большинства европейских стран, в том числе и для Украины. По результатам недавних обследований число страдающих микозами в Украине составляет 30–40 %, а для отдельных категорий граждан достигает 80–90 %. К росту заболеваний приводит снижение иммунитета, вызванное неблагоприятными условиями окружающей среды, в том числе аварией на Чернобыльской АЭС. По оценкам дерматовенерологов потребность Украины в антимикотиках составляет 7–10 млн туб в год. За всю историю Украины зарегистрировано чуть более 300 противогрибковых препаратов, и лишь два оригинальных украинских. В их числе разработанный ИБОНХ НАН Украины совместно с НМУ им. А.А. Богомольца на базе N-(1,1-диоксотиолан-3-ил)дителиокарбамата калия Теобон-дителиомикоцид (ТД) [1]. Прямое сопоставление результатов клинических испытаний Клотримазола (одного из наиболее распространенных в мире антимикотиков) и ТД статистически достоверно свидетельствует о явном превосходстве оригинального украинского препарата: среднее время лечения уменьшается на 29 %, эффективность изменяется от 2,15 до 1,32 балла, переносимость – от 1,87 до 1,09 балла (1балл – наивысшая оценка). Теобон-дителиомикоцид в виде субстанции и мази ТД зарегистрирован Минздравом Украины. Все это делает актуальным исследование закономерностей процесса получения мази ТД (мТД), в том числе и как объекта автоматического управления.

Центральным элементом процесса получения мТД является узел смешения субстанции и основы, включающий реактор-смеситель и дезинтегратор, рис. 1. Ключевым является вопрос о возможности обеспече-

ния узлом смешения заданной однородности мази, содержания действующего вещества в пределах 4,5–5,5 %. Оценка степени неоднородности распределения суспензии по высоте аппарата была сделана, исходя из посылки, что смешение проводят при температуре  $t = 60$  °С; динамическая вязкость смеси составляет  $\mu_c = 1,453 \cdot 10^{-11} \exp(6948,44/333) = 0,01676$  Па·с; ее плотность смеси  $\rho_c = 20 / (1/\rho_0 + 19/(889,25 - 0,9805t)) = 851$  кг/м<sup>3</sup>; эквивалентные диаметры частиц суспензии до и после измельчения  $d_s^I = 232$  мкм и  $d_s^{II} = 8$  мкм, соответственно; диаметр аппарата  $D = 0,5$  м, высота его заполнения  $H = 0,24$  м; поверхность теплообмена (при отсутствии перемешивания) – 0,634 м<sup>2</sup>. Аппарат оснащен якорной ( $d_{я} = 0,41$  м,  $n_{я} = 1$  с<sup>-1</sup>) и закрытой турбинной мешалками ( $d_T = 0,125$  м,  $n_T = 30$  с<sup>-1</sup>). Исходя из рекомендаций работы [2], средняя скорость потока в мешалке составляет:

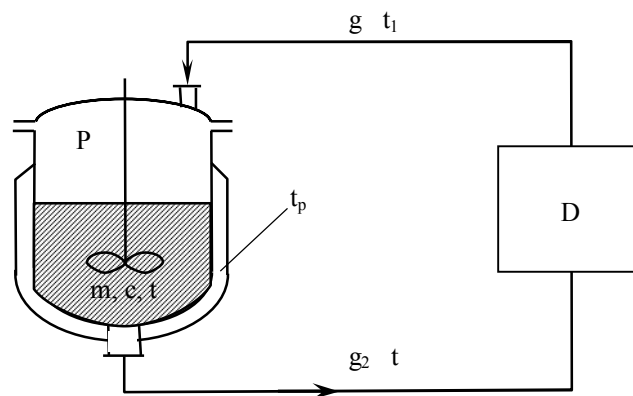


Рис. 1. Принципиальная схема получения мази: P – реактор-смеситель; D – дезинтегратор

$$V = 4,35nd_3 \sqrt[3]{\frac{Z_M \cdot \xi_M}{\Gamma^2 \cdot \varphi}},$$

где  $Z_M$  – число мешалок;  $\xi_M$  – сопротивление мешалки,  $\xi_{Я} = 1,2$ ;  $\xi_{Т} = 8,4$ ;  $\Gamma = D/d$ ;  $\Gamma_{Я} = 0,5/0,4 = 1,22$ ;  $\Gamma_{Т} = 0,5/0,125 = 4$ ;  $\varphi$  – параметр высоты заполнения,  $\varphi = 4H/D + 1 = 2,92$ .

Таким образом, для якорной мешалки

$$V_{Я} = 4,35 \cdot 1 \cdot 0,41 \cdot \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 1,2}{1,22^2 \cdot 2,92}} = 1,161 \text{ м/с},$$

для турбинной –

$$V_{Т} = 4,35 \cdot 30 \cdot 0,125 \cdot \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 8,4}{4^2 \cdot 2,92}} = 9,21 \text{ м/с}.$$

Найденные скорости потоков позволили оценить время достижения определенной степени однородности (времени гомогенизации) по известному [3] соотношению

$$\tau_{\eta} = Fo(H^2 + D^2)/D_{cp},$$

где  $\eta$  – степень однородности смеси в реакторе-смесителе через  $\tau$  секунд от начала смешения,  $\eta = C_{\tau}/C_{cp}$ ;  $C_{\tau}$  – локальное значение концентрации субстанции через  $\tau$  секунд от начала перемешивания, кг/кг;  $C_{cp}$  – среднее значение концентрации субстанции,  $C_{cp} = M/m$  кг/кг;  $M$  – масса загруженного действующего вещества, кг;  $m$  – общая масса смеси, кг;  $Fo$  – число Фурье,  $Fo = -0,8 \ln(1-\eta)$ ;  $D_{cp}$  – коэффициент турбулентного переноса м<sup>2</sup>/сек, в нашем случае  $D_{cp} = 0,1VD$ . Для якорной мешалки  $D_{cp, Я} = 0,1 \cdot 1,161 \cdot 0,5 = 0,058$  м<sup>2</sup>/с, для турбинной –  $D_{cp, Т} = 0,1 \cdot 9,21 \cdot 0,5 = 0,460$  м<sup>2</sup>/с. Таким образом, при условии использования только якорной мешалки время гомогенизации составит  $\tau_{0,99} = -0,8 \ln(1-0,99)(0,24^2 + 0,5^2)/0,058 = 19,5$  с, при использовании турбинной –  $\tau_{0,99} = 2,5$  с. Иными словами, мешалки, которыми оснащен реактор-смеситель, обеспечивают практически мгновенную гомогенизацию смеси субстанция–основа.

Этот вывод был подтвержден и в ходе расчета неоднородности распределения суспензии по высоте реактора-смесителя. Критерий Пекле ( $Pe = WH/0,1VD$ ), отражающий соотношение скоростей сепарации частиц под влиянием силы тяжести и их переноса за счет турбулентной диффузии, позволяет оценить степень неоднородности ( $\Delta C = (C_{max} - C_{min})/C_{cp}$ ), используя соотношение  $\Delta C = 1 - \exp(-Pe)$ . Оказалось, что в зависимости от диаметра частиц, скорости их осаждения, средней скорости потока в мешалке  $5,68 \cdot 10^{-7} \leq Pe \leq 3,8 \cdot 10^{-3}$ . Другими словами, даже при максимальном значении критерия Пекле  $\Delta C = 1 - \exp(-0,0038)$  степень неоднородности практически равна нулю. Есть все основания утверждать, что в случае перемешивания только одной мешалкой в аппарате обеспечивается однородность распределения содержания субстанции в мГД. Таким образом, роль диспергирующего устройства “Фарматрон-3000” сводится главным образом к

дроблению частиц субстанции до размеров, удовлетворяющих требованиям однородности в соответствии с утвержденными МОЗ Украины методами контроля качества [4] мГД.

Анализ получения мази позволил оценить время, необходимое для измельчения в дезинтеграторе частиц субстанции до заданного размера.

Пусть в момент  $\tau_1$  смесь содержит  $n_1$  частиц субстанции. Их концентрация будет  $C_1 = n_1/m$ . В момент  $\tau_2$  за счет измельчения количество частичек вырастет до  $n_2$  и их концентрация составит  $C_2 = n_2/m$ . Положим, что средняя концентрация частиц в реакторе-смесителе за бесконечно малый промежуток времени  $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$  составит  $(C_1 + C_2)/2$ . Таким образом, за промежуток времени  $\Delta\tau$  в реактор после дезинтегратора с расходом  $g$  кг/с поступит  $g\Delta\tau(C_1 + C_2)/2$  частиц. Они изменят содержание частиц в реакторе на  $m(C_2 - C_1)$ , т.е. имеет место равенство  $m(C_2 - C_1) = g\Delta\tau(C_1 + C_2)/2$ . Разделив полученное выражение на  $\Delta\tau$  после нахождения предела соотношения при  $\Delta\tau \rightarrow 0$  получили  $dC/d\tau = gC/2m$ . Проинтегрировав полученное равенство, нашли оценку времени, необходимого для измельчения исходных частиц до регламентированного размера

$$\tau = \frac{2m}{g} \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right).$$

Ранее было отмечено, что средний размер частиц исходной субстанции составляет  $232 \cdot 10^{-6}$  м, конечных –  $8 \cdot 10^{-6}$  м. То есть, количество частиц, соответственно и их концентрация увеличится в  $232 \cdot 10^{-6}/8 \cdot 10^{-6} = 29$  раз. Исходя из того что  $m = 33$  кг,  $g = 0,1$  кг/с, получили  $\tau = (2 \cdot 33/0,1) \cdot \ln(29) = 2222$  с  $\cong 37$  мин.

Экспериментально найдено, что  $\tau = 40$  мин.

Так как интенсивное перемешивание обеспечивает однородность смеси субстанции и основы, есть все основания рассматривать реактор-смеситель в рамках модели идеального перемешивания. Исходя из приведенной схемы получения мГД (рис. 1), рассмотрим тепловой баланс реактора. За период времени  $\Delta\tau = \tau_1 - \tau_2$  – со стороны охлаждающей рубашки поступит  $Q_1 = kF(t_p - t) \Delta\tau$  единиц теплоты, где  $k$  – коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·гр);  $F$  – поверхность теплообмена, м<sup>2</sup>;  $t_p$  – температура воды в рубашке, °С;  $t$  – текущая температура реакционной смеси, °С;

– с входным потоком смеси поступит  $Q_2 = gct_1 \Delta\tau$  единиц теплоты, где  $c$  – теплоемкость смеси, Дж/(кг·гр);  $t_1$  – температура смеси после дезинтегратора, °С;

– с выходным потоком смеси уйдет  $Q_3 = gct \Delta\tau$  единиц тепла;

– тепло  $Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4$  пойдет на разогрев реакционной смеси от температуры  $t'$  до  $t''$ ,  $Q_4 = cm(t'' - t')$ .

Таким образом,  $kF(t_p - t)\Delta\tau + gct_1 \Delta\tau - gct \Delta\tau = cm(t'' - t')$  Примем, что  $t_1 = t - R$ , где  $R$  – снижение температуры потока смеси за счет его охлаждения при циркуляции.

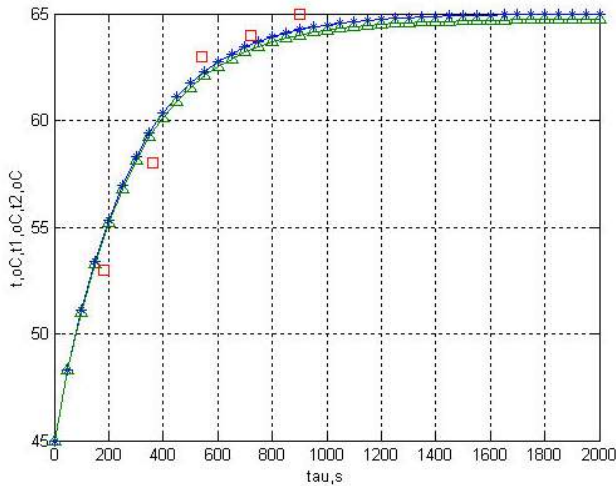


Рис. 2. Изменение температуры ( $t_1$ ) во времени:

\* –  $g = 0$ ;  $\Delta$  –  $R = 0,3$  °C;  $\square$  ( $t_2$ ) – эксперимент ( $\tau = 0:50:2000$ ;  $t_0 = 45$ ;  $k = 300$ ;  $f = 0,84$ ;  $m = 33$ ;  $c = 2100$ ;  $\tau_r = 65$ ;  $R = 0$ ;  $g = 0$ ;  $R_1 = 0,3$ ;  $g_1 = 0,1$ ;  $b_1 = (k \cdot f) / (m \cdot c)$ ;  $t = (t_0 - \tau + g \cdot c \cdot R / (k \cdot f)) \cdot \exp(-b_1 \cdot \tau) + \tau - g \cdot c \cdot R / (k \cdot f)$ ;  $t_1 = (t_0 - \tau + g_1 \cdot c \cdot R_1 / (k \cdot f)) \cdot \exp(-b_1 \cdot \tau) + \tau - g_1 \cdot c \cdot R_1 / (k \cdot f)$ ;  $\tau_1 = 180:180:900$ ;  $t_2 = [53 \ 58 \ 63 \ 64 \ 65]$ ;  $\text{plot}(\tau, t, '*-', \tau, t_1, '^-', \tau, t_2, 'sq')$ ;  $\text{grid on}$ ;  $\text{xlabel}(\tau, 's')$ ;  $\text{ylabel}(t, 'oC, t_1, oC, t_2, oC')$ )

После предельного перехода ( $\Delta\tau \rightarrow 0$ ) получили математическую модель реактора-смесителя

$$\frac{cm}{kF} \frac{dt}{d\tau} + t = t_p - \frac{gc}{kF} R \quad (1)$$

Начальное условие: при  $\tau = 0$   $t = t_0$ .

Уравнение (1) легко интегрируется

$$t = (t_0 - t_p + \frac{gc}{kF} R) \exp(-\frac{kF}{cm} \tau) + t_p - \frac{gc}{kF} R \quad (2)$$

Состоятельность полученной модели была проверена сопоставлением расчетных значений температуры в реакторе с экспериментальными данными. При расчете исходили из того, что  $m = 33$  кг;  $F = 0,84$  м<sup>2</sup>;  $g = 0,1$  кг/с;  $k = 3 \cdot 10^2$  Вт/(м<sup>2</sup>·гр);  $c = 2,1 \cdot 10^3$  Дж/(кг·гр).

Зависимость, приведенная на рис. 2 свидетельствует об адекватности предложенной модели рассматриваемому объекту, расхождение между результатами расчета и эксперимента не превышает 3–5 %.

Полученное соотношение (2) дало возможность оценить чувствительность температуры в реакторе к изменению основных управляющих параметров ( $t_0$ ,  $t_p$ ,  $g$ ,  $R$ )

$$\frac{dt}{dt_0} = \exp(-\frac{kF}{cm} \tau) = \exp(-36,36 \cdot 10^{-4} \tau)$$

$$\frac{dt}{dt_p} = -\exp(-\frac{kF}{cm} \tau) + 1 = -\exp(-36,36 \cdot 10^{-4} \tau) + 1$$

$$\frac{dt}{dg} = \frac{cR}{kF} \exp(-\frac{kF}{cm} \tau) - \frac{cR}{kF} = 2,5 \exp(-36,36 \cdot 10^{-4} \tau) - 2,5$$

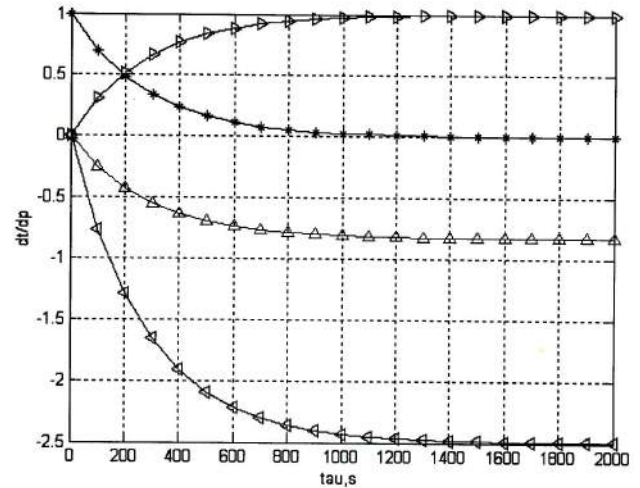


Рис. 3. Чувствительность температуры смеси в реакторе к изменению начальной температуры смеси ( $t_0$ , \*),

температуры воды в рубашке ( $t_p$ ,  $\Delta$ ), скорости циркуляции ( $g$ ,  $\square$ ) и падения температуры в контуре циркуляции ( $R$ ,  $\diamond$ ) ( $\tau = 0:100:2000$ ;  $d_0 = \exp(-36,36e-4 \cdot \tau)$ ;  $d_t = \exp(-36,36e-4 \cdot \tau) - 1$ ;  $d_g = 2,5 \cdot \exp(-36,36e-4 \cdot \tau) - 2,5$ ;  $d_R = 0,83 \cdot \exp(-36,36e-4 \cdot \tau) - 0,83$ ;  $\text{plot}(\tau, d_0, '*-', \tau, d_t, '\Delta-', \tau, d_g, '\square-', \tau, d_R, '\diamond-')$ ;  $\text{grid on}$ ;  $\text{xlabel}(\tau, 's')$ ;  $\text{ylabel}(dt/dp)$ )

$$\frac{dt}{dR} = \frac{gc}{kF} \exp(-\frac{kF}{cm} \tau) - \frac{gc}{kF} = 0,83 \exp(-36,36 \cdot 10^{-4} \tau) - 0,83$$

Согласно данным, приведенным на рис. 3, температурный режим реактора-смесителя наиболее чувствителен к изменению расхода смеси на выходе дезинтегратора. С учетом специфики работы диспергирующего устройства “Фарматрон-3000” канал  $t_p \rightarrow t$  следует рассматривать как наиболее целесообразный для управления температурой реакционной смеси. Принципиальная схема автоматического регулирования приведена на рис. 4. Схема включает: датчик температуры (канал  $t \rightarrow y_1$ ); преобразователь напряжения термомпары в унифицированный токовый сигнал Э ( $U \rightarrow I$ ,  $y_1 \rightarrow y_2$ ); преобразователь токового сигнала в универсальный пневматический ЭПП ( $I \rightarrow P$ ,  $y_2 \rightarrow y_4$ ); пропорционально-интегральный (ПИ) регулятор и исполнительный механизм (ИМ), включающий параллельно соединенные пневматические клапаны, один – нормально открытый (НО), другой – нормально закрытый (НЗ).

Структурная схема системы регулирования представлена на рис. 5. Для предложенной схемы можно записать

$$\bar{R} W_R(p) - t \{ [(W_T(p) W_\Delta(p) W_{\text{ЭПП}}(p) + 0,2) W_p(p) W_{\text{ИМ}}(p)] + 44,82) W_O(p) \} = \bar{t}$$

где  $W(p)$  – передаточные функции звеньев системы;  $p$  – оператор Лапласа.

Передаточная функция системы по каналу  $\bar{R} \rightarrow \bar{t}$  имеет вид

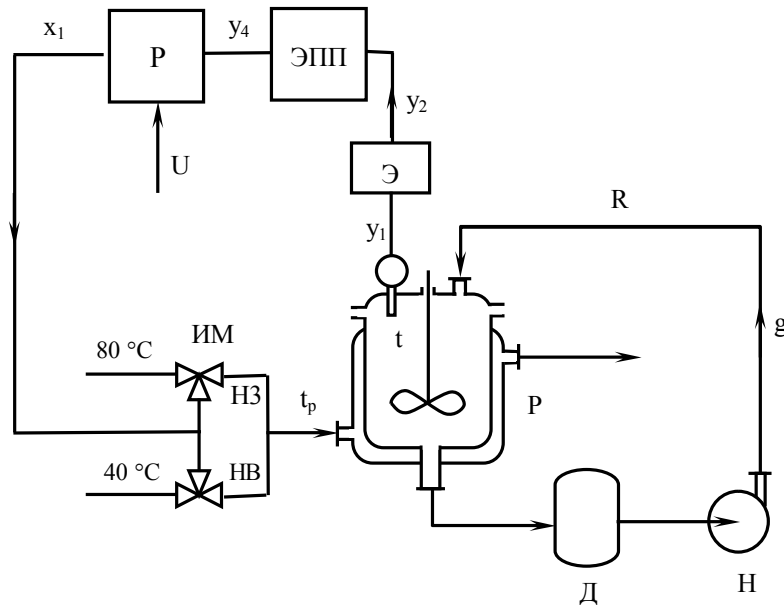


Рис. 4. Принципиальная схема автоматического управления

$$W_c(p) = \frac{\bar{t}(p)}{\bar{z}(p)} = \frac{W_R(p)}{1 + \left[ (W_p(p)W_o(p)W_{\text{ЭПП}}(p) + 0,2)W_p(p)W_{\text{ИМ}}(p) \right] + 44,82} W_o(p) \quad (3)$$

Были определены передаточные функции всех элементов. Так, из математической модели реактора-смесителя (1) следует, что передаточная функция по каналу управления  $\bar{t}_p \rightarrow \bar{t}$  имеет вид

$$W_o(p) = \frac{\bar{t}(p)}{\bar{t}_p(p)} = \frac{1}{T_o p + 1}, \quad (4)$$

где  $T_o = \frac{cm}{kF} = \frac{2,1 \cdot 10^3 \cdot 33}{3 \cdot 10^2 \cdot 0,84} = 275$  с, а по каналу воз-

мущения  $R \rightarrow t$

$$W_R(p) = \frac{\bar{t}(p)}{\bar{R}(p)} = -\frac{gc}{kF} = -\frac{0,1 \cdot 2,1 \cdot 10^3}{3 \cdot 10^2 \cdot 0,84} = -0,83 \quad (5)$$

Рассматривая баланс передачи теплоты от смеси в реакторе через защитную арматуру к термопаре, получили

$$cGdy_1 = \alpha F_T (t - y_1) dt, \quad (6)$$

где  $c$  – удельная теплоемкость материала арматуры,  $c = 5 \cdot 10^2$  Дж/(кг·гр);  $G$  – масса арматуры,  $G = 0,01$  кг;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи участка среда-карман термопары,  $\alpha = 3 \cdot 10^2$  Вт/(м<sup>2</sup>·гр);  $F_T$  – поверхность теплообмена,  $F_T = 1,65 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>.

Исходя из того что электродвижущая сила термопары линейно связана с измеряемой температурой (рис. 6, а), с помощью выражения (6) получили связывающее их дифференциальное уравнение

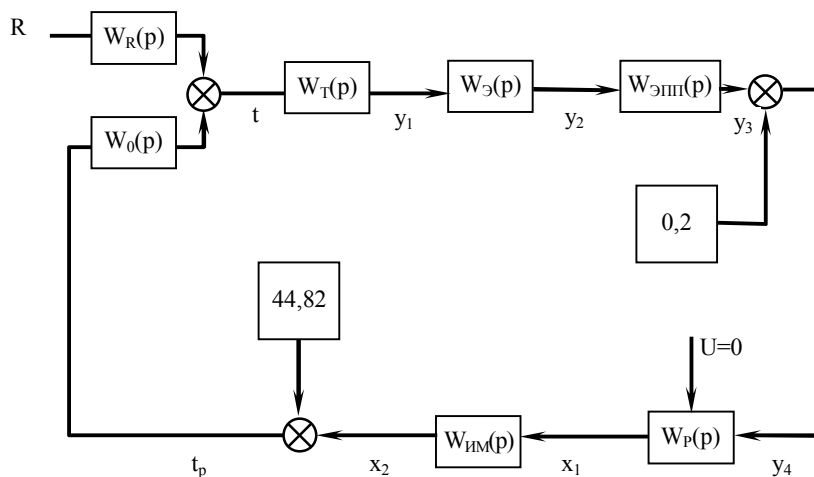


Рис. 5. Структурная схема автоматического управления температурой в реакторе-смесителе

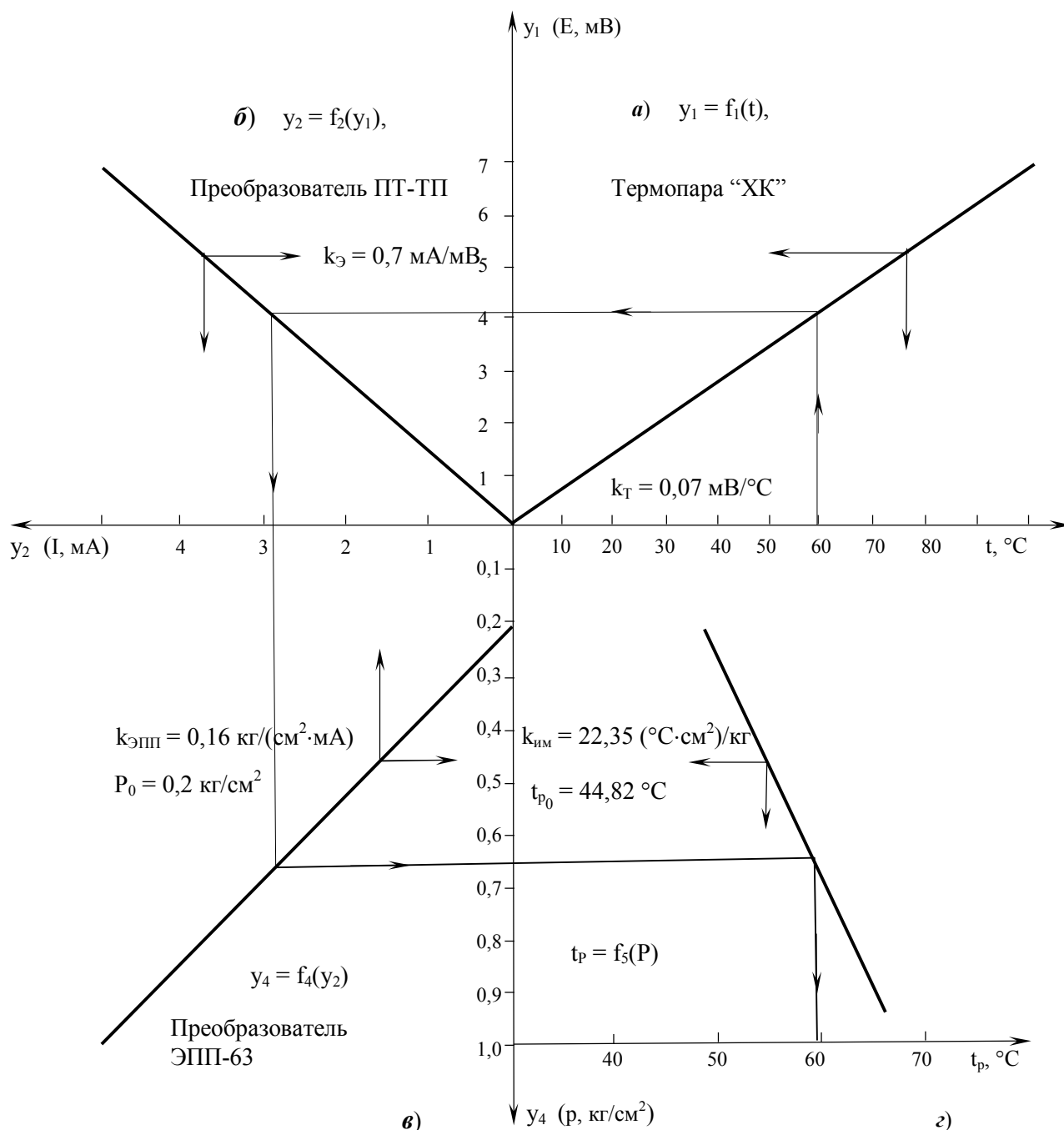


Рис. 6. Статические характеристики элементов системы автоматического регулирования при  $k_p = 1, T_{И} \rightarrow \infty$

$$\frac{cG}{\alpha F_T} \frac{dE}{dt} + E = k_T t.$$

Передаточная функция рассматриваемого звена имеет вид

$$W_T = \frac{\bar{y}_1(p)}{t(p)} = \frac{0,07}{10p + 1} \text{ мВ/град} \quad (7)$$

Исходя из характеристик преобразователей ПТ–ТП и ЭПП-63 [5] (рис. 6, б, в), получили передаточные функции элементов Э и ЭПП:

$$W_{\text{Э}}(p) = \frac{\bar{y}_2(p)}{\bar{y}_1(p)} = \frac{5,0}{6,95} = 0,7 \text{ ма/мВ} \quad (8)$$

$$W_{\text{ЭПП}}(p) = \frac{\bar{y}_3(p)}{\bar{y}_2(p)} = \frac{0,8}{5,0} = 0,16 \text{ кг/(см}^2 \cdot \text{ма)} \quad (9)$$

Очевидно, что при определении  $\bar{y}_4(p)$  следует учитывать константу  $0,2 \text{ кг/см}^2$  (рис. 6, в).

В силу общеизвестных преимуществ оправдано использование пропорционально-интегрального закона регулирования. Передаточная функция ПИ-регулятора имеет вид

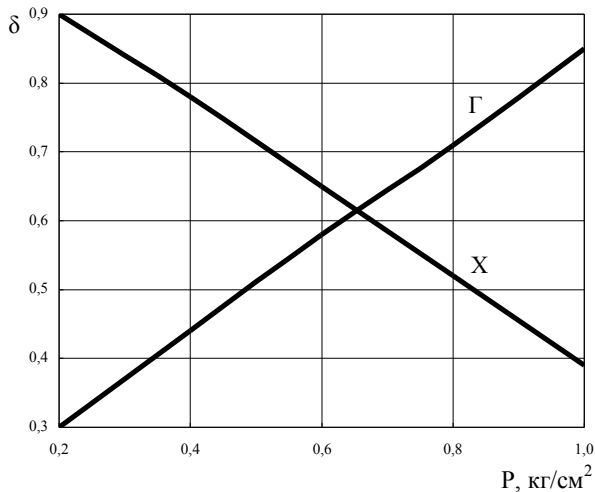


Рис. 7. Зависимость доли ( $\delta$ ) расхода “горячего” ( $\Gamma$ ) и “холодного” ( $X$ ) теплоносителей от давления

$$W_p = \frac{\bar{x}_1(p)}{\bar{y}_4(p)} = k_p + \frac{1}{T_{ип}} \quad (10)$$

где  $k_p$  – коэффициент усиления регулятора;  $T_{ип}$  – время издрорма.

Оправдано управление тепловым режимом реактора за счет изменения не расхода теплоносителя, подаваемого в рубашку аппарата, а за счет изменения его “качества” – температуры. При этом не будет меняться гидродинамическая обстановка и отпадает необходимость учета изменения условий теплоотдачи. На рис. 7 приведена зависимость доли расхода “горячего” ( $\Gamma$ ) и

“холодного” ( $X$ ) теплоносителей. Легко показать, что  $\delta_\Gamma = 0,6383P + 0,1723$ ;  $\delta_X = -0,6061P + 1$  и передаточная функция исполнительного механизма имеет вид

$$W_{им} = \frac{\bar{t}_p(p)}{\bar{x}_1(p)} = 22,35P + 44,82 \quad (11)$$

После подстановки найденных передаточных функций (4, 5, 7–11) в выражение (3) получили выражение

$$W_C(p) = \frac{\bar{y}(p)}{\bar{z}(p)} = \frac{-0,833}{1 + \left[ \left( \frac{0,07}{10p+1} \cdot 0,7 \cdot 0,16 + 0,2 \right) \left( \frac{k_p T_{ип} p + 1}{T_{ип}} \right) \cdot 22,35 \right] + 44,82} \cdot \frac{1}{275p+1} \quad (12)$$

Характеристическое уравнение замкнутой системы регулирования имеет вид

$$2750T_{ип}p^3 + 733,2T_{ип}p^2 + 44,7k_pT_{ип}p^2 + 45,82T_{ип}p + 4,645k_pT_{ип}p + 44,7p + 4,645 = 0 \quad (13)$$

Полученное выражение позволило исследовать устойчивость системы автоматического регулирования.

Было рассмотрено два подхода. Первый базировался на критерии Гурвица [6]: все коэффициенты характеристического уравнения третьего порядка должны быть положительными и произведение средних коэффициентов должно превышать произведение крайних. Из выражения (13) вытекает, что условием устойчивости системы является неравенство

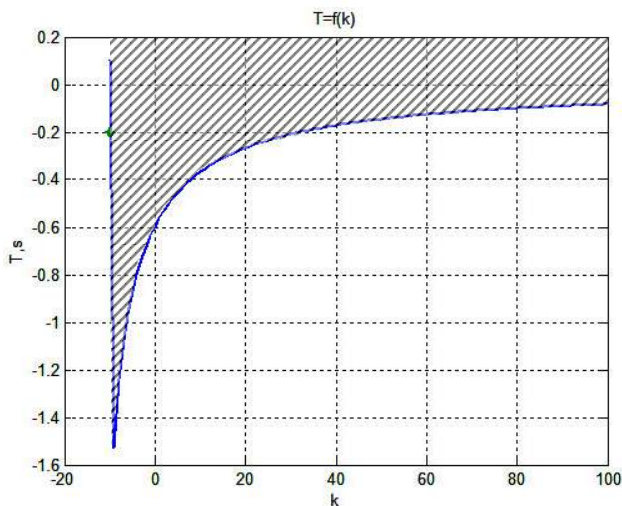


Рис. 8. Пространство параметров ПИД-регулятора, обеспечивающих устойчивость автоматической системы регулирования (заштриховано)

( $k=10:1:100$ ;  $T=(-20000-1998*k)/(207.6*k.^2+k.*5454.5+33595)$ ;  $T3=-0.2$ ;  $k3=-10$ ;  
 $A=207.6*T3*k3.^2+(5454*T3+1998)*k3+33595*T3+32774$ ;  
 $plot(k,T,'-',k3,T3,'*'); grid on; xlabel('k'); ylabel('T,s');$   
 $title('T=f(k)')$ )

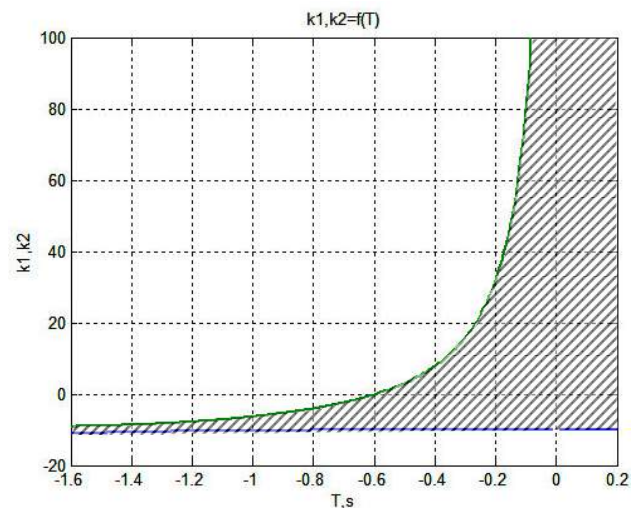
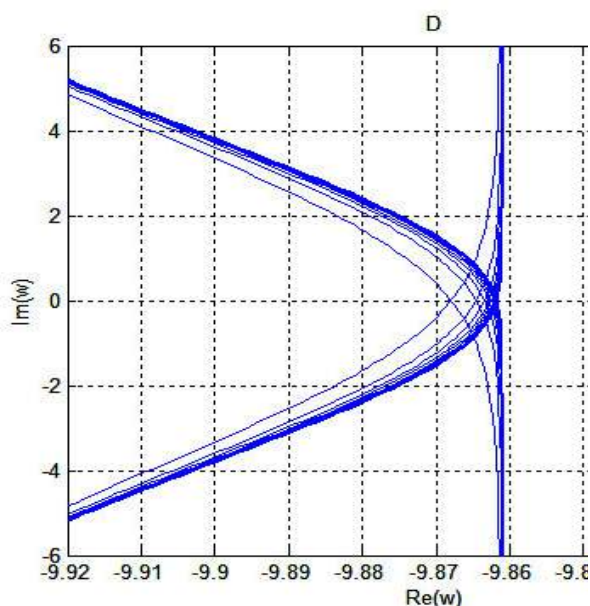


Рис. 9. Область настроек регулятора, обеспечивающих устойчивость системы регулирования (заштриховано)

( $T=-1.6:0.01:0.2$ ;  $k1=(-(T.*3405.7+T.*2048.2+1998)+sqrt((T.*3405.7+T.*2048.2+1998).^2-830.4*T.*(T.*33595+20000)))/(T.*415.2)$ ;  
 $k2=(-(T.*3405.7+T.*2048.2+1998)-sqrt((T.*3405.7+T.*2048.2+1998).^2-830.4*T.*(T.*33595+20000)))/(T.*415.2)$ ;  
 $ylim([-20 100]); xlim([-1.6 0.2]); plot(T,k1,'-',k2,'-');$   
 $xlim([-1.6 0.2]); ylim([-20 100]); grid on; xlabel('T,s');$   
 $ylabel('k1,k2');$   
 $title('k1,k2=f(T)')$ )





**Рис. 10.** Определение области устойчивости системы методом D-разбиения:  $(\omega = [-0.11:0.001:110])$ ; for  $T = 30 : 30.0:330$ ;  $\text{Re} = -(20000 \cdot \omega^2 + 212.8) / (21.58 + 1998 \cdot \omega^2)$ ;  $\text{Im} = (-122925 \cdot T \cdot \omega^4 - 1357.6 \cdot T \cdot \omega^2 + 1998 \cdot \omega^2 + 21.58) / (21.58 \cdot \omega \cdot T + 1998 \cdot T \cdot \omega^3)$ ;  $\text{plot}(\text{Re}, \text{Im}, 'l')$ ;  $\text{grid on}$ ;  $\text{hold on}$ ;  $\text{end}$ ;  $\text{hold off}$ ;  $\text{ylim}([-6 \ 6])$ ;  $\text{xlim}([-9.920 \ -9.82])$ ;  $\text{xlabel}(\text{'Re(w)'}); \text{ylabel}(\text{'Im(w)'}); \text{title}(\text{'D'})$

$$207,6T_{II}k_p^2 + (3405,7T_{II} + 2048,2T_{II} + 1998)k_p + 33595T_{II} + 32774 > 12774, \quad (14)$$

по которому можно определить границу устойчивых и неустойчивых режимов. Было рассмотрено два выражения  $T_{II} = f_1(k_p)$  и  $k_p = f_2(T_{II})$

$$T_{II} = \frac{12774 - 32774 - 1998k_p}{207,6k_p^2 + 5454k_p + 33595} \quad (15)$$

$$k_{p1,2} = \frac{-(5454T_{II} + 1998)}{2 \cdot 207,6T_{II}} \pm \frac{\sqrt{(5454T_{II} + 1998)^2 - 4 \cdot 207,6T_{II}(33595T_{II} + 20000)}}{2 \cdot 207,6T_{II}} \quad (16)$$

Результаты расчета приведены на рис. 8 (выражение 15) и рис. 9 (выражение 16).

Оценка области устойчивости системы также была выполнена с использованием D-разбиения [7]. Для этого, используя характеристическое уравнение (13), был найден коэффициент усиления ПИ-регулятора

$$k_p = -\frac{2750T_{II}p^3 + 733,2T_{II}p^2 + 45,82T_{II} + 44,7p + 4,645}{44,7T_{II}p^2 + 4,645T_{II}p} \quad (17)$$

После замены оператора Лапласа  $p$  на  $i\omega$  получили соотношение для анализа устойчивости с помощью D-разбиения.

$$k_p = \text{Re}(\omega) + i \text{Im}(\omega), \quad (18)$$

где  $\text{Re}(\omega) = -\frac{20000T_{II}\omega + 212,84}{1998T_{II}\omega^2 + 21,58}$ ,

$$\text{Im}(\omega) = \frac{-122925T_{II}\omega^4 - 1357,7T_{II}\omega^2 + 1998\omega^2 + 21,58}{1998T_{II}\omega^3 + 21,58T_{II}\omega}$$

Зависимость (18) приведена на рис. 10. Результаты, приведенные на рис. 8, 9, хорошо согласуются с оценкой устойчивости, полученной с помощью D-разбиения, и определяют области устойчивости предложенной системы регулирования.

Выявленные закономерности позволяют решать задачи управления и масштабирования при получении мази Теобона-дитиомикоцида.

1. Коляденко В.Г., Степаненко В.И., Шкарапуга Л.М., Тищенко Л.О., *Вісник фармакології та формації*, 2006, (5), 17.

2. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М., *Перемешивание в жидких средах. Физические основы и инженерные методы расчета*, Ленинград, Химия, 1984, 336 с.

3. Руководящий технический материал. Аппараты с механическими перемешивающими устройствами вертикальные. Метод расчета РТМ 26-01-90-76.

4. *Державна фармакопея України*, Державне підприємство "Науково-експертний фармакопейний центр", 1-ше вид., Харків: РІРЕГ, 2001, 556 с.

5. Кошарский Б.Д., *Автоматические приборы, регуляторы и вычислительные системы*, Москва, Машиностроение, 1978, 484.

6. Bergman H.G., *Selected Paper on Mathematical Trends in Control Theory*, New York: Dover, 1964.

7. Raven F.H., *Automatic Control Engineering*, McGraw-Hill, 1987, 566.

Поступила в редакцию 14.08.2014 г.

## Процес одержання мазі Теобону-дитіомікоциду як об'єкт автоматичного керування

*Л.М. Шкарапута, Л.О. Тищенко, Л.А. Шевченко, О.М. Манойло*

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

Досліджено гідродинамічні умови в ході одержання мазі Теобону-дитіомікоциду (мТД), отримано оцінки часу досягнення заданого рівня однорідності суспензії, проаналізовано співвідношення швидкості сепарації частинок під впливом сил тяжіння і турбулентної дифузії. Знайдено оцінку часу, необхідного для диспергування вихідних частинок до розміру, що забезпечує вимоги однорідності мазі. Розроблено адекватну математичну модель реактора одержання мТД, проаналізовано параметричну чутливість процесу до зміни основних керуючих параметрів. Запропоновано системи автоматичного регулювання процесом, визначено передаточні функції її елементів, детально досліджено стійкість в широкому діапазоні налаштувань пропорційно-інтегрального регулятора. Виявлені закономірності дають змогу вирішити завдання управління і масштабування при одержанні мТД.

## The process of obtaining an ointment Teobon-ditiomikotsid as an object of automatic control

*L.M. Shkaraputa, L.O. Tyshchenko, L.A. Shevchenko, O.M. Manoylo*

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

The hydrodynamic conditions in the preparation of ointments Teobon-ditiomikotsida has been studied, it was estimated the time to achieve a given level of homogeneity of the suspension, it was analyzed the ratio of the separation speed of particles under the influence of the forces of gravity and turbulent diffusion. It was found estimate of the time required for dispersing the precursor particles to a size that ensures homogeneity requirements ointment. The adequate mathematical model of the reactor producing ointment TD has been developed, analyzed parametric sensitivity of the process to change the main control parameters. Proposed system of automatic control process determined the transfer functions of its elements, a detailed study of the stability of a wide range of settings in proportion – the integral controller. Revealed laws allow us to solve the problem of management and scaling in the preparation of ointment TD.

## Production of cooligomers from C<sub>9</sub> fraction by two-stage thermal-catalytic method

Z.Ya. Gnativ, I.Ye. Nykulyshyn, Z.G. Pikh,  
T.O. Voronchak, G.M. Rypka

National University "Lviv Polytechnic",  
12, S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine, Tel.: 863-80-64

The process of cooligomers production from C<sub>9</sub> fraction of diesel fuel pyrolysis liquid products by two-stage thermal-catalytic method was investigated. The effect of cooligomerization duration and temperature, as well as catalyst nature and concentration on the cooligomer yield and physicochemical properties has been ascertained. The optimal cooligomerization conditions have been determined. The product produced under these conditions obeys technical requirements TU U 6-05743160.020-99 for hydrocarbon resin for paint and varnish industry, and is obtained with 64,4 % yield.

### 1. Introduction

Nowadays pyrolysis of hydrocarbon feedstock, namely gasoline, diesel fuel and other hydrocarbon fractions is the main source of ethylene and propylene. Increase of raw materials processing depth and broadening of final products nomenclature are the main moving forces in modern petrochemical industry. From this point the synthesis of cooligomeric products – so called hydrocarbon resins (HR), by cooligomerization of unsaturated compounds being components of liquid by-products of hydrocarbon feedstock pyrolysis is very urgent and perspective task. Hydrocarbon resins are produced by such world-famous companies as Exxon Mobil Corporation (USA); Eastman Chemical Company (USA); Neville Chemical Company (USA); RÜTGERS Group (Germany–Belgium); Arakawa Chemical Industries Ltd. (Japan); Puyang Zhongde Petroleum Resins Co., Ltd. (China); Shandong Qilong Chemical Co., Ltd. (China) etc. C<sub>9</sub> fraction of liquid products of hydrocarbon feedstock pyrolysis is used most widely as a raw material for HR production.

Cooligomers obtained from the C<sub>9</sub> fraction of liquid pyrolysis products are used in paint-and-varnish industry as a film-forming material and as a substituent of vegetable oils; in pulp-and-paper industry – as rosin substituent in sizing compositions and size dispersions in paper production; in rubber industry – as a plasticizer in production and reclaiming of rubber to improve elasticity and durability; in printing inks production to improve their technological properties; in protecting and corrosion resistant coatings production to improve adhesiveness of paints and mastics and to improve protecting materials hydrophobicity [1–10].

Main methods of cooligomers production from the C<sub>9</sub> fraction, which are industrially used by main world HR producers, are thermal (radical) cooligomerization and catalytic (cationic) cooligomerization with Friedel–Crafts catalysts (AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>) [2]. Both methods have some advantages

and disadvantages.

Advantages of thermal method include simplicity of the process technology and light colour of HR. Disadvantages – high power inputs due to the high temperatures (473–553 K) and considerable duration (3–7 h.) of the process, relatively low HR yield, rather low molecular weight and softening point of HR and difficulty of HR properties adjustment.

Advantages of catalytic method include low temperature (< 373 K) and short duration (1–3 h.) of the process, high yield and molecular weight of HR, possibility of cooligomer properties adjustment by changing cooligomerization conditions. Complexity of technology, high cost and corrosion aggressiveness of the catalysts, as well as dark colour of HR should be mentioned as the catalytic method disadvantages.

We believe that combination of thermal and catalytic technologies should allow to combine advantages and exclude disadvantages of each method. The research, results of which are represented in present paper, was aimed on development of two-stage HR production technology, where first stage is thermal and the second one – catalytic. Such technology should enable HR production with high yield (as in case of catalytic cooligomerization) and light colour (as in case of thermal cooligomerization) at the same time. On the other hand, application of the two-stage technology should lower the final product cost due to the lowering of power input and decrease of consumption of rather expensive catalyst.

### 2. Experimental

#### 2.1. Research object

The C<sub>9</sub> fraction of liquid pyrolysis products was our research object. Main polymerizable components are styrene, dicyclopentadiene, vinyltoluenes,  $\alpha$ -methylstyrene, indene, allylbenzene. It should be mentioned that C<sub>9</sub> fraction composition may vary depending on the feedstock undergone

Table 1. HR yield and properties dependence on catalyst type and concentration (T = 353 K, duration – 1 h; stage I: T = 532 K, duration – 3 h)

Catalyst	C <sub>cat.</sub> , wt. %	HR yield, %	BN, gBr <sub>2</sub> /100g	M	SP, K	Colour, mg I <sub>2</sub> /100 ml
AlCl <sub>3</sub>	0,5	38,5	59,6	520	357	160
	1,0	39,2	59,7	552	375	300
TiCl <sub>4</sub>	0,5	27,1	57,4	590	382	900
	1,0	49,2	59,3	547	347	900
CC	0,5	28,2	57,4	569	374	400
	1,0	40,9	56,2	515	378	500

to pyrolysis and the pyrolysis conditions.

### 2.2. HR synthesis

Anhydrous aluminium chloride, titanium chloride and AlCl<sub>3</sub>/ethyl acetate/xylene catalytic complex (CC), prepared as described in [3] were used as a catalyst.

Thermal cooligomerization (stage I) was carried out in 100 ml ampoules of stainless steel placed in thermostat at temperature 523–573 K and duration 1–3 h. After the thermal stage completion the obtained cooligomerizate of stage I was cooled to the catalytic stage temperature.

The catalytic cooligomerization (stage II) was carried out in glass reactor placed in thermostat and fitted with stirrer, thermometer and reflux condenser at temperature 293–373 K and duration 0,5–2,0 h. Cooligomerizate of stage I was thermostated until the reaction temperature, afterwards required amount of catalyst was added to it.

Unpolymerized hydrocarbons were removed by consecutive atmospheric (boiler temperature – 473K) and vacuum (residual pressure – 3–4 kPa, boiler temperature – 423 K) stripping to obtain the final product – HR, in residue.

### 2.3. HR characterization

Colour of cooligomer was numerically assessed by comparison of 10 wt. % benzene solution of HR with standard iodine scale. HR unsaturation was characterized by bromine number (BN) value. It was determined by iodometric back titration according to common technique [4]. Average molecular weight (M) was determined by cryoscopy Beckmann method with benzene as a solvent. [5]. Softening point (SP) was determined by ring and ball method.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Study of catalyst type and concentration effect on the cooligomerization process. Determination of optimal catalyst concentration

The thermal-catalytic cooligomerization was carried out as described above. The first stage (thermal one) was carried out at 523 K that is optimal temperature according to [1]. Temperature of the second stage (catalytic one) was 353 K that is optimal temperature according to [6]. Cooligomerization duration was 1,0 h. Since our researches

Table 2. HR yield and properties dependence on the stage II temperature: (catalyst – AlCl<sub>3</sub> (C<sub>cat.</sub> = 0,5 wt. %), duration – 1,0 h.; stage I: T = 532K, duration – 3 h.)

T, K	HR yield, %	BN, gBr <sub>2</sub> /100g	Colour, mgI <sub>2</sub> /100ml
293	26,9	65,8	60
323	26,0	56,9	130
353	38,5	59,6	160
373	29,4	53,7	900

of thermal-catalytic cooligomerization are aimed on reduction of energy input and specific consumption of the catalyst, the thermal stage duration was 3 h. and the catalyst concentration (C<sub>cat.</sub>) was 0,5 and 1,0 wt. %. The obtained results are given in table 1.

The highest yield of cooligomer (49,2 wt. %) is achieved when using TiCl<sub>4</sub> as a catalyst (C<sub>cat.</sub> = 1,0 wt. %). However, very dark colour of the cooligomer (900 mg I<sub>2</sub>/100 ml) disables such product use in paint-and-varnish and pulp-an-paper industry. When using the catalytic complex, cooligomers are produced with lower yield (28,2–40,9 wt. %), but with better colour (400–500 mg I<sub>2</sub>/100 ml). The best result in terms of colour (160 mg I<sub>2</sub>/100 ml) and satisfactory yield of cooligomer (38,5 wt. %) is achieved with AlCl<sub>3</sub> as a catalyst.

The catalyst concentration increase from 0,5 to 1,0 wt. % leads to considerable increase of HR yield when using liquid catalysts (TiCl<sub>4</sub> and CC), while when using AlCl<sub>3</sub> this increase is insignificant. HR colour becomes worse when raising catalyst concentration.

Average molecular weight, softening point and BN of HR produced with the studied three catalysts are rather close. Catalyst concentration change from 0,5 to 1,0 wt. % slightly affects these properties of HR. It is clear from the obtained results that use of aluminium chloride as a catalyst with concentration 0,5 wt. % is the most favourable.

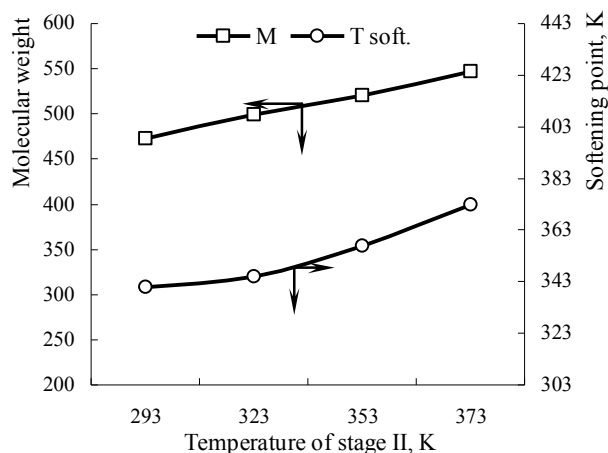
### 3.2. The catalytic stage optimal temperature determination

The next step of research was aimed on the ascertainment of the stage II temperature effect on yield and properties of the cooligomers at the same conditions of stage I (523 K, 3 h.).

The obtained results (table 2) indicate that temperature raise from 293 to 353 K leads to yield increase, while further raise of temperature has no positive effect. The yield decrease at temperatures above 353 K may be explained by considerable increase of chain termination rate at such conditions. This results in formation of some amount of low-molecular products which are distilled out during stripping.

Bromine number decreases (from 65,8 to 53,7 g Br<sub>2</sub>/100 g) when raising temperature of the stage II. This also results in substantial increase of cooligomer colour (from 60 to 900 mg I<sub>2</sub>/100 ml).

Molecular weight changes very slightly (fig. 1). This indicates that low-molecular compounds, formation of



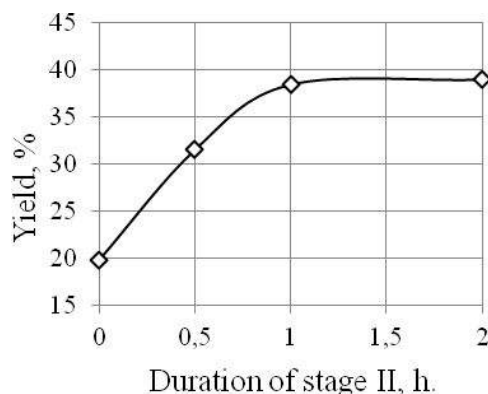
**Fig. 1.** HR average molecular weight and softening point dependence on the stage II temperature (catalyst –  $\text{AlCl}_3$  ( $C_{\text{cat}} = 0,5$  wt. %), duration – 1,0 h.; stage I:  $T = 532$  K, duration – 3 h.)

which is favoured by temperature rise, are partially removed during distillation and did not enter the final product composition.

Based on the obtained results we can conclude that 353 K is an optimal temperature of the stage II, because at this temperature HR yield is maximal, its molecular weight and softening point are high and the cooligomer colour is relatively low.

### 3.3. The catalytic stage optimal duration determination

The effect of stage II duration on the process indicators was investigated under the same thermal stage conditions (523 K, 3 h.) and at the catalytic stage temperature found to be optimal (353K). The stage II was carried out at duration from 0,5 to 2,0 h. Duration value equal zero means that there were no catalytic stage at all (only thermal stage was carried out). The catalytic stage duration raise from 0,5 to 1,0 h. results in yield increase from 31,5 to 38,5 wt. %, while further duration raise from 1 to 2 h. leads to yield increase by 0,5 wt. % (absolute) only (fig. 2). Thus, in terms of yield, the catalytic stage duration raise over 1 h. is unreasonable.



**Fig. 2.** HR yield dependence on the stage II duration (catalyst –  $\text{AlCl}_3$  ( $C_{\text{cat}} = 0,5$  wt. %),  $T = 353$  K; stage I:  $T = 532$  K, duration – 3 h.)

**Table 3.** HR bromine number and colour dependence on the stage II duration (catalyst –  $\text{AlCl}_3$  ( $C_{\text{cat}} = 0,5$  wt. %),  $T = 353$  K; stage I:  $T = 532$  K, duration – 3 h.)

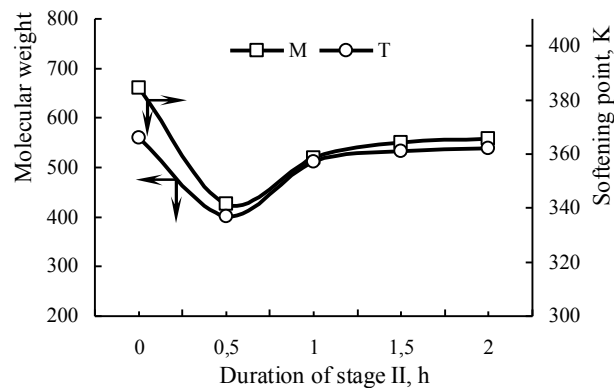
Duration, h	BN, $\text{gBr}_2/100\text{g}$	Colour, $\text{mg I}_2/\text{ml}$
0	52,9	90
0,5	66,6	130
1,0	59,6	160
2,0	54,1	300

As the catalytic cooligomerization duration increases from 0,5 to 2,0 h., molecular weight and softening point naturally increase (fig. 3), because the cooligomer molecules can reach bigger size over more time. At that, duration raise from 0,5 to 1,0 h. has considerable effect, while duration raise by another hour results in very slight increase of these parameters.

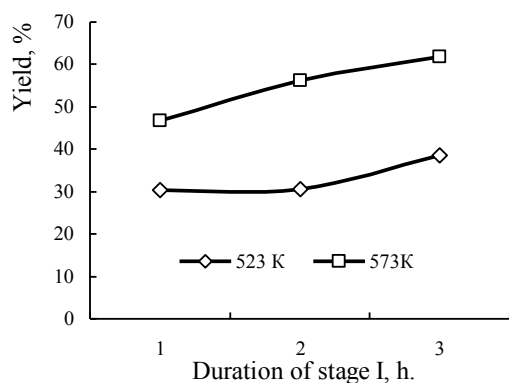
Bromine number of the cooligomer obtained in the process without catalytic stage is 52,9 g  $\text{Br}_2/100$  g, and in two-stage cooligomerization process it increases up to 66,6 (Table 3). This indicates intensive oligomerization of dicyclopentadiene (DCPD) and cyclopentadiene (CPD) formed during the thermal stage. Both substances involve two double bonds in their structure. During cationic oligomerization by one of the double bonds another one remains unreacted that causes unsaturation of the final product. As the catalytic cooligomerization increases, the product unsaturation regularly decreases.

The catalytic stage duration raise results in cooligomer colour deterioration (Table 3). That is why, in terms of HR colour, the catalytic stage duration raise over 1 h. is unreasonable.

When only thermal stage is carried out, the cooligomer yield is 19,8 wt. % only (fig. 3). However, molecular weight and softening point are higher than in the two-stage process (fig. 4). This may be explained as follows. At high temperature (523 K) and short time (1 h.) of thermal cooligomerization part of low-molecular products (dimers and



**Fig. 3.** HR molecular weight and softening point dependence on the stage II duration (catalyst –  $\text{AlCl}_3$  ( $C_{\text{cat}} = 0,5$  wt. %),  $T = 353$  K; stage I:  $T = 532$  K, duration – 3 h.)



**Fig. 4.** HR yield dependence on temperature and duration of stage I (stage II: catalyst –  $\text{AlCl}_3$  ( $C_{\text{cat}} = 0,5$  wt. %),  $T = 353$  K, duration – 1 h.)

trimers of styrene and its homologues) formed by radical mechanism is considerable. These products removed during distillation and do not enter the final product composition. The product obtained in residue contains some amount of long chains build of CPD oligomers formed by cycloaddition mechanism. Short stage of catalytic cooligomerization results in formation of great amount of medium cooligomer molecules, which enter the final product composition, resulting in lower average molecular weight of the final product. The obtained results indicate the optimal duration of the catalytic stage is 1 h.

### 3.4. The thermal stage optimal conditions determination

When investigating the two-stage HR synthesis process with the aim of the thermal stage optimal conditions determination, the catalytic stage was carried out under conditions found to be optimal for it: catalyst –  $\text{AlCl}_3$ ,  $C_{\text{cat}} = 0,5$  wt. %,  $T = 353$  K, duration – 1 h.

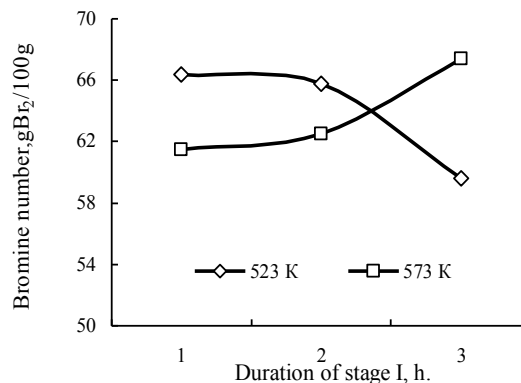
Though optimal temperature of thermal stage is 523 K according to the literature [1], the process was also studied at higher temperature (573K), to find out if temperature increase has positive effect on HR yield and properties and if this allows to reduce the stage I duration.

As is clear in fig.4, the stage I temperature raise by 50 K results in considerable increase of HR yield, and this effect takes place at different process duration (1–3 h).

BN of HR is high and varies in rather narrow range (59,6–66,4 g  $\text{Br}_2/100$  g), as thermal stage duration changes. At 523 K BN decreases as duration increases, while at 573K BN increases on the contrary (fig. 5).

Polymerization of styrene and its homologues does not lead to unsaturated product formation. Only terminal double bonds can appear in macromolecules formed at chain termination by disproportionation in radical polymerization during the thermal stage, and at chain termination in cationic polymerization during the catalytic stage.

DCPD does not polymerize without a catalyst but at the temperatures above 443 K it monomerizes to form two molecules of CPD capable of oligomerization by Diels–Alder reaction. Such oligomerization product also does not



**Fig. 5.** HR bromine number dependence on temperature and duration of stage I (stage II: catalyst –  $\text{AlCl}_3$  ( $C_{\text{cat}} = 0,5$  wt. %),  $T = 353$  K, duration – 1 h.)

contain double bonds in the midsection of the chain, and contains terminal double bonds only (1 or 2 per macromolecule).

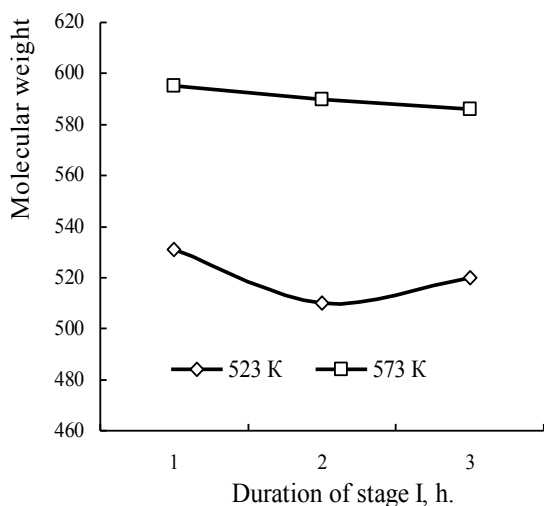
DCPD monomerization results in cooligomerize unsaturation increase, because in this reaction number of double bonds doubles. DCPD and CPD oligomerization during the catalytic stage occurs in resulting formation of the product with residual double bonds. The higher CPD content in cooligomerize of stage I, which is further fed to the stage II, the higher the final product unsaturation is.

The higher the temperature and duration of the thermal stage are, the higher DCPD monomerization degree is. On the other hand, the shorter the first stage duration is, the greater the amount of DCPD and CPD remains unpolymersized, and during the catalytic stage the product with higher BN is formed. Ratio of DCPD monomerization rate and CPD oligomerization rate, which depends on temperature, determines the character of stage I duration effect on the final product unsaturation.

When stage I temperature is 523 K, its duration increase results in decrease of final product BN. In case of higher duration of thermal stage, greater amount of CPD, and fewer amount of DCPD and CPD remains unreacted to be able to polymerize by the scheme fig. 5 resulting in unsaturated structures formation.

At 573 K the factor of raise of the stage I oligomerize unsaturation due to increase of monomerization degree, obviously, prevails over the factor of unsaturation decrease due to CPD.

As the stage I duration increases, molecular weight changes in the range close to its determination error. Molecular weight of the product obtained at the thermal stage temperature equal to 573 K is higher than that of HR obtained at 523 K (fig. 6). In case of one-stage thermal cooligomerization the result would be opposite, because temperature increase leads to chain termination rate increase, resulting in low molecular weight of the HR. The lower the molecular weight of the product formed in thermal cooligomerization is, the greater the number of double bonds



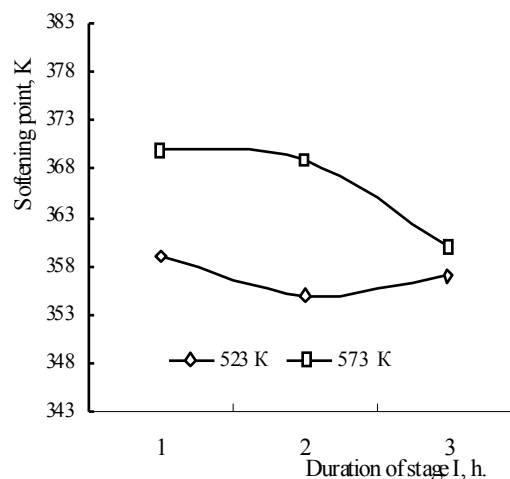
**Fig. 6.** HR molecular weight dependence on temperature and duration of stage I (stage II: catalyst –  $\text{AlCl}_3$  ( $C_{\text{cat.}} = 0,5$  wt. %),  $T = 353$  K, duration – 1 h.)

per mass unit of the cooligomerizate of stage I is. In two-stage process the low-molecular products with terminal unsaturation, formed in stage I, participate in cationic polymerization more easily due to their higher mobility. And, as is known [1], cationic polymerization allows to obtain the product with higher molecular weight. Increase of HR molecular weight, as the thermal stage decreases, also confirms the above considerations.

Softening point is higher at higher temperature of thermal stage and decreases, as its duration increases (fig. 7). This conforms well to the data obtained for molecular weight.

As stage I duration increases, HR colour decreases both at 523 K and 573 K (fig. 8). As is known, cooligomerization of styrene and its homologues results in product with light colour. The substance, which deteriorates HR colour is DCPD [3]. When DCPD (actually CPD) oligomerizes by Diels–Alder reaction (in thermal cooligomerization), the cooligomer formed is much lighter, than that produced by catalytic cooligomerization. DCPD oligomerization with Friedel–Crafts catalysts, occurring by cationic mechanism, results in products with very dark colour. It is for that, in industry, when the feedstock with high DCPD content is used, HR are usually produced by thermal method [1, 2]. If HR synthesis is carried out by catalytic method, the raw material is often previously purified from DCPD, that is rather complicated [1]. Thus, one of the ideas, underlying suggested thermal-catalytic HR production method, may be stated as follows: make as much DCPD as possible to polymerize by cycloaddition mechanism during thermal stage, for it not to deteriorate the product colour during cationic cooligomerization on the catalytic stage.

When the stage I duration increases, amount of unreacted DCPD and CPD, fed to the catalytic stage, decreases. As a result, final product colour is reduced (fig. 8). At higher temperature of thermal stage more coloured HR are



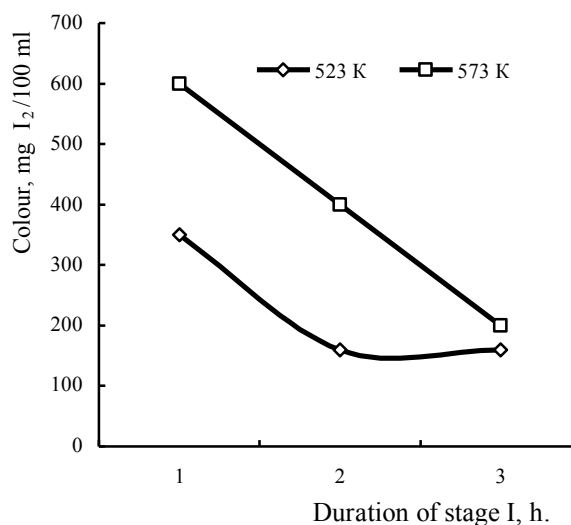
**Fig. 7.** HR softening point dependence on temperature and duration of stage I (stage II: catalyst –  $\text{AlCl}_3$  ( $C_{\text{cat.}} = 0,5$  wt. %),  $T = 353$  K, duration – 1 h.)

obtained. This is, probably, related to the rise of amount of low-molecular cooligomers with terminal unsaturation, capable of participation in cationic cooligomerization.

Thus, in terms of colour, the optimal conditions of thermal stage are  $T = 523$  K and duration – 3 h. Under these conditions HR colour is 130 mg  $\text{I}_2/100$  ml. However, in terms of yield and softening point, the optimal conditions of stage I are  $T = 573$  K and duration 2 h. The colour, however, is 400 mg  $\text{I}_2/100$  ml.

### 3.5. Catalyst deactivation

All the researches described above were carried out without isolation of the catalyst from the cooligomerizate. Presence of the catalyst in cooligomerizate on distillation stage, which is carried out at temperatures up to 463 K, has negative effect on the product colour. Conventional technology of HR production from  $\text{C}_9$  fraction by catalytic



**Fig. 8.** HR colour dependence on temperature and duration of stage I (stage II: catalyst –  $\text{AlCl}_3$  ( $C_{\text{cat.}} = 0,5$  wt. %),  $T = 353$  K, duration – 1 h.)

Table 4. Yield and properties of HR, synthesized from C<sub>9</sub> fraction by thermal-catalytic method without catalyst deactivation and with deactivation of the catalyst by propylene oxide

Stage	HR production conditions				HR yield, %	HR properties			
	Catalyst	C <sub>cat.</sub> %	T, K	Duration, h		BN, gBr <sub>2</sub> /100g	M	SP, K	Colour, mg I <sub>2</sub> /100ml
I	–	–	573	2	56,2	62,5	600	369	400
II	AlCl <sub>3</sub>	0,5	353	1					
I	–	–	573	2	64,4	61,0	550	357	130
II	AlCl <sub>3</sub>	0,5	353	1					
III	PO	5/1mol.	353	0,5					

method stipulates the catalyst decomposition with water, neutralization by alkali or soda solution, followed by washing and separation of the organic phase, which is then undergone stripping [7–9]. However, such method makes technology too complicated, due to the additional stages of washing, neutralization and separation, requiring additional equipment. In addition, this approach results in formation of great amount of waste water. In last years a new approach to catalyst deactivation, consisting in reaction of the latter with epoxy compounds, has been suggested [7–9]. The catalyst is, thus, deactivated, and deactivation reaction products are well compatible with HR, do not deteriorate its colour and are not to be isolated from the product. Propylene oxide (PO) was determined to be the optimal deactivating agent [7–9]. Deactivation was carried out at the second stage temperature (353 K) for 0,5 h. at molar ratio PO/AlCl<sub>3</sub> = 5/1 [4, 5].

The effect of the catalyst deactivation by propylene oxide on yield and properties of HR, produced by two-stage thermal-catalytic method under conditions, found to be optimal in terms of yield and softening point, is represented in Table 4.

As is clear from the Table 4, the catalyst deactivation al-

lows to reduce the product colour from 400 to 130 mg I<sub>2</sub>/100 ml. Bromine number remains almost constant, and molecular weight and softening point slightly decrease. In addition to considerable reduction of colour, deactivation results in increase of HR yield. The HR yield value in case of deactivation indicates, that almost all the PO enters the final product composition. When reacting with the catalyst, PO forms high-molecular compounds, that remain in HR composition after stripping. Excessive PO unreacted with the catalyst, probably, joins to the cooligomer double bonds with epoxy ring opening (O-alkylation mechanism) and, thus, enters the final product composition too.

### 3.6. Comparison of the two-stage thermal-catalytic method with one-stage thermal and catalytic methods

The results of two-stage cooligomerization of C<sub>9</sub> fraction at the optimal conditions, defined above (stage I: 573 K, 2 h.; stage II: 0,5 wt. % AlCl<sub>3</sub>, 353 K, 1 h.) without deactivation (3) and with deactivation of the catalyst by propylene oxide (4); the results of one-stage thermal (1) and catalytic (6) cooligomerization at optimal conditions for each process (523 K, 6 h, for thermal one [1], and 2,5 wt. % AlCl<sub>3</sub>, 373 K, 3h. for catalytic one [6]); as well as the results of one-stage thermal (2) and catalytic (5) cooligomerization

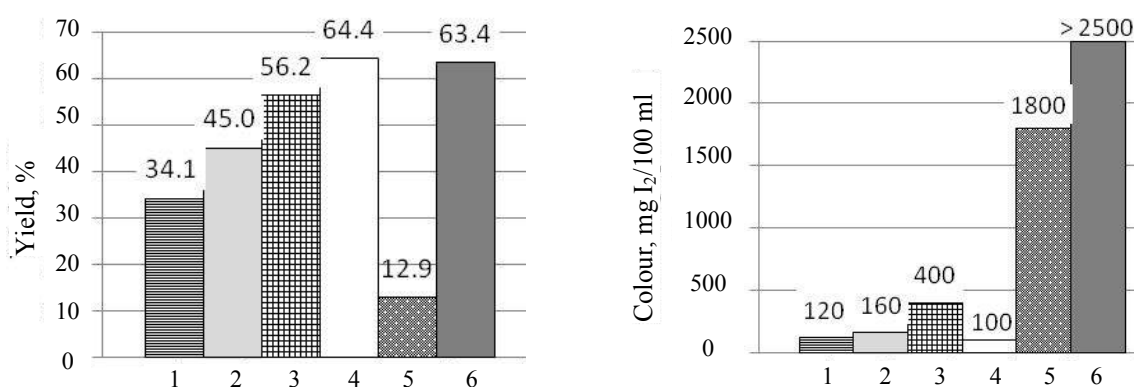
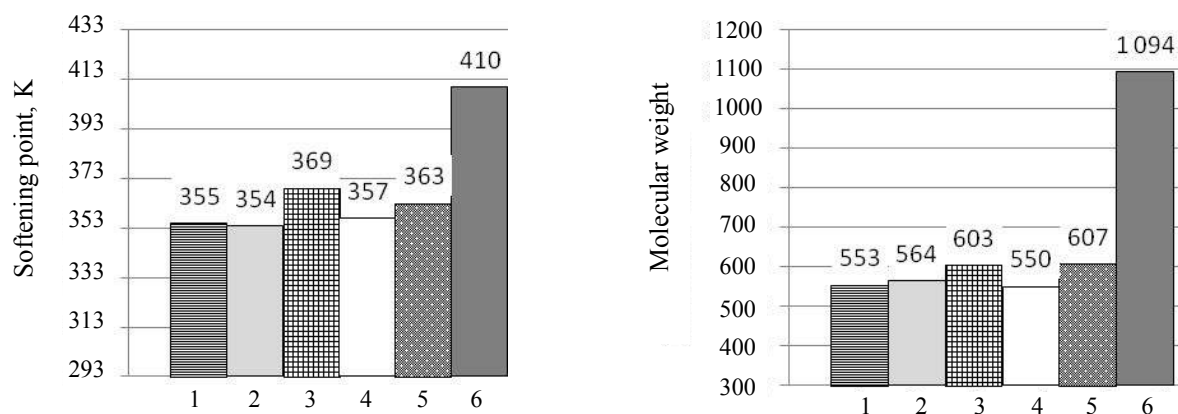


Fig. 9–10. HR yield and colour depending on production method

- 1 – thermal cooligomerization under optimal conditions: T = 523K, duration = 6 h.,
- 2 – thermal cooligomerization under conditions of stage I of the two-stage process: T = 573K, duration = 2 h.,
- 3 – two-stage cooligomerization without catalyst deactivation,
- 4 – two-stage cooligomerization with catalyst deactivation by propylene oxide,
- 5 – catalytic cooligomerization under conditions of stage II of the two-stage process: AlCl<sub>3</sub> (C<sub>cat.</sub> = 0.5 wt. %), T = 353K, duration = 1h.,
- 6 – catalytic cooligomerization under optimal conditions: AlCl<sub>3</sub> (C<sub>cat.</sub> = 2.5 wt. %), T = 373K, duration = 3 h.





**Fig. 11 – 12.** HR softening point and average molecular weight depending on production method

- 1 – thermal cooligomerization under optimal conditions:  $T = 523$  K, duration = 6 h.,
- 2 – thermal cooligomerization under conditions of stage I of the two-stage process:  $T = 573$  K, duration – 2 h.,
- 3 – two-stage cooligomerization without catalyst deactivation,
- 4 – two-stage cooligomerization with catalyst deactivation by propylene oxide,
- 5 – catalytic cooligomerization under conditions of stage II of the two-stage process:  $\text{AlCl}_3$  ( $C_{\text{cat}} = 0,5$  wt. %),  $T = 353$  K, duration = 1h.,
- 6 – catalytic cooligomerization under optimal conditions :  $\text{AlCl}_3$  ( $C_{\text{cat}} = 2,5$  wt. %),  $T = 373$  K, duration = 3 h.

at optimal conditions of first (573 K, 2 h.) and second (0,5 wt. %  $\text{AlCl}_3$ , 353 K, 1 h.) stages of the two-stage process, respectively, are represented in fig. 13–17.

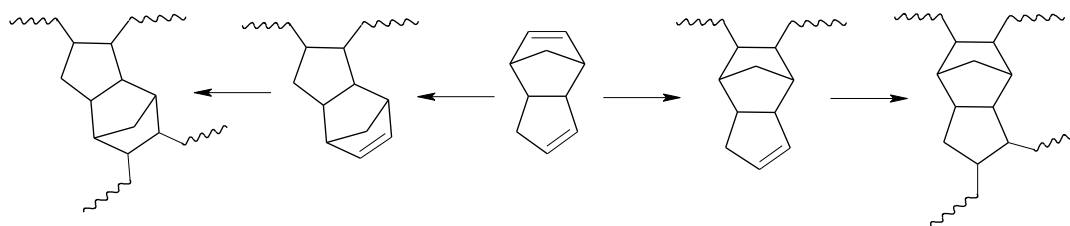
As is clear in fig. 9, use of two-stage technology (3) allows to increase the product yield compared to the one-stage thermal cooligomerization (1) at two times less overall duration of the process (3 h. vs. 6 h.). Catalytic stage allows to achieve total conversion of the monomers, that is impossible in thermal cooligomerization. Colour of the HR, obtained by two-stage method (fig. 14 (3)), is far better, than in case of catalytic cooligomerization (fig. 14 (6)) at almost the same yield (fig. 13). The results of catalytic cooligomerization, carried out at the second stage conditions (5), indicates that essential reduction of colour cannot be achieved just changing the catalytic process conditions (by reducing catalyst concentration and process duration) (fig. 14 (5)). Only combination of two technologies allows achieving desirable effect. In case of the catalyst deactivation by propylene oxide (4) colour of two-stage cooligomerization product is even better, than in case of thermal cooligomerization (1).

Average molecular weight and softening point of HR, obtained by the two-stage process (3–4), are almost the same, as in thermal cooligomerization (1), but lower, than in catalytic cooligomerization (fig. 11–12 (6)).

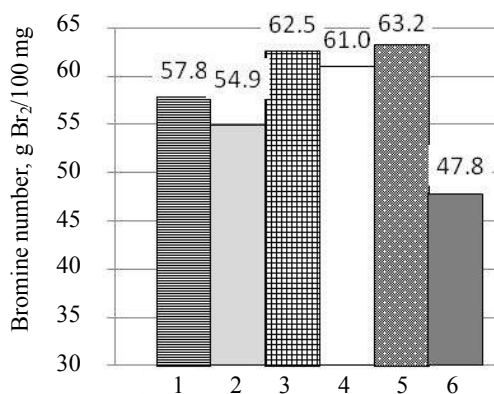
During catalytic cooligomerization DCPD reacts only by the scheme given in fig. 5 (1). High concentration (2,5 wt. %) of the catalyst in catalytic cooligomerization (6) facilitates DCPD cooligomerization by both double bonds, resulting in branched and cross-linked structures formation (fig. 13).

At low concentration of the catalyst (5) such processes are very unlikely to occur, and molecular weight and softening point of the cooligomer, that is why, are lower (fig. 11–12 (5)).

Bromine number of HR produced by different methods are rather close, but we can state, that it is higher for cooligomers produced by the two-stage method (3, 4) compared to BN of cooligomers produced by thermal method (1, 2). This is related to the differences in DCPD oligomerization mechanism in case of thermal (fig. 9) and catalytic method (fig. 5 (1)), which have been described above. In the catalytic cooligomerization more unsaturated product should be formed (fig. 5 (1)). But this is observed for the process with low catalyst concentration only (fig. 18 (5)). And in optimal conditions of the catalytic cooligomerization (6) bromine number is, on the contrary, lower. This fact confirms the supposition about DCPD cooligomerization by both double bonds (fig. 13). Bromine number of the cooligomer, obtained by the two-stage method with catalyst deactivation



**Fig. 13.** Branched and cross-linked structures formation at DCPD cooligomerization by both double bonds



**Fig. 14.** HR bromine number depending on production method

(4), is lower, than in case of the process without deactivation (3). This indicates, that propylene oxide reacts not only with aluminium chloride, but with double bonds of the cooligomer as well, and enters the final product composition.

#### 4. Conclusion

The suggested two-stage technology of HR production from C<sub>9</sub> fraction, where first stage is thermal and the second one is catalytic cooligomerization, allows to obtain product with high yield and good properties. This technology allows to achieve higher yield compared to the thermal method and to lower the overall process duration. Compared to the catalytic method, the two-stage technology allows to get cooligomeric product with much lighter colour at almost the same yield. It also enables to five times decrease specific catalyst consumption at the same overall process duration.

The catalyst deactivation by propylene oxide is favourable, as it results in colour improvement and yield increase.

The optimal conditions of suggested method are as follows:

Stage I: T = 573 K, duration – 2 h.; Stage II: catalyst – AlCl<sub>3</sub>, C<sub>cat.</sub> = 0,5 wt. %, T = 353 K, duration – 1 h.; the catalyst deactivation by propylene oxide at molar ratio AlCl<sub>3</sub>/PO = 1/5, T = 353 K, duration – 0,5 h.

Under these conditions HR yield is 64,4 wt. %, its colour – 100 mg I<sub>2</sub>/100 ml, average molecular weight – 550, softening point – 357 K and bromine number – 61,0 g Br<sub>2</sub>/100 g. These characteristics completely satisfy the requirements of the standard TU U 6-05743160.020-99 for hydrocarbon resins for paint-and-varnish industry.

1. Dumskiy Y., No B., Butov G.: *Khimiya i Tekhnologiya Neftepolymernykh Smol.* Khimiya, Moscow, 1999.
2. Mildenberg R., Zander M., Collin G., *Hydrocarbon Resins.* VCH Verlagsgesellschaft mbH – A Wileycompany, Weinheim, 1997.
3. Gnativ Z., Nykulyshyn I., Pikh Z., Voronchak T., Rypka A., *Chemistry & Chemical Technology*, 2014, **2**, 165.
4. Odobashyan G. and Shvets V., *Laboratornyy Praktikum po Khimii, Tekhnologii Organicheskogo i Neftekhimicheskogo Sintez.* Moscow, Khimiya, 1992.
5. Rudin A. and Choi P., *The Elements of Polymer Science & Engineering* (3<sup>rd</sup> Edition), Academic Press. Elsevier, New York, 2013.
6. Nykulyshyn I.Ye., *Dys... kand. tekhn. nauk*, Lviv, 1995.
7. Azanov R.Z. *Dys... kand. khim. nauk*, Kazan, 2003.
8. Manankova A.A., Bonaletov V.H., Belousova A.C., Lapkov A.A., *Polsunovskiy vestnik* (4-1), 2010, 271.
9. Fiterer H.P. *Dys...kand. khim. nauk.* Tomsk, 2006.
10. Berents A.D., Vol-Epshtein A.B., Mukhina T.M., Averkh G.L., *Processing of liquid products of pyrolysis*, Moscow, Khimiya, 1987.

Received to the editors 24.10.2014.

## Получение коолигомеров из фракции C<sub>9</sub> двухстадийным термически-каталитическим способом

*З.Я. Гнатив, И.Е. Никулишин, З.Г. Пих, Т.О. Ворончак, Г.М. Рыпка*

*Национальный университет "Львовская политехника",  
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12, тел.: 863-80-64*

Исследован процесс получения коолигомеров из фракции C<sub>9</sub> жидких продуктов пиролиза дизельного топлива двухстадийным термически-каталитическим способом. Установлено влияние продолжительности и температуры коолигомеризации, природы и концентрации катализатора на выход и физико-химические свойства коолигомеров. Установлены оптимальные условия коолигомеризации, позволяющие получать продукт с выходом 64,4 % масс., который соответствует ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нефтеполимерную для лакокрасочной промышленности.

## Отримання коолігомерів із фракції C<sub>9</sub> двостадійним термічно-каталітичним способом

*З.Я. Гнатів, І.Є. Никулишин, З.Г. Пих, Т.О. Ворончак, Г.М. Рипка*

*Національний університет "Львівська політехніка",  
Україна, 79013 Львів, ул. С. Бандери, 12, тел: 863-80-64*

Досліджено процес отримання коолігомерів із фракції C<sub>9</sub> рідких продуктів піролізу дизельного палива двостадійним термічно-каталітичним способом. Встановлено вплив тривалості та температури коолігомеризації, природи та концентрації катализатора на вихід і фізико-хімічні властивості коолігомерів. Встановлено оптимальні умови коолігомеризації, які дозволяють отримувати продукт із виходом 64,4 % мас., який відповідає ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну для лакофарбової промисловості.

## Cyclohexane oxidation in the presence of alcohol containing catalytic systems

*O. Suprun, V. Reutskiy, O. Ivashchuk, S. Mudriy*

*National University "Lviv Polytechnic",  
12, S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine,  
Tel.: (093) 639-81-87, E-mail: terick-zol@rambler.ru*

Work is devoted to study of the effect of two- and three-component catalytic systems of cobalt naphthenate at liquid-phase homogeneous catalytic oxidation of cyclohexane. The dependences of the process speed and quality of products accumulation from the composition of the catalytic system were determined. Article also contains comparison of impact on process depending on different structure of catalyst.

### Introduction

Processes of catalytic hydrocarbons oxidation are widely used in industry of organic synthesis. One of such processes is homogeneous catalytic oxidation of cyclohexane (CH) to cyclohexanone (CHN) and cyclohexanol (CHL), which is conducted in presence of metals of variable valency (MVV). Organic modifiers of different nature are used for improving of process indexes (conversion and selectivity) [1] and their effect appears after accumulation of oxidation products in the reaction mixture.

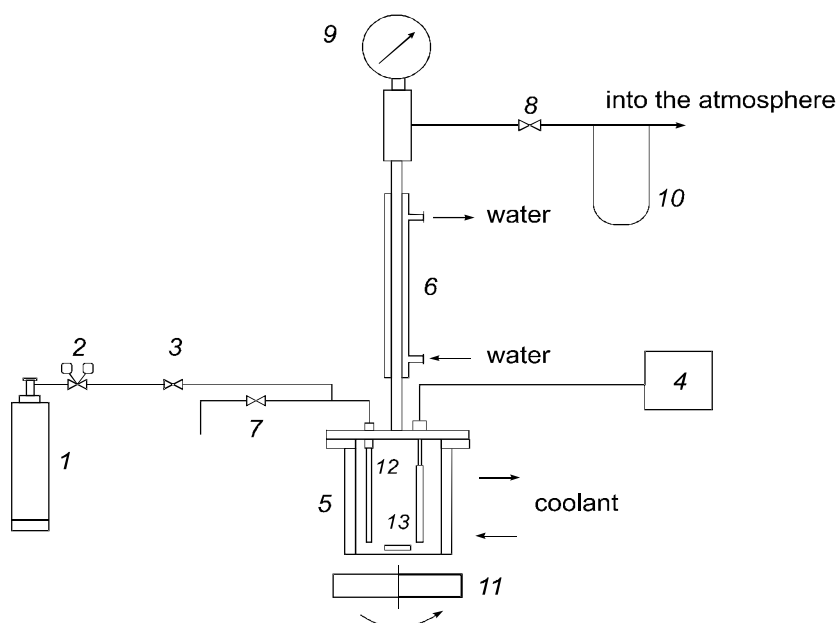
Previous studies have shown that the addition of alcohols to industrial cobalt naphthenate catalyst (NC) has positive effect on the oxidation of CH. Quantitative measurements of this effect depends on the structure of alcohol (chain length and the number of OH-groups) [2]. It was found that from a technological point of view, the best results are observed with monoatomic alcohols [2]. With this in mind, organic modifiers of different nature combined

with pre-created binary catalytic system NC + ethanol (ET) has become the object of research. Influence of three-component catalytic systems consisting from [NC+ET] and organic additives – polyethylene glycol (PEG with  $M \sim 400$ ), glycine (GL) and aminesulfonic acid (AS) at catalytic CH oxidation were analyzed.

### Experimental part

Investigation of the influence of catalytic systems for homogeneous catalytic oxidation of CH was carried out in a reactor of bubbling type (Fig. 1) under temperature  $T = 413$  K and pressure  $P = 10$  atm. Technical oxygen was used as oxidant. The concentration of the catalytic system was chosen with reference to previous studies where was found optimum catalyst content –  $5 \times 10^{-4}$  mol/l [3].

Samples were taken in containers with previously amended isopropyl alcohol, for homogenization of samples and dissolution of adipic acid, which is formed in large numbers with increase of cyclohexane conversion degree.



**Figure 1.** Autoclave plant for cyclohexane oxidation: 1 – oxygen cylinder, 2 – reducer, 3, 7, 8 – valves, 4 – control equipment, 5 – reactor for cyclohexane oxidation, 6 – shell-and-tube heat exchanger, 9 – pressure gauge, 10 – differential pressure gauge for the oxygen cost measuring, 11 – magnetic mixer, 12 – capillary for oxygen, 13 – thermocouple.

Table 1. Indicators of cyclohexane oxidation at conversion value  $X = 2\%$ ,  $X = 4\%$ ,  $T = 413\text{ K}$ ,  $P = 1,0\text{ MPa}$ ,  $C_{\text{NC}} = 5,0 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$ 

Catalyst	S(HPCH*), %	S(A), %	S(ES), %	S(CHL), %	S(CHN), %	[CHL/CHN]	W, mol/l·s
Conversion $X \sim 2\%$							
NC	22,11	15,84	0,00	36,70	25,35	1,45	$1,11 \cdot 10^{-4}$
[NC+ET]	23,77	19,02	0,00	36,43	20,78	1,75	$1,12 \cdot 10^{-4}$
Conversion $X \sim 4\%$							
NC	10,32	22,01	5,90	37,26	24,52	1,52	$2,11 \cdot 10^{-4}$
[NC+ET]	10,82	21,85	0,00	42,42	24,90	1,70	$5,89 \cdot 10^{-4}$

\*: W – speed of CH consumption mol/(l·s)

Concentration of following substances in oxydate: hydroperoxide of cyclohexyle (HPCH), dicarboxylic acids (A) (in terms of adipic acid) and esters (ES) (on dicyclohexyl adypinate was determined by titration method of analysis. The content of cyclohexanol (CHL) and cyclohexanone (CHN) were determined chromatographically.

### Results and analysis

During analysis of the experimental data we were interested primarily in the process indicators under CH conversion ( $X$ ) close to 2 % and 4 %.  $X = 2\%$  was chosen due to the fact that this critical conversion, in which it is possible to observe the practical effect of the catalytic process; value of  $X = 4\%$  is close to the parameters of the industrial process of cyclohexane oxidation. The results of studies on the effect of three-component catalytic systems were compared with the industrial catalyst NC (Table 1).

As can be seen from the data, the use of ethanol as part of a binary catalyst system [NC + ET] leads to an increase in selectivity for CHL (as  $X \sim 4\%$ ), and to increase of ratio value CHL / CHN at both stages of oxidation. The binary catalyst system significantly increases the rate of CH consumption in the second stage of the process. Also the presence of [NC + ET] excludes esters from cyclohexane oxidation products and reduces the acid content in oxydate.

Effects of ethanol usage in the ternary catalytic systems depend on the properties of organic additives (Table 2).

The use of ethanol as part of three-component systems is significantly different from the effect on individual CN, – selectivity for acids increases, selectivity for esters and alcohols decreases, the rate of oxidation decreases as well. More quantitative effect was obtained during usage of etha-

nol in the catalytic system containing glycine.

### Discussion

Obtained data showed that the use of alcohol (for example ethanol) as additive to the homogeneous catalysts leads to changes in both – their activity and selectivity in their action. Various qualitative effect of ethanol on individual CN and binary catalytic systems suggests that alcohol not only affects the intermediate radicals formed during oxidation, but also takes part in the formation of the actual catalytic complexes.

Previous studies have shown that the effect of organic modifiers is connected primarily to their participation in the creation of catalytic complexes [4]. This correlates with the literature data and the ability to create complexes with metals [5]. For glycine example, the structure of the catalytic complex might look like this (Figure 2, 3).

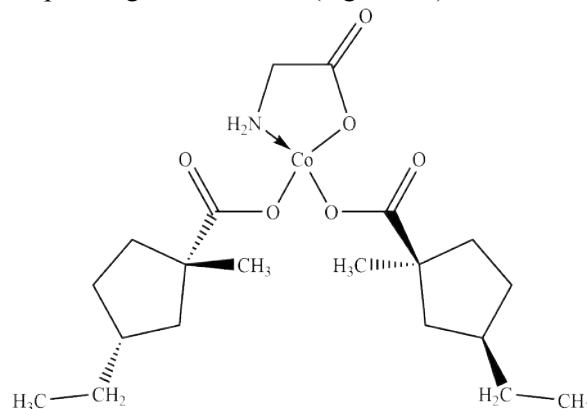
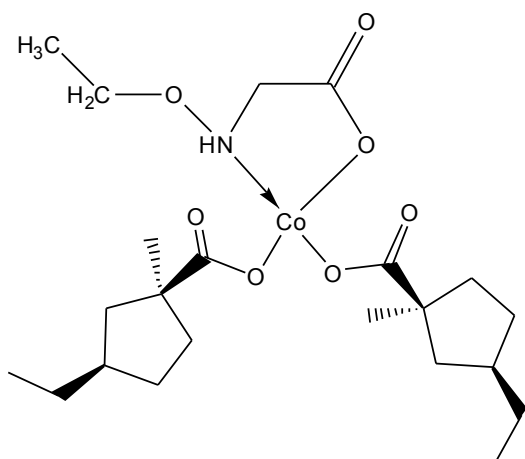


Figure 2. Predicted intermediate complex NC + GL

Table 2. Indicators of cyclohexane oxidation in presence of binary and ternary catalytic systems at conversion value  $X = 2\%$ ,  $X = 4\%$  ( $T = 413\text{ K}$ ,  $P = 1,0\text{ MPa}$ ,  $C_{\text{NC}} = 5,0 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$ )

Catalyst	S(HPCH*), %	S(A), %	S(ES), %	S(CHL), %	S(CHN), %	[CHL/CHN]	W, mol/(l·s)
Conversion $X \sim 4\%$							
NC + AS	9,94	6,21	7,45	48,88	27,52	1,78	$3,03 \cdot 10^{-4}$
[NC+ET]+AS	9,03	22,47	6,02	34,43	28,05	1,23	$2,09 \cdot 10^{-4}$
NC + GL	11,11	4,17	16,67	46,17	21,89	2,11	$5,42 \cdot 10^{-4}$
[NC+ET]+GL	11,57	24,54	6,94	32,22	24,72	1,30	$3,04 \cdot 10^{-4}$



**Figure 3.** Predicted intermediate complex [NC + ET + GL]

Effectiveness of homogeneous catalysts is related to the properties of the metal cation. Glycine and ethanol coming into the catalytic complexes alter the electron density at the metal cations, which affects both the activity and the stability of the intermediate catalytic complexes.

#### Conclusion

Studies have found different qualitative and quantitative impact of ethanol additives on individual cobalt naphthenate and binary catalytic systems, due to the different structure and thus the catalytic activity of intermediate complexes.

1. Іващук О.С., *Інтенсифікація каталітичного окиснення циклогексану*, Вісник НУ „Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування, 726, 2012, 172–176.

2. Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О., *Каталітичне окиснення циклогексану в присутності спиртів різної природи*, Східноєвропейський журнал передових технологій, Харків, 3/6 (69), 2014, 27–31.

3. Іващук О.С., Мудрий С.О., Мельник І.Р., Реутський В.В., *Окиснення циклогексану в присутності розчинів бінарних каталітичних систем*, Вопросы химии и химической технологии, Днепропетровск, 2008, (1), 63–66.

4. Mudryy S., Reutsky V., Ivashchuk O., Suprun O., *Effect of nitrogen- and oxygen-containing additives on the efficiency of the catalytic oxidation of cyclohexane*, Proceedings of the 3-rd International Conference of Young Scientists, “Chemistry and chemical technology” CCT-2013, November 21–23, 2013, Lviv, Ukraine, P. 20.

5. Помогайло Л.Д., Уфлянд И.Е., *Макромолекулярные металлохелаты*, Москва, Химия, 1991.

*Received to the editors 23.09.2014.*

## **Окиснення циклогексану в присутності спиртовмісних каталітичних систем**

*О.О. Супрун, В.В. Реутський, О.С. Иващук, С.О. Мудрий*

*Національний університет "Львівська політехніка",  
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12,  
Тел.: (093) 639-81-87, E-mail: terick-zol@rambler.ru*

Розглянуто вплив двох- та трьохкомпонентних каталітичних систем на основі нафтенату кобальту на рідиннофазне гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану. Встановлено залежності швидкості та якості накопичення продуктів від складу каталітичної системи та виконано порівняння впливу каталізаторів різної структури.

## **Окисление циклогексана в присутствии спиртсодержащих каталитических систем**

*А.А. Супрун, В.В. Реутский, О.С. Иващук, С.О. Мудрый*

*Национальный университет "Львовская политехника",  
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12,  
Тел.: (093) 639-81-87, E-mail: terick-zol@rambler.ru*

Рассмотрено влияние двух- и трехкомпонентных каталитических систем на основе нафтената кобальта на жидкофазное гомогенно-каталитическое окисление циклогексана. Установлены закономерности скорости и качества накопления продуктов от состава каталитической системы, а также выполнено сравнение влияния катализаторов разной структуры.

## Переацеталізація 1,1-діетоксіетану *n*-бутанолом на кислотних катализаторах

С.І. Левицька, О.І. Іншина, В.В. Брей

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

Досліджено процес переацеталізації діетилацетальового альдегіду *n*-бутиловим спиртом на НУ-фожазиті, кислотному  $ZrO_2-SiO_2$ -оксиді та сульфокатіоніті КУ-2.8 у проточному реакторі. Показано, що КУ-2.8 є ефективним катализатором цього процесу: забезпечує 90%-ну конверсію 1,1-діетоксіетану при 50 °С з утворенням 1-етоксі-1-бутоксіетану та 1,1-дибутоксіетану.

Розробка процесів синтезу екологічно чистих добавок до автомобільного пального з відновлюваних природних ресурсів є одним із пріоритетних напрямів нафтохімічної промисловості. В ролі таких добавок застосовують на увагу ацеталі, їх можна використовувати як для підвищення октанового числа бензину, так і поліпшення властивостей дизельного пального [1–7]. Крім того, ацеталі застосовуються як розчинники, емульгатори, флотореагенти, пластифікатори різних смол і полімерів [8].

Діетилацеталь оцтового альдегіду (1,1-діетоксіетан) синтезують з оцтового альдегіду та етанолу із застосуванням кислотних катализаторів [9]. Це рідина з досить різким запахом ( $T_{\text{кип}} = 104$  °С), що обмежує її застосування як розчинника. Дибутілацеталь оцтового альдегіду ( $T_{\text{кип}} = 185-187$ °С) рекомендують як безпечний розчинник для різних органічних речовин [10]. Оскільки ця речовина не розчиняється у воді, її можна ефективно використовувати як добавку до дизпалив або бензинів.

Дибутілацеталь, як правило, одержують в результаті взаємодії ацетальдегіду з надлишком бутанолу, вихід цільового продукту при цьому досягає 80 % [10]. Іншим способом його синтезу може бути процес переацеталізації 1,1-діетоксіетану, оскільки відомо, що під час взаємодії ацеталів зі спиртами за певних умов відбувається обмін спиртовими радикалами [8]. В цій роботі представлено результати переацеталізації 1,1-діетоксіетану *n*-бутанолом на кислотних катализаторах.

### Матеріали і методи дослідження

Реагентами слугували 1,1-діетоксіетан (99 %, Китай) та *n*-бутанол (х.ч.). Роль катализаторів відігравали тверді кислоти: іонообмінна сульфосмола КУ-2.8 (Черкаське ПАТ “Азот”), змішаний оксид  $ZrO_2-SiO_2$ , синтезований за методикою [11], та НУ-фожазит (Si : Al = 2,6, “Реахім”, Росія).

Реакцію проводили в проточному скляному реакторі з шаром катализатора об'ємом 1,5 см<sup>3</sup> за температур 30–110 °С. Розчин 1,1-діетоксіетану в *n*-бутанолі (мольне співвідношення бутанол : ацеталь = 2–6) подавали в реактор за допомогою шприцевого дозатора (Orion M361) через скляний капіляр з об'ємною швидкістю 1–20 год<sup>-1</sup>.

Продукти реакції розділяли методом фракційної перегонки, що дало змогу виділяти цільові продукти практично без домішок вихідних речовин і етанолу. Відіграну суміш 1,1-діетоксіетану з *n*-бутанолом після відповідного коригування концентрації використовували повторно.

Продукти реакції аналізували методами газової хроматографії (Chrom-5 з 50-метровою капілярною колонкою) та <sup>13</sup>С ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400).

### Результати дослідження та їх обговорення

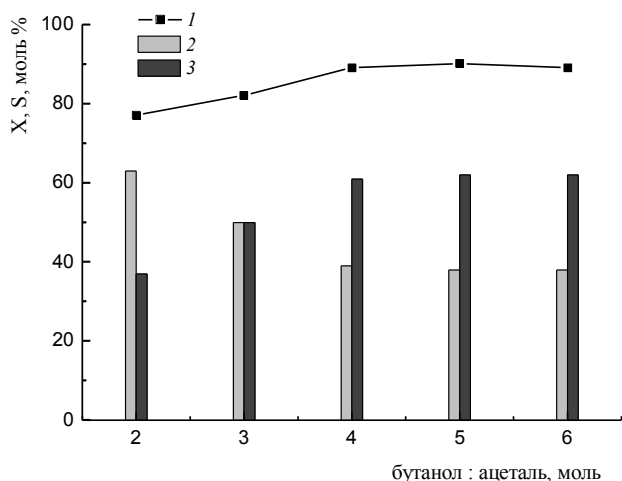
Текстурні й кислотні параметри протестованих катализаторів і результати дослідження їх каталітичної активності в реакції переацеталізації діетилацетальового альдегіду *n*-бутанолом наведено в таблиці.

Згідно з представленими у таблиці даними, катіоніт

**Параметри катализаторів, конверсія 1,1-діетоксіетану і селективність утворення продуктів ( $C_4H_9OH : C_6H_{14}O_2 = 4$ , 50 °С,  $V = 14$  год<sup>-1</sup>)**

Катализатор	$S_{\text{плп}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$\Gamma_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$H_0$	[ВН], ммоль/г	Конверсія, %	Селективність, моль %	
							етилбутилацеталь	дибутилацеталь
КУ-2.8	15	–	2,8	–5,6	4,1	82	45	55
$ZrO_2-SiO_2$	390	1,2	0,24	–11,5	1,7	84	43	57
НУ-фожазит	600	0,7	0,3	–5,6	0,8	62	58	42



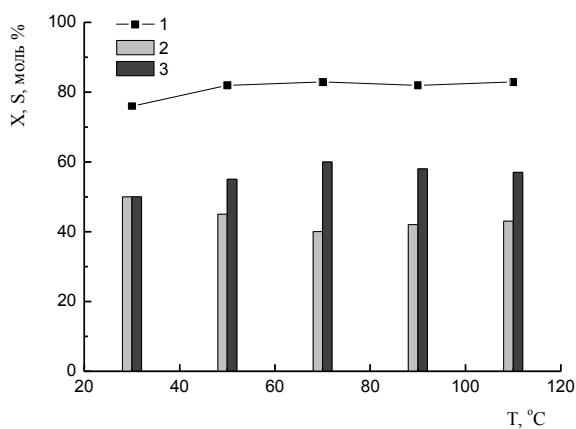


**Рис. 1.** Конверсія 1,1-діетоксіетану (1), селективність утворення 1-етоксі-1-бутоксіетану (2) та 1,1-дibuтоксіетану (3) за різних співвідношень *n*-бутанол : 1,1-діетоксіетан (50 °С,  $V = 1 \text{ год}^{-1}$ )

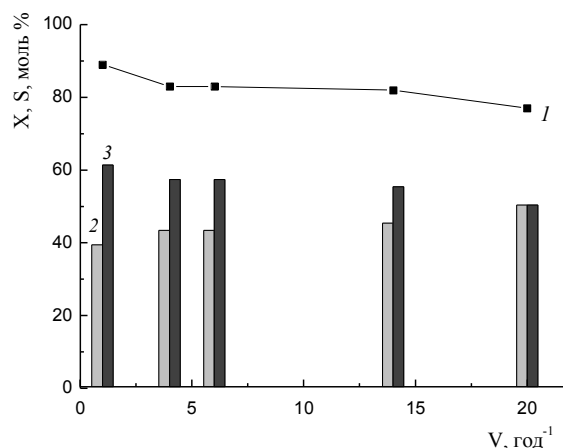
KY-2.8 і змішаний оксид  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  за однакових експериментальних умов проявили вищу ефективність у процесі переетерифікації ацеталю, ніж НУ-фожазит. Конверсія 1,1-діетоксіетану досягає 82–84 %, при цьому співвідношення етилбутилацеталю й дибутилацеталю оцтового альдегіду, одержаних на KY-2.8 і  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ , становить 0,8 : 1. Слід зазначити, що за цих умов на катализаторі  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ , на відміну від KY-2.8, утворюються забарвлені побічні продукти реакції. Тому для детальніших досліджень згаданого процесу було обрано катіоніт KY-2.8.

Вплив мольного співвідношення *n*-бутанол : 1,1-діетоксіетан на конверсію ацеталю та селективність перегворення ілюструє рис. 1.

При збільшенні вмісту *n*-бутанолу з 2 до 4 моль на моль діетилацеталю конверсія зростає із 77 до 89 %, а



**Рис. 2.** Конверсія 1,1-діетоксіетану (1), селективність утворення 1-етоксі-1-бутоксіетану (2) та 1,1-дibuтоксіетану (3) за різних температур реакції ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2 = 4$ ,  $V = 14 \text{ год}^{-1}$ )



**Рис. 3.** Конверсія діетилацеталю оцтового альдегіду (1), селективність утворення 1-етоксі-1-бутоксіетану (2) та 1,1-дibuтоксіетану (3) за різних об'ємних швидкостей подачі вихідного розчину ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2 = 4$ , 50 °С)

селективність за 1,1-дibuтоксіетаном – із 37 до 61 %. Подальше збільшення вмісту *n*-бутанолу недоцільне, оскільки воно практично не впливає на конверсію та співвідношення продуктів (рис. 1).

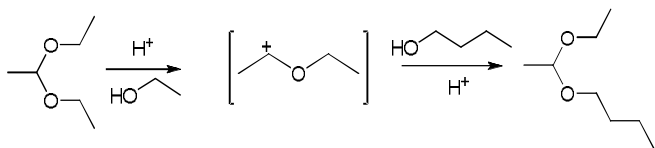
Згідно з результатами експериментів, підвищення температури реакції від 50 до 110 °С на вихід продуктів реакції впливає незначно (рис. 2). Це узгоджується з літературними даними [8], за якими константи рівноваги обох стадій реакції переацеталізації діетилацеталю аліфатичним спиртом, зокрема метанолом, практично не залежать від температури. Обидві стадії мають перший порядок за ацеталем і близькі енергії активації [8].

Результати дослідження впливу об'ємної швидкості подачі реагентів на вихід цільових продуктів наведено на рис. 3.

Згідно з експериментальними даними, за об'ємних швидкостей, менших  $V = 4 \text{ год}^{-1}$ , продукти реакції забарвлюються внаслідок утворення ненасичених побічних сполук. За об'ємної швидкості 4–14  $\text{год}^{-1}$  конверсія досягає 82–83 % при практично незмінній селективності за дибутилацеталем, у міру подальшого збільшення швидкості до 20  $\text{год}^{-1}$  ці показники знижуються (рис. 3). Тому процес доцільно проводити за 14  $\text{год}^{-1}$ , що відповідає навантаженню на катализатор 78 ммоль  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2/\text{г}_{\text{кат}}/\text{год}$ . Після фракційної відгонки надлишку бутанолу і залишку 1,1-діетоксіетану ( $T_{\text{кін}} = 117 \text{ °C}$ ) отримано суміш 1-етоксі-1-бутоксіетану (масова частка 22 %) та 1,1-дibuтоксіетану (масова частка 78 %) з приємним естерним запахом.

Відомо [8], що переацеталізація належить до реакцій, які катализуються протонами. Оскільки спорідненість молекул 1,1-діетоксіетану до протона значно вища (902 кДж/моль), ніж *n*-бутанолу (789 кДж/моль) [12], першу стадію переацеталізації з утворенням про-

міжного карбенієвого іона ацеталю можна подати такою схемою:



Отже, показано, що катіонообмінна смола КУ-2.8 є ефективним катализатором переацеталізації 1,1-діетоксіетану *n*-бутанолом, який забезпечує конверсію ацеталю 90 % за 50 °С. При цьому утворюються 1-етоксі-1-бутоксіетан (40 моль %) та 1,1-дибутоксіетан (60 %) з досить високою продуктивністю – 28 ммоль  $C_8H_{18}O_2$  /  $\Gamma_{кат}$  / год та 42 ммоль  $C_{10}H_{22}O_2$  /  $\Gamma_{кат}$  / год відповідно.

1. Silva V.M.T.M., Pereira C.S.M., Rodrigues A.E. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 12723–12729.
2. Garcia E., Laca M., Perez E. et al., *Energy and Fuels*, 2008, **22** (6), 4274–4280.
3. Silva P.H.R., Goncalves V.L.C., Mota C.J.A., *Biore-source Technology*, 2010, **101**, 6225–6229.

4. Варфоломеев С.Д., Никифоров Г.А., Вольева В.Б. и др., *Пат.* 2365617 RU, Опубл. 27.08.2009.

5. Хуснутдинов И.Ш., Ахметзянов А.М., Гаврилов В.И. и др., *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2009, **52** (11), 119–122.

6. Политанский Ю.В., *Пат.* 2010011156 WO, Опубл. 28.01.2010.

7. Пантелеев Е.В., *Пат.* 2475472 RU, Опубл. 20.02.2013.

8. Яновская Л.Я., Юфит С.С., Кучеров В.Ф., *Химия ацеталей*, Москва, Наука, 1975.

9. Capeletti M.R., Balzano L., de la Puente G. et al., *Appl. Catal. A*: 2000, **198**, L1–L4.

10. Ластовский Р.П., *Методы получения химических реактивов и препаратов*, Москва, Вып. 18, 1969.

11. Прудюс С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 1–5.

12. [www.nist.gov](http://www.nist.gov)

Надійшла до редакції 15.05.2014 р.

## Переацетализация 1,1-диэтоксэтана *n*-бутанолом на кислотных катализаторах

*С.И. Левицкая, О.И. Иньшина, В.В. Брей*

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

Изучен процесс переацетализации диэтилацетала уксусного альдегида *n*-бутиловым спиртом на HY-фожазите, кислотном ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> оксиде и сульфокатионите КУ-2.8 в проточном реакторе. Показано, что КУ-2.8 является эффективным катализатором этого процесса, обеспечивает 90%-ю конверсию 1,1-диэтоксэтана при 50 °С с образованием 1-этокси-1-бутоксиэтана и 1,1-дибутоксиэтана.

## Transacetalization of 1,1-diethoxyethane by *n*-butanol on acidic catalysts

*S.I. Levitska, O.I. Inshina, V.V. Brei*

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

The process of transacetalization for diethyl aldehyde acetal with *n*-butyl alcohol over HY-faujasite, ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> acid oxide and KU-2.8 sulphocationite in flow reactor has been studied. The effect of temperature, *n*-butanol : 1,1-diethoxyethane molar ratio and space velocity on the conversion of acetal and selectivity of desired products have been investigated. It has been shown that KU-2.8 cation exchange resin is effective catalyst for this process providing 90 % conversion of 1,1-diethoxyethane at 50 °C to give 1-ethoxy-1-buthoxyethane and 1,1-dibuthoxyethane.

## Кінетика окиснювальної дегідратації третбутанолу в метакролеїн на промотованому іонами магнію залізо-телур-молібден-оксидному каталізаторі

Є.В. Федевич<sup>1</sup>, В.М. Жизневський<sup>2</sup>, О.Є. Федевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний аграрний університет,  
Україна, 80381 Жовківський р-н, Львівська обл., Дубляни, вул. В. Великого, 1;

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка"  
Україна, 79000 Львів, вул. Степана Бандери, 12; тел.: 258-25-09

Досліджено кінетичні закономірності процесу окиснювальної дегідратації третбутилового спирту на залізо-телур-молібден-оксидному каталізаторі, промотованому іонами магнію з атомним співвідношенням активних компонентів  $Fe : Te : Mo : Mg = 1 : 0,85 : 1 : 0,2$ . Показано, що продукти глибокого окиснення  $CO$  і  $CO_2$  утворюються по паралельному маршруту на активних центрах деструктивної адсорбції ізобутилену. Запропоновано кінетичні рівняння, які задовільно описують процеси утворення цільового продукту – метакролеїну та побічних продуктів –  $CO_2$  і  $CO$ .

Телур-молібден-оксидні каталізатори – одні з найефективніших у реакціях неповного окиснення та окиснювального дегідратування нижчих олефінів до відповідних ненасичених альдегідів та дієнових вуглеводнів [1].

Найефективнішим і стабільним у роботі при окисненні ізобутилену (ІБ) до метакролеїну (МА) виявився залізо-телур-молібден-оксидний каталізатор, який у напівпромислових випробуваннях забезпечував 90%-ну конверсію ІБ, 92%-ну селективність утворення МА та, незважаючи на непередбачені перегрівання до 550–600 °С, зберігав каталітичну стабільність протягом 600 год [2].

Оскільки ізобутилен використовується самостійно, а також застосовується для виробництва високооктанових добавок до палива і стає дедалі дефіцитнішим, доцільно вивчити можливість використання інших сировинних джерел. З'ясувалось, що досліджувані нами каталізатори придатні також для окиснення [3] та окиснювальної дегідратації спиртів [4]. Зокрема, такою сировиною може слугувати третинний бутіловий спирт (ТБС) – побічний продукт виробництва оксиду пропілену окисненням пропілену гідропероксидом третбутилу. Проте вихід МА на залізо-телур-молібден-оксидному каталізаторі недостатньо високий [4].

Каталітичні властивості цього каталізатора можна істотно поліпшити промотуванням іонами лужних [5, 6] та лужноземельних металів [7–9]. При окиснювальній дегідратації ТБС кращих результатів досягнуто на каталізаторі, промотованому іонами  $Mg^{2+}$ , з атомним співвідношенням активних компонентів  $Fe : Te : Mo : Mg = 1 : 0,85 : 1 : 0,2$  [8].

У цій роботі досліджено кінетичні закономірності процесу на згаданому каталізаторі.

### Матеріали і методи дослідження

Каталізатори виготовляли за методикою, описаною в праці [12], та активували їх за 673 К сумішшю ТБС (об'ємна частка 5 %) з повітрям до досягнення сталої активності.

Кінетику окиснювальної дегідратації ТБС досліджували мікроімпульсним методом у диференціальному реакторі повного змішування з віброзрідженням шару каталізатора [10]. Реактором слугувала трубка з нержавіючої сталі ( $d_{\text{вн}} = 5$  мм,  $l = 20$  см), в яку на сітчасту решітку вміщували шар каталізатора з розміром зерен 1,0–1,5 мм. Реактор приєднували до механічного електровібратора з частотою 50 Гц та амплітудою коливань 2–10 мм. При цьому об'єм шару каталізатора збільшувався у 2–3 рази, що забезпечувало відсутність градієнтів концентрації та температури. Попередніми дослідженнями встановлено, що за таких умов реакція відбувається у кінетичному режимі.

Наявність у системі двох шестиходових та одного чотирьоходового кранів давала змогу включати реактор в потік газу-носія ( $He = 2,4$  л/год), що надходив в аналітичну систему хроматографа "Цвет-100". Після цього за допомогою крана-дозатора в реактор вводили імпульс реакційної суміші об'ємом 5,5 см<sup>3</sup>. Спеціальними дослідженнями встановлено, що форма імпульсу на виході з реактора близька до прямокутної.

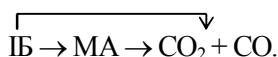
Для кількісного аналізу продуктів реакції газовий потік перед хроматографом розділяли на дві рівні частини. В одному з отриманих потоків хроматографічно визначали МА та інші кисневмісні сполуки, в іншому –  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$  [6]. Застосували метод абсолютного калібрування. Після завершення аналізу дослід повторювали. Похибка визначення швидкостей утворення продуктів окиснення перевищувала  $\pm 10$  % відн.

Оскільки каталізатори Fe–Te–Mo–O істотно змінюють каталітичні властивості під відновлювальною дією середовища, а за співвідношення  $O_2 : IB < 4$  їх активність та селективність зменшуються [11], кінетику окиснювальної дегідратації третбутанолу вивчали за відповідного надлишку кисню. Дослідження проводили при 623, 643 і 663 К, тривалість контакту становила 0,6–3,3 с.

### Результати досліджень та їх обговорення

Окиснювальна дегідратація ТБС поєднує послідовні стадії дегідратації спирту до ІБ та окиснення останнього до МА. Згідно з даними праці [4], уже при 523 К на досліджуваному каталізаторі ТБС піддається повній дегідратації до ІБ, тому кінетика процесу окиснювальної дегідратації визначається повільнішою стадією окиснення ізобутилену.

Експериментальні дані щодо кінетики перебігу досліджуваного процесу при 623, 643 і 663 К наведено в табл. 1. Крім основного продукту неповного окиснення – метакролеїну – утворюються також продукти повного окиснення –  $CO_2$  і  $CO$ . Вони можуть утворюватись на центрах сильної деструктивної адсорбції як з ІБ, так і з МА. Отже, можна припустити, що продукти повного окиснення утворюються за паралельно-послідовною схемою:



Щоб оцінити роль послідовного маршруту утворення  $CO$  і  $CO_2$ , проведено окиснення МА за умов, аналогічних окиснювальній дегідратації ТБС. Отримані результати наведено на рис. 1. Він ілюструє залежності сумарної швидкості утворення  $CO_2 + CO$  від концентрації ІБ та МА при їх окисненні за аналогічних умов. Як бачимо, в температурному інтервалі 623–663 К швидкість утворення продуктів повного окиснення з МА приблизно в 2,5 рази менша, ніж при окисненні ІБ в присутності МА, що утворюється при цьому. Потрібно також враховувати, що при окисненні ТБС ізобутилен конкурує з МА за активні центри каталітичної поверхні, що ще більше знижує можливість доокиснення МА. Отже, можна вважати, що роль послідовного маршруту отримання продуктів повного окиснення незначна і вони утворюються в основному безпосередньо з ІБ на каталітичних центрах його деструктивної адсорбції. Цей висновок узгоджується з результатами численних досліджень, згідно з якими продукти парціального і деструктивного окиснення олефінів формуються на різних активних центрах каталізатора [15]. Можна вважати доведеним, що продукти неповного окиснення утворюються в результаті взаємодії адсорбованих на поверхні каталізатора молекул олефіну і кисню [1]. Стадії відновлення й реокиснення активних центрів можуть бути взаємозв'язаними і впливати одна на одну [13], проте суть стадійного механізму залишається незмінною.

Отже, при окиснювальній дегідратації ТБС визна-

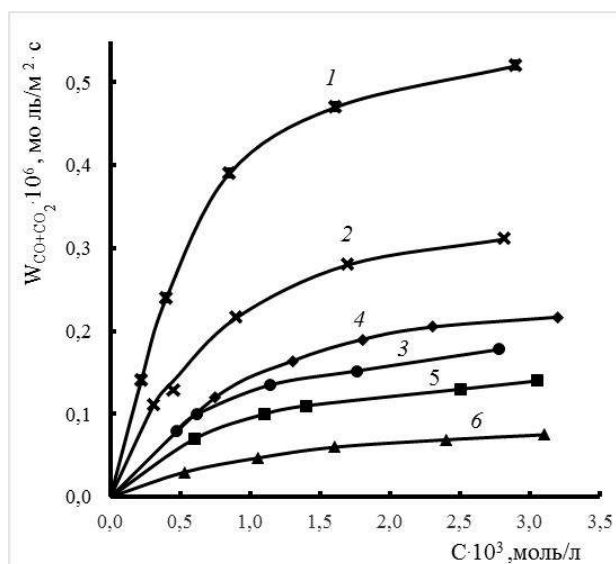


Рис. 1. Залежність сумарної швидкості утворення  $CO$  і  $CO_2$  від концентрації ізобутилену при окисненні ТБС (1, 2, 3) і концентрації МА (4, 5, 6) при його окисненні (1, 4 – 663 К; 2, 5 – 643 К; 3, 6 – 623 К;  $\tau = 1,25$  с;  $C_{O_2} = 13,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

чальною стадією утворення МА є взаємодія адсорбованих на активних центрах каталітичної поверхні молекул ІБ й кисню, цей процес можна описати відомим рівнянням Марса–Ван Кревелена, придатним для стадійної схеми каталітичних процесів [14]:

$$W_{MA} = \frac{k_1^{MA} \cdot C_{IB} \cdot k_2^{MA} \cdot C_{O_2}}{k_1^{MA} \cdot C_{IB} + k_2^{MA} \cdot C_{O_2}}, \quad (1)$$

де  $W_{MA}$  – швидкість утворення метакролеїну, моль/( $m^2 \cdot c$ );  $k_1^{MA}$ ,  $k_2^{MA}$  – константи швидкостей стадій відновлення і реокиснення активних центрів поверхні каталізатора;  $C_{IB}$ ,  $C_{O_2}$  – стаціонарні концентрації ізобутилену та кисню в реакційній зоні, моль/л.

Зазначені константи визначали графоаналітичним методом з лінійної форми рівняння (1):

$$\frac{C_{O_2}}{W_{MA}} = \frac{1}{k_2^{MA}} + \frac{1}{k_1^{MA}} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_{IB}}. \quad (2)$$

За наведеними в табл. 1 експериментальними кінетичними даними й залежностями  $\frac{C_{O_2}}{W_{MA}} = f\left(\frac{C_{O_2}}{C_{IB}}\right)$  обчислено  $k_1^{MA}$  і  $k_2^{MA}$  за різних температур (табл. 2).

У досліджуваному інтервалі температур  $k_1^{MA} > k_2^{MA}$ , тобто визначальною є стадія реокиснення відновлених активних центрів парціального окиснення. Тому, щоб запобігти надмірному відновленню каталітичної поверхні, необхідно підтримувати в реакційній суміші належний надлишок кисню.

З температурних залежностей констант швидкостей відновлення ( $k_1^{MA}$ ) й реокиснення ( $k_2^{MA}$ ) активних центрів каталізатора, наведених на рис. 2, знайдено значення констант рівняння Арреніуса (табл. 3).

Таблиця 1. Кінетика окиснювальної дегідратації третбутилового спирту на Fe–Te–Mo–Mg–O-катализаторі (Mg : Mo = 0,2; V<sub>пот</sub> = 0,56 см<sup>3</sup>/с; V<sub>імп</sub> = 5,5 см<sup>3</sup>; S<sub>пит</sub> = 1,5 м<sup>2</sup>/г; τ<sub>к</sub> = 1,25 с)

T, K	Стационарна концентрація, (моль/л)·10 <sup>3</sup>					X <sub>i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub></sub> , %	S <sub>МА</sub> %	W <sub>i</sub> ·10 <sup>6</sup> моль/(м <sup>2</sup> ·с)					
	O <sub>2</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	МА	CO <sub>2</sub>	СО			МА		CO <sub>2</sub>		СО	
								ЕКС	РОЗР	ЕКС	РОЗР	ЕКС	РОЗР
623	13,3	2,78	0,62	0,129	0,0603	19,4	93,0	0,58	0,56	0,12	0,117	0,056	0,054
	13,7	1,76	0,47	0,108	0,0560	22,5	92,0	0,44	0,45	0,10	0,106	0,052	0,051
	13,8	1,14	0,38	0,097	0,0485	26,7	91,3	0,35	0,34	0,09	0,088	0,045	0,046
	14,0	0,62	0,24	0,065	0,0431	30,1	89,9	0,22	0,21	0,06	0,063	0,040	0,037
	14,2	0,47	0,17	0,048	0,0377	28,9	89,0	0,16	0,17	0,045	0,053	0,035	0,033
643	13,4	2,82	0,97	0,226	0,109	27,2	92,0	0,90	0,89	0,210	0,220	0,101	0,098
	13,6	1,70	0,68	0,204	0,097	30,8	90,1	0,63	0,64	0,190	0,186	0,090	0,089
	13,9	0,91	0,44	0,156	0,076	35,4	88,4	0,41	0,39	0,145	0,140	0,071	0,074
	14,0	0,45	0,22	0,085	0,054	36,2	86,3	0,20	0,21	0,079	0,088	0,050	0,052
	14,1	0,31	0,17	0,074	0,045	39,2	85,1	0,16	0,15	0,069	0,066	0,042	0,042
663	24,3	2,80	1,62	0,76	0,34	40,3	85,5	1,50	1,44	0,71	0,70	0,32	0,31
	18,2	2,70	1,49	0,57	0,26	38,6	87,8	1,38	1,32	0,53	0,52	0,24	0,23
	13,2	2,90	1,45	0,38	0,19	35,4	91,0	1,34	1,28	0,35	0,38	0,17	0,17
	7,99	2,46	1,23	0,26	0,13	35,0	92,7	1,14	1,00	0,24	0,22	0,12	0,10
	13,4	1,61	0,85	0,35	0,17	37,8	86,7	0,80	0,82	0,32	0,31	0,16	0,15
	13,7	0,85	0,50	0,29	0,14	41,7	82,3	0,46	0,48	0,26	0,22	0,13	0,11
	13,9	0,40	0,25	0,17	0,084	43,9	79,7	0,23	0,24	0,16	0,14	0,08	0,075
14,0	0,22	0,14	0,098	0,049	44,5	79,2	0,13	0,13	0,09	0,08	0,05	0,049	

Примітка. ЕКС – експеримент, РОЗР – розрахунок

З урахуванням цих даних рівняння (1) набуло вигляду:

$$W_{МА} = \frac{0,25 \cdot e^{-\frac{3960}{T}} \cdot C_{ІБ} \cdot 1,03 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{14500}{T}} \cdot C_{O_2}}{0,25 \cdot e^{-\frac{3960}{T}} \cdot C_{ІБ} + 1,03 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{14500}{T}} \cdot C_{O_2}} \quad (3)$$

Рівняння (3) адекватно описує кінетику утворення МА за окиснювальної дегідратації ТБС на дослідженому катализаторі (табл. 1). Різниця між експериментальними і розрахунковими значеннями швидкостей утворення МА в досліджуваному діапазоні умов не перевершує 10% відн.

Ми встановили, що продукти повного окиснення утворюються за паралельною схемою внаслідок окиснення молекул ІБ, адсорбованих на центрах деструктивної адсорбції. Оскільки для окиснення ІБ до CO<sub>2</sub> і СО потрібний відповідно шести- і чотириразовий надлишок кисню, вірогіднішим є так званий “ударний” механізм Лі-Ріділа – взаємодія між деструктивно адсорбованим ІБ та киснем із газової фази. В такому випадку швидкість утворення CO<sub>2</sub> та СО можна описати рівнянням [16]

$$W_i = \frac{k_i \cdot b_i \cdot C_{ІБ} \cdot C_{O_2}}{1 + b_i \cdot C_{ІБ}} \quad (4)$$

де W<sub>i</sub> – швидкості утворення CO<sub>2</sub> (W<sub>CO<sub>2</sub></sub>) і СО (W<sub>СО</sub>); k<sub>i</sub> – константи швидкості утворення CO<sub>2</sub> (k<sub>CO<sub>2</sub></sub>) і СО (k<sub>СО</sub>); b<sub>i</sub> – адсорбційні коефіцієнти ІБ при утворенні CO<sub>2</sub> (b<sub>CO<sub>2</sub></sub>) і СО (b<sub>СО</sub>).

Для знаходження констант цього рівняння зручно скористатись його лінійною формою:

$$\frac{C_{O_2}}{W_i} = \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_i \cdot b_i \cdot C_{ІБ}} \quad (5)$$

Із залежності  $\frac{C_{O_2}}{W_i} = f\left(\frac{1}{C_{ІБ}}\right)$  знайдено значення цих

констант при 623, 643, 663 К (табл. 2).

З температурних залежностей цих величин (рис. 2, 3) визначено константи рівняння Арреніуса (табл. 3). Тоді рівняння (4) можна подати в такому вигляді:

$$W_{CO_2} = \frac{1,06 \cdot 10^4 \cdot e^{-\frac{12800}{T}} \cdot 16,35 \cdot e^{-\frac{2500}{T}} \cdot C_{ІБ} \cdot C_{O_2}}{1 + 16,35 \cdot e^{-\frac{2500}{T}} \cdot C_{ІБ}} \quad (6)$$

Таблиця 2. Значення констант у кінетичних рівняннях швидкостей реакцій утворення МА, СО та CO<sub>2</sub>

T, K	k <sub>1</sub> <sup>МА</sup> · 10 <sup>3</sup>	k <sub>2</sub> <sup>МА</sup> · 10 <sup>3</sup>	k <sub>CO<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>3</sup>	k <sub>СО</sub> · 10 <sup>3</sup>	b <sub>CO<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>-3</sup>	b <sub>СО</sub> · 10 <sup>-3</sup>
623	0,43	0,073	0,0126	0,0048	0,89	2,00
643	0,52	0,180	0,0239	0,0087	0,80	1,58
663	0,63	0,330	0,0435	0,0167	0,72	1,25

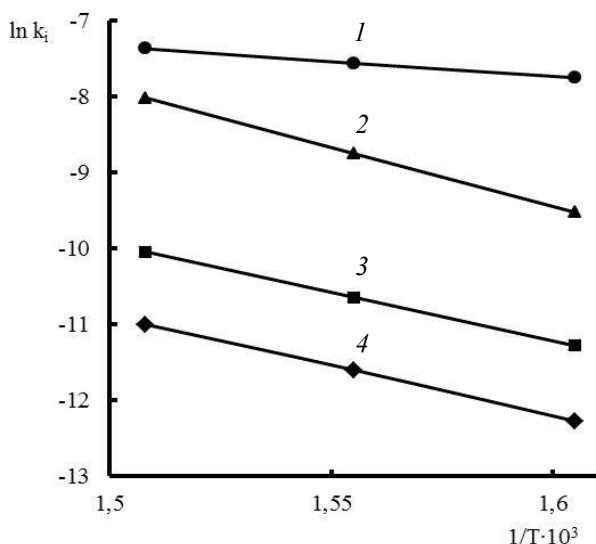


Рис. 2. Логарифмічна залежність  $k_1^{MA}$  (1),  $k_2^{MA}$  (2),  $k_{CO_2}$  (3), та  $k_{CO}$  (4) від  $1/T$

$$W_{CO} = \frac{2,49 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{12500}{T}} \cdot 0,90 \cdot e^{-\frac{4800}{T}} \cdot C_{IB} \cdot C_{O_2}}{1 + 0,90 \cdot e^{-\frac{4800}{T}} \cdot C_{IB}} \quad (7)$$

Придатність рівнянь (6, 7) для опису кінетики утворення продуктів глибокого окиснення підтверджує задовільна збіжність наведених у табл. 1 експериментальних значень  $W_{CO_2}^{exc}$  і  $W_{CO}^{exc}$  з розрахованими за цими рівняннями.

Аналіз результатів виконаних досліджень показав, що на оптимальному залізо–телур–молібден-оксидному катализаторі, модифікованому добавками іонів магнію з атомним співвідношенням активних компонентів  $Fe : Te : Mo : Mg = 1 : 0,85 : 1 : 0,2$  за 623–663 K в процесі окиснювальної дегідратації ТБС повністю перетворюється на ІБ, який піддається подальшим окиснювальним перетворенням на двох типах активних центрів каталітичної поверхні. На центрах із помірною силою адсорбції з ІБ утворюється МА, а на центрах деструктивної адсорбції – продукти повного окиснення ( $CO$  та  $CO_2$ ).

З підвищенням температури в зазначеному інтервалі селективність утворення МА зменшується незначно.

Зі збільшенням концентрації ІБ від  $0,2 \cdot 10^{-3}$  до  $2,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л швидкість і селективність утворення

Таблиця 3. Значення енергій активації та передекспоненційних множників у кінетичних рівняннях (1), (4)

$k_{01}^{MA}$	$k_{02}^{MA}$	$k_0^{CO_2}$	$k_0^{CO}$	$b_0^{CO_2}$	$b_0^{CO}$
0,25	$1,03 \cdot 10^6$	$1,06 \cdot 10^4$	$2,49 \cdot 10^3$	16,35	0,903
$E_1^{MA}$	$E_2^{MA}$	$E^{CO_2}$	$E^{CO}$	$E_{b_0}^{CO_2}$	$E_{b_0}^{CO}$
Дж/моль					
33000	120500	106400	103900	-20800	-39900

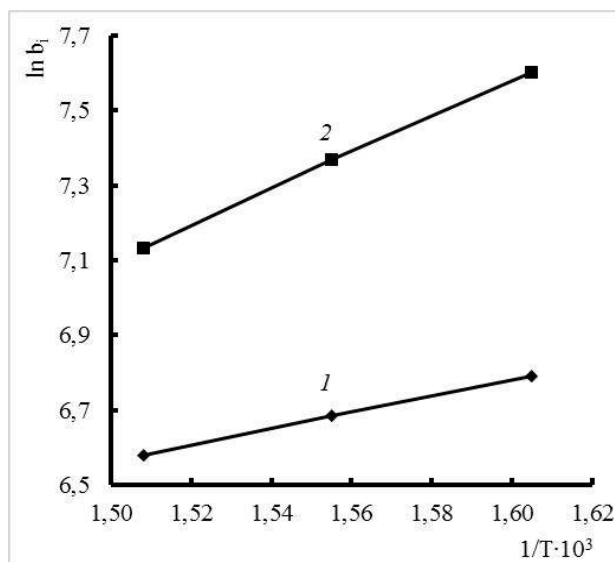


Рис. 3. Логарифмічна залежність адсорбційних коефіцієнтів  $b_{CO_2}$  (1) та  $b_{CO}$  (2) від  $1/T$

МА істотно зростають. Водночас підвищення концентрації кисню від  $8 \cdot 10^{-3}$  до  $25 \cdot 10^{-3}$  моль/л спричиняє зростання сумарної швидкості утворення  $CO$  і  $CO_2$  в 2,9, а МА лише в 1,3 рази, що помітно зменшує селективність цього процесу.

Запропоновані кінетичні рівняння задовільно описують перебіг процесу і можуть бути застосовані для його оптимізації.

1. Федевич Е.В., Катализ и нефтехимия, 2006, (14), 116–128.
2. Федевич Е.В., Крылова В.В., Жизневский В.М. и др., Хим. пром-сть, 1980, (6), 335–337.
3. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Перспективные каталитические процессы получения акрилатных мономеров, Львів, Світ, 1991.
4. Кожарский В.А., Каталитическое окисление низкомолекулярных спиртов  $C_1-C_4$ , Дис... канд. хим. наук, Львов, 1985.
5. Жизневский В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В., Гуменецкий В.В., Журн. прикл. химии, 2000, 73 (13), 199–202.
6. Федевич Е.В., Катализ и нефтехимия, 2001, (8), 56–59.
7. Жизневский В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В., Грищик Я.С., Журн. прикл. химии, 1999, 72 (14), 969–971.
8. Жизневський В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В., Хім. пром-сть України, 1999, (3), 17–21.
9. Жизневський В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В., Хім. пром-сть України, 2000, (4), 913–915.
10. Щукин В.П., Веньяминов С.А., Кинетика и катализ, 1971, 12 (2), 533–535.
11. Федевич Е.В., Жизневский В.М., Никипанчук М.В. и др., Там же, 1974, 15 (5), 1288–1292.
12. Двончева Э., Модифицирование катализато-

ров окисления изобутилена, Дис... канд. хим. наук, Львов, 1988.

13. Ройгер В.А., Катализ и катализаторы, 1971, 8, 3–7.

14. Mars P., D.W. van Krevellen, *Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl.*, 1954, 3, 41.

15. Гельбштейн А.И., Строева С.С., Парфенов А.Н., Зиновьева Т.В., *Кинетика и катализ*, 1971, 12 (2),

412–418.

16. Бремер Г., Вендландт К., *Введение в гетерогенный катализ*, Москва, Мир, 1961.

Надійшла до редакції 14.07.2014 р

## Кинетика окислительной дегидратации третбуанола в метакролеин на промотированном ионами магния железо-теллур-молибден-оксидном катализаторе

*Е.В. Федевич<sup>1</sup>, В.М. Жизневский<sup>2</sup>, О.Е. Федевич<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Львовский национальный аграрный университет,  
Украина, 80381 Жовковский р-н, Львовская обл., Дубляны, ул. В. Великого, 1;

<sup>2</sup>Национальный университет "Львовская политехника",  
Украина, 79000 Львов, ул. Степана Бандеры, 12, тел.: 258-25-09

Исследованы кинетические закономерности процесса окислительной дегидратации третбутилового спирта на железо–теллур–молибден–оксидном катализаторе промотированном ионами магния, с атомным соотношением активных компонентов Fe : Te : Mo : Mg = 1 : 0,85 : 1 : 0,2. Показано, что продукты полного окисления CO и CO<sub>2</sub> образуются по параллельному маршруту на активных центрах деструктивной адсорбции изобутилена. Предложены кинетические уравнения, удовлетворительно описывающие процессы образования целевого продукта – метакролеина и побочных продуктов – CO<sub>2</sub> и CO.

## Kinetic of the oxidative dehydration of tert-butanol into methylacrolein over iron–tellurium–molybdenum–oxygen catalyst promoted by Mg<sup>2+</sup>-ions

*E.V. Fedevich<sup>1</sup>, V.M. Zhyznevsky<sup>2</sup>, O.E. Fedevich<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Lviv National Agrarian University  
Ukraine, 80381 Zhovkovskiy region, Lvivska area, Dublyany, Volodimir Great Str., 1;

<sup>2</sup>National University "Lviv Polytechnic"  
Ukraine, 79013 Lviv, S. Bandery Str., 12; tel. 258-25-09

The kinetic regularities of oxidative dehydration process of tert-butyl alcohol over iron–tellurium–molybdenum–oxygen catalyst promoted by Mg<sup>2+</sup> ions with atomic proportion of active components Fe : Te : Mo : Mg = 1 : 0,85 : 1 : 0,2 were investigated. It was shown that products of deep oxidation (CO and CO<sub>2</sub>) form by parallel route on active centers of destructive adsorption of isobutylene. The kinetic equations describing satisfactory the velocity of forming the main product – methylacrolein and by-products (CO, CO<sub>2</sub>) were proposed.



## Изучение каталитических свойств модифицированных углей в модельных реакциях синтеза и гидролиза сложных эфиров в качестве тестового метода нахождения эффективных катализаторов синтеза биодизельного топлива

*А.С. Федоришин, С.С. Ставицкая*

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13;  
тел.: (044) 452-93-28, факс: (044) 452-93-27; e-mail: ispe@ispe.kiev.ua*

Изучены и предложены модельные реакции кислотного типа (этерификация и гидролиз сложных эфиров), ускоряемые модифицированными О-, N-, S-, P- углями с разным количеством протоногенных групп, в качестве тестовых для нахождения наиболее эффективных катализаторов протолитического синтеза биодизельного топлива – биодизеля. Установлено, что наиболее активные сильнокислотные углеродные катализаторы в выбранных процессах лучше всего ускоряли и реакцию получения биодизеля.

Известно, что окисленные угли (ОУ) [1] благодаря наличию на их поверхности разнообразных кислотных групп способны эффективно ускорять многие протолитические реакции как в жидкой, так и в паровой фазах [1, 2]. Одним из важных процессов такого типа является каталитическая модификация жировых смесей [3]. Она заключается в этерификации свободных жирных кислот глицерином, способствует снижению избыточной кислотности жиров, ухудшающей их качество (кроме того, обеспечивает дополнительное получение ценных жиров), и переэтерификации смесей (обмен радикалами между компонентами смеси глицеридов), что сопровождается улучшением их качества – достигаются заданная пластичность, необходимая консистенция, температура плавления и прочее, которые соответствуют требованиям хлебопекарной, кондитерской, фармацевтической, косметической и других отраслей промышленности.

В последние годы постоянно возрастает потребность в твердых жирах не только для пищевых, но и технических целей; активно развиваются работы, направленные на использование растительных масел и животных жиров в качестве основы для создания экологически безопасного моторного топлива для дизельных двигателей – биодизеля [4–7].

Биодизель производят из растительных масел и животных жиров, в том числе и жировых отходов, прошедших технический цикл на предприятиях пищевой промышленности. Это смесь моноалкильных эфиров высокомолекулярных жирных кислот и метанола, в настоящее время ее получают путем переэтерификации жиров и масел метиловым или этиловым спирта-

ми в присутствии гомогенных (NaOH, KOH) либо гетерогенных катализаторов (например, кислотных катализаторов на основе активных углей) [7, 8]. Образующиеся эфиры менее вязкие, чем исходные растительные масла, и не затвердевают при относительно низких температурах, что важно для биодизеля.

При подробном исследовании процесса каталитической переработки жировых смесей с помощью Na-форм ОУ, особенно технических, было замечено, что отдельные образцы ОУ проявляют разную каталитическую активность [1–3, 9]. Так, согласно данным о каталитических свойствах углей (ДОУ) увеличение общего количества протоногенных групп (СОЕ) благоприятствует каталитическому действию [9]. Однако однозначной связи между СОЕ и способностью угольных контактов ускорять реакции этерификации и переэтерификации жиров нет.

Действительно, образцы, имеющие одинаковую обменную емкость, проявляют разную каталитическую активность. Высокой активностью обладает образец с существенно меньшей емкостью.

Ранее отмечено [1, 2], что для ОУ, приготовленных из одного и того же материала и окисленных до разной степени в идентичных условиях, наблюдается пропорциональная зависимость каталитической активности в реакции этерификации карбоновых кислот от общего количества кислотных центров. Вероятно, в работе [9] были исследованы угли одной основы, но полученные в промышленных условиях в разное время, в разных условиях окисления: продолжительность эксперимента (на опытном заводе ЦНИЛХИ, г. Нижний Новгород, Россия), температура опыта, скорость движения дре-

весной основы по транспортеру и т.п.

Учитывая практическую важность перечисленных процессов, необходимо было определить влияние общего содержания протоногенных групп на ОУ одного происхождения, окисленных одним и тем же окислителем на примере модельных реакций этерификации (в данном случае – этерификации уксусной кислоты бутанолом и для сравнения – гидролиза этилацетата), в одинаковых температурных и временных условиях. Проведенные исследования, по нашему мнению, должны помочь установить, от чего зависит каталитическая активность кислотных катализаторов в протолитических реакциях, что позволит целенаправленно подходить к выбору углеродных катализаторов для ускорения практически важных процессов. Целесообразно использование несложных модельных реакций этерификации и гидролиза – можно довольно быстро выбирать в данной серии кислотных катализаторов наиболее эффективные и в дальнейшем применять, например, в реакции того же типа – в синтезе биодизеля.

Тем самым предлагается использовать достаточно хорошо изученные протолитические реакции, лежащие в основе производства биодизельного топлива (например, этерификации жирных кислот), в качестве теста на наиболее эффективные катализаторы в этом промышленно важном процессе.

Исследовано довольно большое количество образцов углей: из природного сырья – кокосового ореха (Aquacarb 607-C Chemviron Carbon) исходный и окисленный в 25%-м растворе  $\text{HNO}_3$  до разной общей обменной емкости, который впервые использован в реакции этерификации.

Для сравнения был выбран синтетический уголь из фенолформальдегидной смолы ФОУ, окисленный воздухом до различных степеней (от 1,3 до 2,4 г-моль/г) [1] и азотной кислотой до разной обменной емкости за разное время синтетический азотсодержащий уголь СКН [1, 2].

Окисление углей – не единственный способ введения в их поверхностный слой привитых кислотных группировок. Протонная функционализация поверхности может быть достигнута также сульфированием активных углей (АУ) и иных углеродных материалов (УМ) концентрированной серной кислотой (сульфуголь) [7, 8] или фосфорилированием при термообработке фосфорной кислотой [10–13].

Для получения твердых кислотных катализаторов использовали пористые синтетические сополимеры и смолы (гранулированная фенолформальдегидная смола, акрилонитрильный и стиролдивинилбензолный сополимеры), а также дробленую кожуру кокосового ореха с размерами гранул 0,25–0,50 мм.

Исходные продукты подвергали карбонизации в инертной среде при определенных температурном и временном режимах. Полученный карбонизат активи-

ровали в инертной среде ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), а потом окисляли: ФАУ воздухом при 410 °С в течение различного времени до формирования образцов с разной обменной емкостью (COE), уголь 607-C обрабатывали при кипячении на водяной бане 25%-м раствором  $\text{HNO}_3$  также в различном временном режиме.

Из активированных образцов получали сульфированные SS либо фосфорилированные угли. В первом случае угли подвергали сульфированию концентрированной серной кислотой при температуре 180 °С в течение 2 ч; соотношение УМ : кислота = 1 : 10, как в работах [7, 8]. Во втором случае исходный карбонизат обрабатывали фосфорной кислотой до коэффициента пропитки 0,9–1,2, высушивали на воздухе, затем нагревали в среде аргона либо влажного воздуха в течение 0,5 ч при 400–900 °С. После термообработки образец охлаждали в соответствующей среде до комнатной температуры, затем тщательно отмывали горячей дистиллированной водой до нейтрального pH промывных вод и высушивали при 100–110 °С, как указано в публикациях [10–12].

В работе [13] представлены данные о влиянии степени окисления УМ на подвижность протонов в поверхностных функциональных группах (ПФГ) ОУ, т. е. на их кислотность. Квантово-химические расчеты убедительно продемонстрировали увеличение подвижности протона (повышение кислотности) ПФГ по мере их накопления в кластерах. Доказано, что карбоксильные группы, связанные с поверхностью ОУ, обладают кислотностью на 2–3 порядка большей, чем те же группировки на карбоксильных смолах.

Подвижность протонов наиболее кислых карбоксильных групп в случае сильноокисленных углей характеризуется значениями  $\text{pK} \approx 1,2\text{--}1,5$ , для карбоксильных смол  $\text{pK} = 3,5\text{--}4,1$  [13]. Известен факт, что на поверхности ОУ, обработанных любыми окислителями, обнаруживаются лишь протоногенные слабокислотные группировки фенольного типа и весьма кислые карбоксильные группы (слабо- и сильнокислые) [1, 13].

Каталитическую активность угольных катализаторов в реакции этерификации оценивали по степени последней – уменьшению количества уксусной кислоты в реакционной смеси после катализа, которое определяли титрованием по фенолфталеину [2, 13]. Реакцию проводили в статических условиях в круглодонном реакторе с обратным холодильником. Для исследования брали смесь кислоты с избытком бутанола (1 : 20), время реакции составляло 2 ч,  $T \sim 120$  °С, как и в работе [2].

В статических условиях исследована также реакция гидролиза 0,4 М этилацетата на указанных выше углеродных катализаторах. О степени гидролиза этилацетата судили по количеству образовавшейся в результате реакции уксусной кислоты (титрование, как и в случае реакции этерификации). Время реакции – 2 ч,  $T \sim 98$  °С.

Таблица 1. Жидкофазный синтез бутилацетата на окисленных воздухом углях ФОРУ разной степени окисления (СОЕ) в Н-форме и сульфокатионите КУ-2 (для сравнения)

Уголь (сорбент)	СОЕ, мМоль/г	N·10 <sup>20</sup>	Э, %	Концентрация эфира, г-моль/л	АКА·10 <sup>22</sup> , г-моль/(ч·л·г <sub>кат</sub> )
ФОРУ-Н <sub>1</sub>	1,3	7,8	29,9	0,153	1,31
ФОРУ-Н <sub>2</sub>	1,7	10,2	41,2	0,212	1,39
ФОРУ-Н <sub>3</sub>	2,1	12,6	50,7	0,260	1,38
ФОРУ-Н <sub>4</sub>	2,4	14,4	56,1	0,300	1,39
КУ-2	3,7	22,2	96,4	0,495	1,49

Примечание. N – количество активных центров на 1 г угля; Э – этерификация; АКА – атомная каталитическая активность. Здесь и в табл. 2 и 3: кат – катализатор.

Таблица 2. Этерификация уксусной кислоты бутанолом и гидролиз этилацетата в жидкой фазе на исходных углях марок 607-С и СКН, окисленных 25%-м раствором азотной кислоты до различной статической обменной емкости

Уголь	СОЕ, мМоль/г	Этерификация		Гидролиз	
		%	W	%	W
607-С <sub>исх</sub>	0,62	4,6	0,27	1,05	0,05
607-С <sub>окисл</sub>	1,7	13,8	0,83	25,9	1,29
То же	1,8	10,6	0,62	27,0	1,35
То же	2,6	18,8	10,83	72,9	3,64
СКН <sub>исх</sub>	0,6	–	–	3,6	0,19
СКНО	0,8	4,1	0,25	9,0	0,45
То же	0,88	9,9	0,60	14,0	0,70
“ ”	1,28	12,6	0,77	21,4	1,07
“ ”	2,04	19,0	1,14	33,0	2,0

Примечание. Здесь и в табл. 3: W – производительность катализатора, мМоль/(л·ч·г<sub>кат</sub>)

Таблица 3. Катализ реакции этерификации уксусной кислоты бутанолом фосфорсодержащими углями 607-С, термообработанными в широком интервале температур в аргоне и воздухе. m = 0,5 г; V = 25 мл; T = 120 °С, исходная смесь кислота : спирт = 1 : 20, исходная концентрация кислоты С<sub>0</sub> = 0,03 г/мл, длительность опыта – 2 ч)

Показатель	СОЕ, мМоль/г	С <sub>p</sub> кислоты, г/мл	Количество кислоты на реакцию, г/мл	Этерификация	
				%	W
607-С <sub>исх</sub>	–	0,0282	0,018	6,0	0,03
607-С-О	1,8	0,0267	0,033	11,0	0,055
Обработка воздухом при температуре					
400 °С	0,8	0,0241	0,0059	19,7	0,098
500 °С	0,8	0,0231	0,00690	23,0	0,115
600 °С	0,8	0,0183	0,0117	39,0	0,195
700 °С	0,8	0,0180	0,0120	40,0	0,200
800 °С	0,4	0,0159	0,0141	47,0	0,235
900 °С	0,8	0,0153	0,0147	49,0	0,245
Обработка аргонном при температуре					
400 °С	1,2	0,0246	0,054	17,3	0,090
500 °С	1,0	0,0244	0,0056	24,9	0,093
600 °С	1,3	0,0195	0,0105	33,6	0,175
700 °С	1,5	0,0185	0,0115	35,0	0,175
800 °С	1,0	0,0211	0,0089	44,0	0,165
900 °С	1,4	0,0091	0,0209	45,2	0,235

Примечание. исх – исходный

Полученные данные приведены в табл. 1–3.

Активность катализатора определяли в процентах прореагировавшей (этерификация) либо выделившейся (гидролиз) уксусной кислоты, либо характеризовали производительностью W катализатора – количеством

кислоты, определенной в единицу времени на единице массы катализатора, либо в виде атомной каталитической активности (АКА) – рассчитывали активность одного активного центра, например кислотного Н<sup>+</sup> (табл. 4).

Таблица 4. Гидролиз этилацетата (Г, %), этерификация уксусной кислоты бутанолом (Э, %) и перэтерификация (ПЭ) рапсового масла (степень превращения, %) на серусодержащих углях типа SS с разным количеством кислотных групп

Уголь	COE, мМоль/г	Г, %	Э, %	ПЭ, %
SS-2*	0,8	7,7	5,1	65,2
SS-8	1,2	37,5	30,2	80,1
SS-6	1,8	64,9	44,9	88,5
SS-3	2,4	66,6	46,0	92,2
SS-7	2,8	74,2	51,1	94,0

\* Подробно об этих углях см. в работе [8]

На примере модельных реакций синтеза бутилацетата и гидролиза этилацетата показано (рис. 1, табл. 1, 2, 4), что с ростом общего количества ПФГ (величины статической обменной емкости COE) каталитическая активность ОУ, как правило, повышается.

Интересно отметить, что на выбранных углях 607-С (табл. 2) процесс гидролиза этилацетата протекает более интенсивно, чем синтез сложного эфира (этерификация), причем модифицированные (фосфорсодержащие и сульфированные) образцы ускоряли исследуемые реакции намного больше, чем окисленные той же природы. По нашему мнению, это свидетельствует о том, что для более успешного протекания исследуемых протолитических реакций необходимо одновременное наличие добавок помимо кислорода на угле еще и серы либо фосфора. Исходный же образец (табл. 2, 3), не содержащий этих добавок, был практически неактивным в исследуемых процессах.

Действительно, скорость синтеза бутилацетата на окисленном угле 607-С составляла ~ 11 %, тогда как фосфорсодержащие угли типа 607-С были в 4–5 раз

активнее немодифицированных той же природы – на них реагирующие вещества превращались в конечный продукт уже на 45–49 % (табл. 3). Объяснить это можно установленной в работе [12] выраженной кислотностью привитых к поверхности фосфатных группировок Р–ОН или  $(\equiv \text{P}-\text{O}-\text{P} \equiv)_x(\text{OH})_y$ , т. е. синтезированный нами фосфорсодержащий уголь оказался активным кислотным катализатором.

Из окисленных образцов 607-С и СКНО (рис. 1, табл. 2) в Н-форме более активными в реакции (гидролиз) были угли из кожуры кокосового ореха; введение же атомов азота на поверхность угля мало влияло на их каталитическую активность в исследуемых протолитических реакциях в отличие от окислительно-восстановительных процессов на углях этого типа [9, 14], где азотсодержащие сорбенты СКН проявляли заметную активность.

Результаты проведенных сравнительных исследований каталитических свойств выбранных углей – сильнокислотных твердых катализаторов в кислотно-основных модельных и имеющих промышленно важное значение (табл. 4) убедили нас в том, что наиболее активные углеродные катализаторы в реакциях этерификации и гидролиза могут эффективно ускорять и реакцию синтеза биодизеля. Реакцию перэтерификации рапсового масла, лежащую в основе получения биодизельного топлива, проводили, как в работах [7, 8, 14], в герметичных стальных сосудах при 140–160 °С и давлении до 10 атм; соотношение катализатор : рапсовое масло обычно составляло 1 : 10, продолжительность опыта – 5–6 ч.

Степень конверсии рапсового масла определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Удалось добиться весьма высоких степеней превращения (до 94 %) на серусодержащих УМ на основе стиролдивинилбензолного сополимера (SS) (рис. 2). Про-

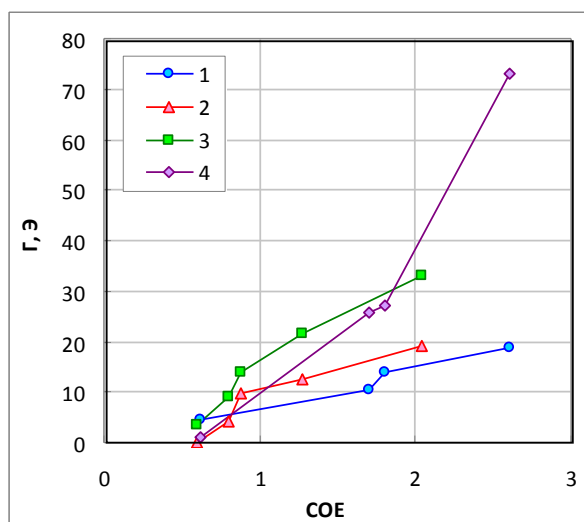


Рис. 1. Зависимость скорости этерификации (Э, %) уксусной кислоты бутанолом (1, 2) и гидролиза этилацетата (Г, %) (3, 4) на углях 607-С (1, 4) и СКНО (2, 3) от степени их окисления (COE, мМоль/г)

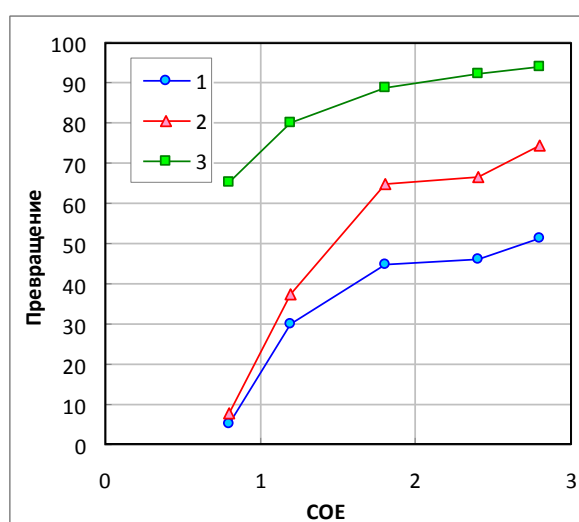


Рис. 2. Сопоставление скорости этерификации (1), гидролиза этилацетата (2) и реакции перэтерификации рапсового масла (3) (Превращение, %) (синтез биодизеля) на сульфированных углях SS разной степени окисления (COE, мМоль/г)

считается явная параллельная зависимость между каталитической активностью выбранных образцов с разной степенью окисления (от 0,8 до 2,8 мМ/г) в реакциях гидролиза этилацетата и этерификации уксусной кислоты бутанолом и переэтерификации рапсового масла: уголь с высокой активностью, например в случае гидролиза до 74,2 %, оказался самым активным и в процессе синтеза биодизеля (94,1 %).

В работе [8] нами была оценена подвижность протонов в сульфированных образцах SS по кривым потенциометрического титрования, из хода которых установлено, что кислотность углей после сульфирования резко повышается: уже при  $\text{pH} \sim 1,5\text{--}2,0$  происходит сорбция катионов  $\text{Na}^+$ . Это свидетельствует о наличии в поверхностном слое материала ощутимого количества группировок с весьма подвижным протоном ( $\text{pK}_a \sim 1,0\text{--}1,5$ ).

Таким образом, в случае переэтерификации рапсового масла спиртами было установлено особое свойство сильнокислотных (сульфированных) УМ, а именно их способность катализировать процессы переноса протонов.

Проведенные исследования позволяют заключить, что исследуемые нами модельные реакции кислотного типа (этерификация и гидролиз) реально могут быть тестовыми на наиболее активный углеродный катализатор при переэтерификации растительных жиров – в синтезе биодизеля.

#### Выводы

1. Получены окисленные и модифицированные серой, фосфором, азотом угли различного происхождения (из природного и синтетического сырья) в качестве твердых кислотных катализаторов синтеза и гидролиза сложных эфиров с разным содержанием в них ПФГ (СОЕ от 0,6 до 2,8 мМоль/г), а следовательно, и кислотностью.

2. Изучена каталитическая активность синтезированных углей в модельных реакциях этерификации уксусной кислоты бутанолом (некоторые из них исследованы в данной реакции впервые – угли из кожуры кокосового ореха 607-С в Н-форме, угли SS и фосфорсодержащие образцы с разным количеством модифицирующей добавки), гидролиза уксусноэтилового эфира и синтеза биодизеля.

3. Прослежена связь между каталитической активностью УМ и количеством ПФГ в них: увеличение содержания ПФГ способствует ускорению исследуемых реакций. Найдено, что эффективнее всего протекает процесс гидролиза эфира на всех углеродных катализаторах по сравнению с реакцией этерификации. Модифицированные серой и фосфором угли были более активны, чем окисленные в Н-форме модификации.

4. Установлено, что наиболее каталитически активными являются углеродные контакты, протонную функционализацию которых проводили сульфированием

синтетического угля из полимерного сырья (типа SS).

5. Сопоставление их каталитической активности в исследуемых модельных реакциях и в синтезе биодизеля, в основе которого лежат процессы переэтерификации растительных жиров, а также этерификации свободных жирных кислот спиртами, показало, что лучшие угли в модельных протолитических реакциях являются одновременно и наиболее эффективными в производстве биодизельного топлива.

6. Установлено, что поиск наиболее активного катализатора в модельной кислотно-основной реакции имеет большое практическое значение, так как может служить тестом на лучший оптимальный УМ в качестве катализатора синтеза биодизеля.

1. Тарковская И.А. *Окисленный уголь*, Киев, Наук. думка, 1981.

2. *Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах*, под ред. академика НАН Украины В.В. Стрелко, Киев, Наук. думка, 2008.

3. Ставицкая С.С., *Журн. прикл. химии*, 1998, **71** (7), 1145–1150.

4. Lotero E., Liu Y, Lopez D.E. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **84**, 179–292.

5. Macalla Gerald S., Robertson Andrew W., Johnson Charles et al., *Catal. Lett.*, 2008, **122**, 205–211.

6. Suwannakarn Kaevta, Lotero Edgar, Games G., *J. Catal.*, 2008, **255**, 279–284.

7. Стрелко В.В., Федоришин А.А., Ставицкая С.С., Денисович В.А., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (21), 137–141.

8. Федоришин А.А., Стрелко В.В., Ставицкая С.С. и др., *Журн. прикл. химии*, 2010, **83** (2), 282–287.

9. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Завьялов А.Н., *Укр. хим. журн.*, 1984, **50** (1), 1151–1154.

10. Пузий А.М., Ставицкая С.С., Викарчук В.М. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2012, **48** (4), 252–256.

11. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Ковтун М.Ф. и др., *Химия и технол. воды*, 2014, **36** (2), 203–210.

12. Ставицкая С.С., Поддубная О.И., Пузий А.А., *Теоретич. и эксперим. химия*, 2014, **50** (3), 185–189.

13. Strelko V.V., Stavitskaya S.S., Gorlov Yu.I., *Chin. J. Catal.*, 2014, **35** (6), 815–823.

14. Ставицкая С.С., *Каталитические свойства активных углей, пути их регулирования и использования*, Saarbrücken, Германия, Lambert Acad. Publ., 2012.

15. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Стрелко В.В., *Укр. хим. журн.*, 1983, **49** (1), 16–21.

## **Вивчення каталітичних властивостей модифікованого вугілля в модельних реакціях синтезу і гідролізу складних естерів як тестового методу знаходження ефективних каталізаторів синтезу біодизельного палива**

*О.С. Федоришин, С.С. Ставицька*

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13;  
тел.: (044) 452-93-28, факс: (044) 452-93-27; e-mail: ispe@ispe.kiev.ua*

Вивчено і запропоновано модельні реакції кислотного типу (естерифікація і гідроліз складних естерів), що пришвидшуються модифікованим О-, N-, S-, P- вугіллям із різною кількістю протоногенних груп як тестові для знаходження найефективніших каталізаторів протонолітичного синтезу біодизельного палива – біодізелю. Встановлено, що найактивніші сильнокислотні вуглецеві каталізатори у вибраних процесах найкраще пришвидшували також реакцію отримання біодізелю.

## **Study of catalytic properties of the modified coals in the model reactions of synthesis and hydrolysis of ethers as a test method of being of effective catalysts for biodiesel fuel**

*A.S. Fedorishin, S.S. Stavitskaya*

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,  
13, Gen. Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine;  
Tel.: (044) 452-93-28, Fax: (044) 452-93-27; e-mail: ispe@ispe.kiev.ua*

The model reactions of acid type (esterification and hydrolysis of ethers), accelerated by O-, N-, S-, P- modified coals with the different amount of protogenic groups, as the test methods of being of the most effective catalysts of biodiesel synthesis. It is found that the most active strong-acid carbon catalysts in the chosen processes are the best for the acceleration of the reaction of biodiesel reception.

## Галогенування та амінування поверхневого шару активованого вугілля

В.Є. Дюк<sup>1</sup>, Л.М. Гріщенко<sup>1</sup>, О.М. Задерко<sup>1</sup>, Т.М. Безугла<sup>1</sup>, О.В. Місчанчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
Україна, 01601 Київ, вул. Володимирська, 60; тел: (044) 239-34-38;

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України,  
Україна, 03680 Київ, вул. Генерала Наумова, 17; тел: (044) 424-11-35

Проведено бромовання і хлорування активованого вугілля марки СКН, досліджено хімічні й термодесорбційні властивості отриманих зразків. Встановлено, що галогенування приводить до введення в поверхневий шар СКН до 0,5 ммоль/г бромю та 4,6 ммоль/г хлору. Прищеплені галогени є гідролітично стійкими за температур 30–100 °С. Термодесорбція бромю відбувається в температурному інтервалі 80–800 °С, хлору – 400–800 °С у вигляді відповідних галогеноводнів. Показано, що бром і частина прищепленого хлору (близько 25 %) хімічно активні й можуть бути заміщені на азотовмісні функціональні групи.

Активоване вугілля (АВ) завдяки великій питомій поверхні, розвиненій пористій структурі та хімічній стійкості у різних середовищах є перспективним матеріалом для адсорбції і каталізу [1]. Властивості АВ істотно залежать від функціональних поверхневих груп, які формуються під час його одержання або можуть бути введені в поверхневий шар модифікуванням [2]. Сучасні вимоги до вуглецевих носіїв, сорбентів і катализаторів полягають у цілеспрямованій зміні їх фізико-хімічних властивостей, що досягається введенням у поверхневий шар специфічних груп. Важливим завданням є функціоналізація поверхневого шару вугілля галогено-, азото- та сірковмісними групами, які, на відміну від кисневмісних груп, змінюють кислотно-основні властивості поверхні в широкому інтервалі, можуть бути ефективнішими центрами адсорбції металів і металовмісних сполук. Поверхневі групи, що містять гетероатом, можна сформувати з використанням крайових С=C-груп графенових поліароматичних структур АВ. Крайові подвійні зв'язки є перспективними активними центрами в реакції приєднання бромю [3].

Роботу присвячено вивченню взаємодії АВ з бромом і тетрахлоридом вуглецю, дослідженню властивостей отриманих галогеновмісних АВ. Розглянуто можливість використання синтезованих галогеновмісних прекурсорів для отримання азотовмісного АВ.

### Матеріали і методи дослідження

За вихідний матеріал було взято синтетичне активоване вугілля СКН, отримане піролізом вінілпіридинового полімеру та подальшою активацією одержаного карбоніату. Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції було одержано ізотерму адсорбції азоту на поверхні СКН. Питому поверхню СКН визначали з ізотерми адсорбції, використовуючи метод БЕТ ( $S_{\text{БЕТ}} = 1100 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Сумарний об'єм пор визначали за величиною адсорбції азоту при відносному тиску 0,95

( $V_s = 0,47 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

Бромували СКН за методиками, які не передбачають використання розчинників, що містять атоми галогену або можуть під час реакції утворювати галогеновмісні сполуки, здатні міцно адсорбуватися на поверхні АВ і в подальшому спотворювати результати аналізу.

**Бромовання СКН:** 5 г вихідного СКН обробляли 5 мл рідкого бромю або 50 мл водного розчину, що містить 10 % бромю і 15 % броміду калію, за кімнатної температури протягом 1 год. Після бромовання зразок піддавали дії 200 мл 10%-го розчину оксалату калію до припинення виділення  $\text{CO}_2$ . Осад відфільтровували, промивали водою до відсутності у промивних водах іонів  $\text{Br}^-$ , вакуумували за 80 °С протягом 2 год. Отримані зразки позначено як СКН- $\text{Br}_2$  та СКН- $\text{KBr}_3$ .

Оскільки хлорування насиченим водним розчином хлору (хлорною водою) веде лише до окиснення поверхні [4], як хлорувальний агент застосовували тетрахлорид вуглецю, який не має окиснювальних властивостей [5].

**Хлорування СКН:** крізь зразок вихідного СКН (5 г), нагрітого до 450 °С, пропускали газову суміш  $\text{Ar}-\text{CCl}_4$  протягом 1,5 год. Концентрація  $\text{CCl}_4$  в потоці становила  $2,03 \cdot 10^{-3}$  моль/л, швидкість потоку аргону – 50  $\text{см}^3/\text{хв}$ . Після проведення реакції зразок хлорованого вугілля (СКН- $\text{CCl}_4$ ) витримували в потоці аргону протягом 1 год, охолоджували до кімнатної температури.

З метою дослідження гідролітичної стійкості прищепленого галогену та визначення можливості проведення реакцій за його участю в поверхневому шарі АВ галогеновані зразки обробляли спиртово-водним розчином  $\text{KOH}$ , спиртовим розчином діетиламіну та водним розчином тіосульфату натрію протягом 40 хв за 110 °С. Далі зразки відмивали до нейтральної реакції промивних вод і висушували на повітрі за 120 °С.

Таблиця 1. Концентрація галогенів ( $C_{\text{Hal}}$ ), CO- й CO<sub>2</sub> поверхневих центрів і результати обробки основами галогенованих зразків СКН

Зразок	$\Delta m$ , г/г	$C_{\text{Hal}}$ , ммоль/г	$C(\text{CO})$ , ммоль/г	$C(\text{CO}_2)$ , ммоль/г	Основа	$\Delta C_{\text{Hal}}$ , %
СКН	0,03	–	0,25	0,10	–	–
СКН-KBr <sub>3</sub>	0,13	0,42	1,89	0,16	MeNH <sub>2</sub>	49
					Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61
СКН-Br <sub>2</sub>	0,10	0,44	1,62	0,17	MeNH <sub>2</sub>	50
					Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52
СКН-CCl <sub>4</sub>	0,16	4,58	1,93	0,98	MeNH <sub>2</sub>	77
					KOH	57

Заміщення галогену на залишки амінів: зразок СКН-Br<sub>2</sub>, СКН-KBr<sub>3</sub> або СКН-CCl<sub>4</sub> (1 г) заливали 20%-м спиртовим розчином аміну і нагрівали в автоклаві протягом 12 год. за температури 110 °С. Після цього вугілля промивали водою, розбавленим розчином соляної кислоти для видалення фізично сорбованого аміну, 10%-м розчином Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> для відновлення основного стану поверхневих аміногруп, потім знову водою до нейтральної реакції промивних вод і висушували на повітрі за 120 °С. Для модифікування використовували такі аміни: етилендіамін (En), діетиламін (Et<sub>2</sub>N), сульфоланілетилендіамін (SuEn), моноетаноламін (MEA), піперазин (Pi). Відповідні позначення амінів використано в назвах амінованих зразків, наведених у табл. 2.

Вміст галогену у зразках визначали методом Фольгарда з попереднім переведенням зразка в розчинну форму сплавленням його з NaOH в присутності NaNO<sub>3</sub> [6]. Термодесорбційні дослідження проводили з використанням методів термогравіметричного аналізу і термопрограмованої десорбції з ІЧ-спектрометричною реєстрацією газоподібних продуктів (ТГА-ТПДІЧ). Дослідження проводили у середовищі аргону в температурному інтервалі 30–800 °С зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв. Одночасно з реєстрацією зміни маси ІЧ-спектрометрично визначали концентрацію газоподібних продуктів десорбції (CO, CO<sub>2</sub>). Методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС) досліджено температурні інтервали та продукти розкладання галогеновмісних груп.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Методом хімічного аналізу встановлено (табл. 1), що кількість прищепленого бромованого (C<sub>Hal</sub>) слабко залежить від використаного бромувального агента і становить 0,42–0,44 ммоль/г. При хлоруванні СКН кількість прищепленого хлору дорівнює 4,58 ммоль/г.

Аналіз даних ТПДМС показав, що в мас-спектрах СКН-Br<sub>2</sub> й СКН-KBr<sub>3</sub> найбільшу інтенсивність серед бромовмісних продуктів десорбції мають фрагменти з m/z 80 і 82 (містяться в однакових кількостях), що вказує на десорбцію HBr. Інтенсивності фрагментів з m/z 79 і 81 (атоми бромованого) істотно (в 2–3 рази) менші за інтенсивність виділення HBr, що свідчить про утворення атомів бромованого в результаті розриву зв'язку Н-Br після

десорбції з поверхні. Мас-спектри бромованих зразків не містять сигналів з m/z 158, 160 і 162, які відповідають Br<sub>2</sub>. Отже, для бромованих зразків основним продуктом деструкції бромовмісного поверхневого шару є HBr. Він виділяється в двох температурних інтервалах: 170–450 і 500–800 °С з максимумами за 250 ± 20 і 620 ± 20 °С.

Методом ТПДМС встановлено, що деструкція хлоровмісних груп у поверхневому шарі СКН-CCl<sub>4</sub> відбувається за температур, вищих за 400–450 °С, з утворенням HCl (m/z 36 і 38). В мас-спектрах СКН-CCl<sub>4</sub> відсутній молекулярний хлор, а атомарний хлор виділяється значно менш інтенсивно і симбатно до виділення HCl.

Отже, деструкція бромовмісних й хлоровмісних поверхневих груп, незважаючи на істотно різні умови хлорування та бромовання, відбувається з утворенням галогеноводню.

На рис. 1 наведено одержані методом ТГА-ТПДІЧ температурні залежності зміни маси й виділення основних продуктів розкладання (CO, CO<sub>2</sub>) поверхневих груп для вихідного бромовмісного й хлоровмісного СКН. Крім оксидів вуглецю, з поверхні зразків відбувається десорбція фізично сорбованої води, про що свідчить істотний ефект зміни маси з максимумом при 100 °С.

Для вихідного СКН (рис. 1, а) спостерігається відносно невелика загальна втрата маси ( $\Delta m$ ) в усьому температурному інтервалі, що свідчить про невисоку концентрацію поверхневих кисневмісних груп. Виділяється CO<sub>2</sub> в температурному інтервалі 250–750 °С, однак у сумі C(CO<sub>2</sub>) не перевищує 0,10 ммоль/г, що відповідає дуже незначним концентраціям поверхневих карбоксильних, ангідридних і лактонних груп. CO масою 0,25 ммоль/г виділяється за температур, вищих за 500 °С, що вказує на наявність у поверхневому шарі лише високотемпературних СО-центрів (фенольних груп).

Для бромованих зразків (рис. 1, б) в температурному інтервалі 170–450 °С  $\Delta m$  збільшується в 2–4 рази порівняно з вихідним СКН, що разом зі встановленим виділенням HBr за цих температур свідчить про деструкцію бромовмісних поверхневих груп.



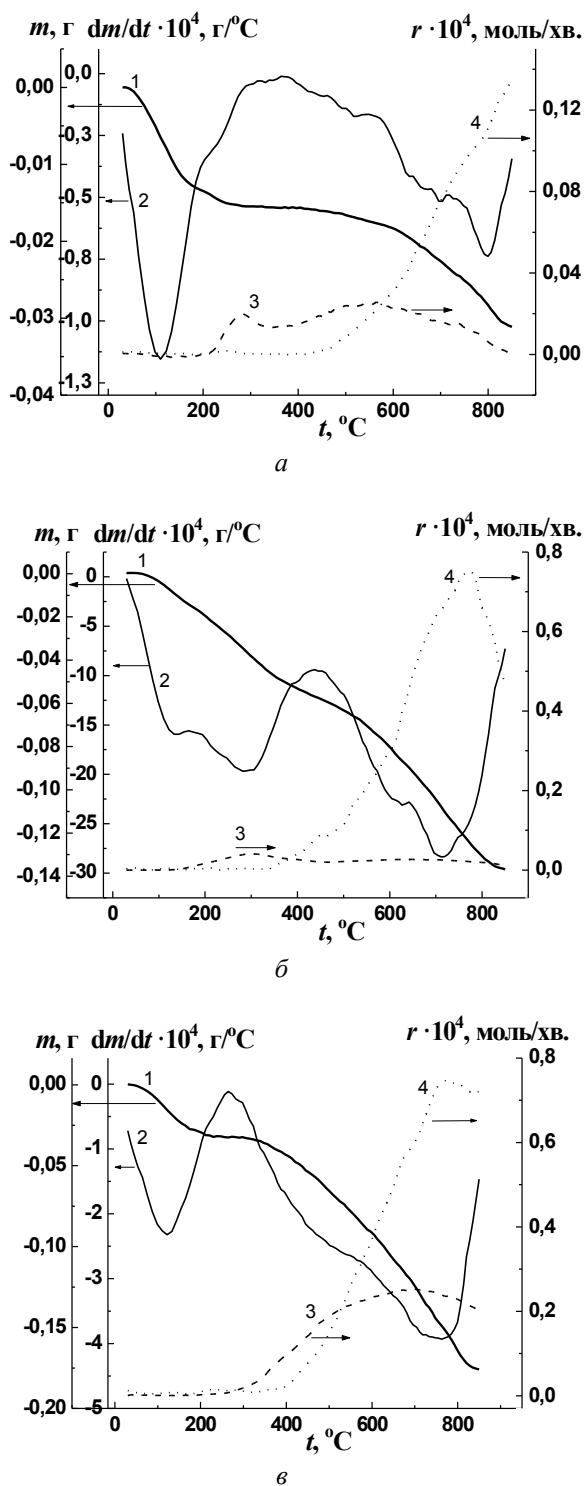


Рис. 1. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1), диференціальній формі (2), швидкості виділення  $\text{CO}_2$  (3) та  $\text{CO}$  (4) для СКН (а), СКН- $\text{KBr}_3$  (б), СКН- $\text{CCl}_4$  (в)

Кількість  $\text{HBr}$ , яка десорбується за цих температур, визначали як різницю між загальною втратою маси та масою, що відповідає вмісту  $\text{CO}_2$ -центрів (карбоксільні групи), які також розкладаються в цьому температурному інтервалі. Розрахована концентрація бромиду, що десорбується з поверхні СКН- $\text{KBr}_3$  або СКН- $\text{Br}_2$  в температурному інтервалі  $170\text{--}450^\circ\text{C}$ , складає  $0,20\text{--}$

$0,24$  ммоль/г, що відповідає приблизно половині від загальної кількості бромиду в цих зразках.

Методом ТГА-ТПДЧ встановлено також, що порівняно з вихідним СКН для СКН- $\text{KBr}_3$  та СКН- $\text{Br}_2$  відбувається дуже невеликий приріст  $\text{CO}_2$ -центрів і, навпаки, значне зростання (в  $5\text{--}7$  разів)  $\text{C}(\text{CO})$ , що свідчить про паралельне окиснення поверхні зразків з утворенням фенольних груп [7].

Для СКН- $\text{CCl}_4$  характерне збільшення  $\Delta m$  більш як у 2 рази за рахунок додатково сформованих високотемпературних ( $>400^\circ\text{C}$ ) кисневмісних груп порівняно з вихідним СКН (рис. 1, в). Згідно з температурними інтервалами, виділення  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$ , сформованими  $\text{CO}$ -центрами є фенольні групи, а  $\text{CO}_2$ -центрами – лактонні групи [7]. На відміну від СКН- $\text{KBr}_3$  й СКН- $\text{Br}_2$ , кисневмісні групи на поверхні СКН- $\text{CCl}_4$  формуються за механізмом старіння зразків, що включає взаємодію кисню повітря з найактивнішими ділянками поверхні зразка вже після завершення реакції хлорування. Кількість хлору, який може бути термічно елімінований у температурному інтервалі до  $800^\circ\text{C}$  (різниця між загальною втратою маси і масою  $\text{CO}$  й  $\text{CO}_2$ ), становить близько  $1,3$  ммоль/г. Елімінування лише частини хлору (близько  $28\%$ ) від кількості, визначеної хімічним аналізом ( $4,58$  ммоль/г), вказує на значну термічну стійкість хлоромісних поверхневих груп. Значний вміст прищепленого хлору та його високу термічну стійкість можна пояснити утворенням поверхневих  $\text{CCl}_3$ -груп. Підтвердженням можливості формування саме таких поверхневих центрів є експериментально встановлений термічний гомоліз тетрахлориду вуглецю з утворенням  $\bullet\text{Cl}$  та  $\bullet\text{CCl}_3$  радикалів [8–10], що здатні приєднуватися за місцем подвійного зв'язку АВ з утворенням  $\text{Cl-}$  та  $\text{CCl}_3$ -групи в однакових кількостях. Як відомо [11], при обробці тетрахлоридом вуглецю чи іншими тетрагалогенідами вуглецю деяких сполук із подвійним зв'язком в умовах, що сприяють радикальному перебігу реакції, утворюються галогенопохідні, які містять галоген і трихлорметильну групу при насиченому зв'язку.

Дослідження можливості використання галогенованих СКН як прекурсорів для подальших синтезів включало вивчення гідролітичної стійкості прищепленого бромиду та хлору. Встановлено, що за тривалого зберігання зразків за кімнатної температури на повітрі вміст галогенів у них не змінюється. Галогеновані зразки не гідролізували також і при нетривалому кип'ятінні (15 хв) у воді, що вказує на достатню стійкість прищепленого галогену. Визначено, що після обробки  $20\%$ -ми водними розчинами слабких основ різної природи (метиламін або тіосульфат натрію) протягом 40 хв за  $100^\circ\text{C}$  в зразках залишається ( $\Delta\text{C}_{\text{Hal}}$ )  $50\text{--}60\%$  бромиду та близько  $75\%$  хлору (табл. 1). При обробці СКН- $\text{CCl}_4$  спиртово-водним розчином гідроксиду калію протягом 40 хв відщеплюється більшість галогену, ймовірно, внаслідок додаткового гідролізу частини

Таблиця 2. Результати термогравіметричного аналізу зразків СКН, модифікованих амінами

Зразок	$t_{\max}$ , °C	$\Delta m_N$ , г/г	$C_N$ , ммоль/г
СКН-Br <sub>2</sub> -En	310±10	0,032	0,33
СКН-Br <sub>2</sub> -Et <sub>2</sub> N	295±10	0,046	0,42
СКН-KBr <sub>3</sub> -Et <sub>2</sub> N*	330±10	0,045	0,41
СКН-Br <sub>2</sub> -MEA	330±10	0,071	0,73
СКН-Br <sub>2</sub> -Pi	295±10	0,027	0,22
СКН-Br <sub>2</sub> -SuEn	320±10	0,106	0,49
СКН-CCl <sub>4</sub> -En	300±10	0,037	0,38
СКН-CCl <sub>4</sub> -Et <sub>2</sub> N	300±10	0,046	0,42
СКН-CCl <sub>4</sub> -MEA	280±10	0,067	0,69
СКН-CCl <sub>4</sub> -Pi	315±10	0,041	0,33
СКН-CCl <sub>4</sub> -SuEn	290±10	0,130	0,61

\* Для одержання СКН-Br-Et<sub>2</sub>N було використано зразок СКН-KBr<sub>3</sub>, оброблений розчином Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (продукт I) та в подальшому проведено обробку діетиламіном протягом 12 год

трихлорметильних груп. Отже, незалежно від природи розчинника (вода, спирт) й основи з поверхні галогенованих зразків відщеплюється близько половина бромиду та лише близько 25 % хлору.

Отримані дані можна пояснити існуванням двох форм прищепленого галогену, властивості яких описує схема 1. Як впливає зі схеми, від галогенованого СКН (I) внаслідок нетривалої дії основи (NHRR') відщеплюється частина галогену (половина бромиду і чверть хлору) у вигляді галогеноводню (друга стадія схеми) з утворенням продукту (II), що містить один атом бромиду, або CCl<sub>3</sub>-групу.

Так само близько половини бромиду може відщепитись у вигляді HBr при нагріванні бромованого СКН до 250–290 °C, що підтверджено методами ТПДМС і ТГА–ТПДЧ. Ймовірно, частина бромиду відщеплюється за невисоких температур за іонним механізмом, а інша частина – за високих температур за радикальним меха-

нізмом. Відщеплення молекул HCl також можливе при нагріванні, однак для цього потрібні дещо вищі температури. Деструкція CCl<sub>3</sub>-груп при нагріванні до 800 °C практично не відбувається, що обумовлено їхньою високою термічною стійкістю [12]. Половина бромиду і чверть хлору видаляється порівняно легко внаслідок відновлення подвійного зв'язку C=C, який входить до загальної системи спряжених зв'язків вуглецевої матриці. Така поведінка подвійного зв'язку є доволі типовою для органічних речовин і полімерів, подвійний зв'язок у молекулах яких спряжений з карбонільною групою, ароматичним ядром або іншим π-донорним центром [13]. Механізм процесу полягає у відщепленні протона від атома вуглецю, сусіднім з атомом вуглецю, з'єднаним із галогеном, та утворенні карбаніона, стабілізованого внаслідок делокалізації заряду на великій площі вуглецевої матриці [14].

Тривала обробка (12 год) зразків СКН-Br<sub>2</sub>, СКН-KBr<sub>3</sub>, СКН-CCl<sub>4</sub> спиртовими розчинами амінів при нагріванні призводить до повного вилучення бромиду й часткового (20–50 %) вилучення хлору з поверхневого шару АВ (дані хімічного аналізу). Характерною ознакою температурних залежностей втрати маси амінованих зразків (рис. 2) є наявність двох інтервалів втрати маси (крім виділення води): низькотемпературного (200–400 °C) та високотемпературного (> 500 °C). За низькотемпературним ефектом втрати маси було розраховано масу десорбованого аміну ( $\Delta m_N$ ). Температура максимальної швидкості десорбції прищеплених амінів ( $t_{\max}$ ) становить 300±20 °C і не залежить від використаного аміну та прекурсора (табл. 2). Визначені температури істотно перевищують температури кипіння амінів, що свідчить про хімічне закріплення аміну на поверхні. Поверхневі концентрації нанесених амінів ( $C_N$ ) розраховано за ефектами зменшення маси внаслідок десорбції амінів ( $\Delta m_N$ ) у температурному інтервалі 170–400 °C (табл. 2). Поверхневі концентрації прищеплених амінів, як і температури їх деструкції, не залежать від природи аміну та його молекулярної маси. Цей факт також підтверджує ковалентне прищеплення амінів до поверхні СКН. Високотемпературний інтервал втрати маси відповідає деструкції фенольних і CCl<sub>3</sub>-груп.

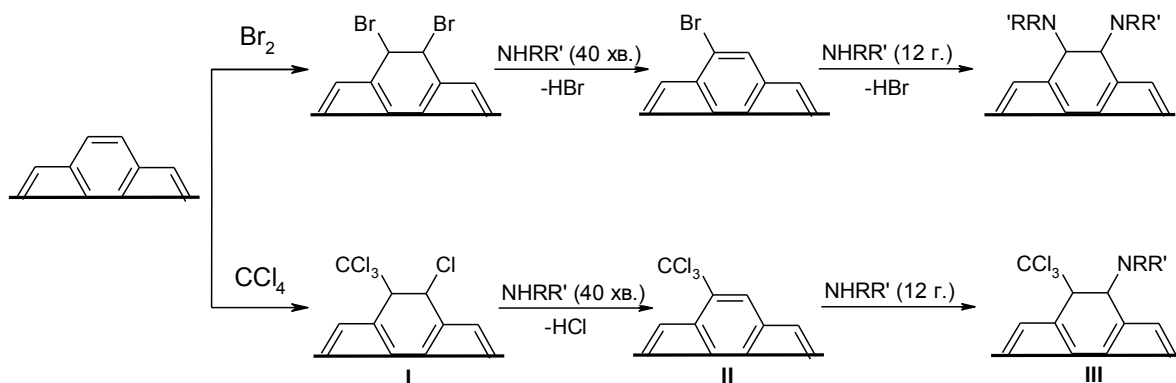


Схема 1. Бромовання, хлорування та амінування поверхні СКН

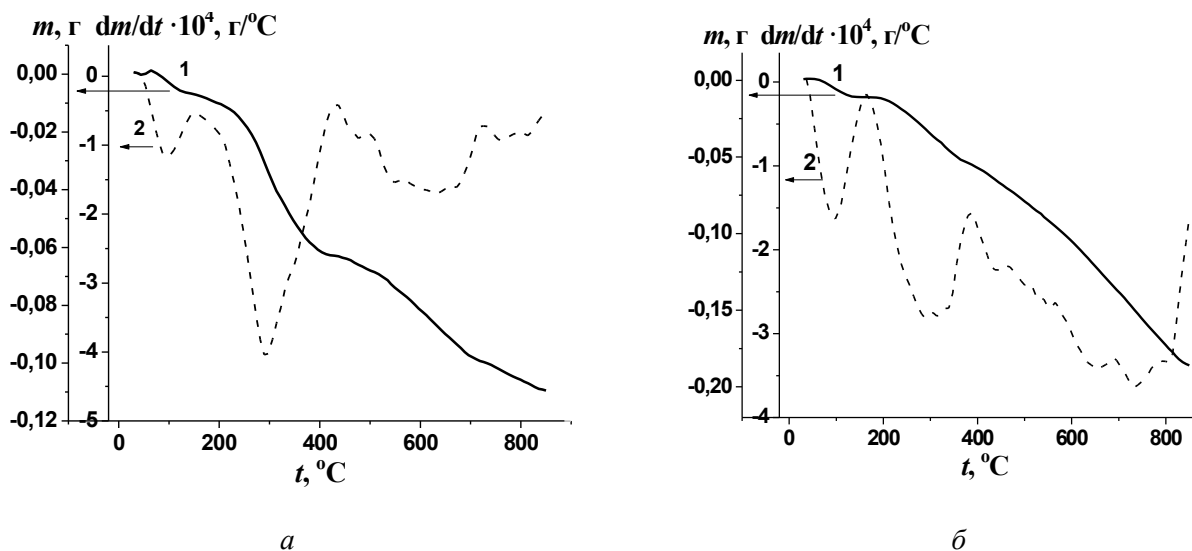


Рис. 2. Типові температурні залежності зміни маси в інтегральній (1), диференціальній формі (2) для СКН-Br<sub>2</sub>-Et<sub>2</sub>N (а) та СКН-CCl<sub>4</sub>-Et<sub>2</sub>N (б)

C<sub>N</sub> зразків, одержаних на основі бромованих СКН, становить 0,22–0,49 ммоль/г, що відповідає концентрації прищепленого броду (продукт I). Заміщення броду на аміні описує наведена вище схема 1: атом броду (продукт I) заміщується на залишок аміну (продукт II). Показовим фактом, що підтверджує цю схему, є однакові концентрації прищепленого аміну в зразках, одержаних за використання для амінування продуктів I і II (зразки СКН-KBr<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>N та СКН-KBr<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>N\*).

C<sub>N</sub> зразків, одержаних на основі хлорованих СКН, становить 0,33–0,69, що значно менше за кількість хлору, який при цьому відщеплюється.

Ймовірною причиною меншої концентрації прищеплених амінів для хлорованого СКН є просторові ускладнення, пов'язані з присутністю CCl<sub>3</sub>-групи поряд з активним центром для прищеплення аміну. Дані для амінованих зразків, отриманих на основі бромованого і хлорованого вугілля, корелюють між собою: в обох випадках найменше приєднується піперазину і найбільше – моноетаноламіну. Менша кількість прищепленого аміну характерна для зразків СКН-Br<sub>2</sub>-Pi та СКН-CCl<sub>4</sub>-Pi, що пов'язано з просторовими ускладненнями при прищепленні піперазину. Більша кількість прищепленого моноетаноламіну, ймовірно, пов'язана з його міцнішою адсорбцією на полярних групах СКН. Отже, в результаті обробки галогеновмісних СКН в поверхневий шар вводиться 0,22–0,73 ммоль/г аміногруп.

Таким чином, галогенуванням активованого вугілля марки СКН отримано зразки, що містять на поверхні ~0,45 ммоль/г броду та 4,58 ммоль/г хлору. У результаті дослідження хімічних і термодесорбційних властивостей цих зразків встановлено, що прищеплені галогени є гідролітично стійкими за температур до 100 °С. Термодесорбція бромовмісних груп спостерігається в температурному

інтервалі 80–800 °С, хлоровмісних груп – в інтервалі 300–800 °С. Показано, що бром і частина прищепленого хлору (близько 25 %) є хімічно активні й можуть бути заміщені на азотовмісні функціональні групи.

1. Стайлз Э.Б., *Носители и нанесенные катализаторы*, Москва, Химия, 1991.
2. Diyuk V., Zaderko A., Grishchenko L. et al., *Catalysis-Communications*, 2012, (27), 33–37.
3. Быков Д.А., Задерко А.Н., Дацюк А.М. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2008, **44** (1), 30–34.
4. Yuan J.-M., Chen X.-H., Chen X.-H. et al., *Carbon*, 2008, **46**, (9), 1266–1269.
5. Budarin V.L., Clark J.H., Gorlova A.A. et al., *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, **62** (2), 349–352.
6. ISO 1841–1:1996.
7. Shen W., Li Z., Liu Y., *Recent Patents Chem. Eng.*, 2008, **1**, 27–40.
8. Шилов А.Е., Сабирова Р.Д., *Журн. физ. химии*, 1960, **34** (4), 860–865.
9. Шилов А.Е., Сабирова Р.Д., *Там же*, 1959, **33** (6), 1365–1368.
10. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckly F., *Active Carbon*, New York, Basel, Marcel Dekker, 1988.
11. Безменова Т.Е., *Химия тиолен-1,1-диоксидов*, Киев, Наук. думка, 1981.
12. Elzinga J., Hogeveen H., *J. Org. Chem.*, 1980, **45** (20), 3957–3969.
13. Шусторович Е.М., *Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи*, Москва, Наука, 1967.
14. Стражеско Д.Н., *Адсорбция и адсорбенты*, 1976, (4), 3–14.

## Галогенирование и аминирование поверхностного слоя активированного угля

*В.Е. Диук<sup>1</sup>, Л.М. Грищенко<sup>1</sup>, А.Н. Задерко<sup>1</sup>, Т.М. Безугла<sup>1</sup>, А.В. Мисчанчук<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 60; тел: (044) 239-34-38;*

<sup>2</sup>*Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины,  
Украина, 03680 Киев, ул. Генерала Наумова, 17; тел: (044) 424-11-35*

Проведено бромирование и хлорирование активированного угля марки СКН, исследованы химические и термодесорбционные свойства полученных образцов. Установлено, что галогенирование приводит к введению в поверхностный слой СКН до 0,5 ммоль/г брома и 4,6 ммоль/г хлора. Привитые галогены являются гидролитически устойчивыми при температурах 30–100 °С. Термодесорбция брома наблюдается в температурном интервале 80–800 °С, а хлора – 400–800 °С в виде соответствующих галогеноводородов. Показано, что бром и часть привитого хлора (около 25 %) являются химически активными и могут быть замещены на азотсодержащие функциональные группы.

## Halogenation and amination of the surface layer of activated carbon

*V.E. Diyuk<sup>1</sup>, L.M. Grishchenko<sup>1</sup>, A.N. Zaderko<sup>1</sup>, T.M. Bezugla<sup>1</sup>, A.V. Mischanchuk<sup>2</sup>*

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
60, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine, Tel: (044) 239-34-38;*

<sup>2</sup>*Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,  
17, General Naumov Str., 03680 Kyiv, Ukraine, Tel: (044) 424-11-35*

Bromination of activated carbon SCN with liquid bromine and aqueous solution of complex  $\text{Br}_2\text{-KBr}$  and chlorination with  $\text{CCl}_4$  vapours in the gas phase at 450 °C were carried out. Chemical and thermal desorption properties of the obtained samples were investigated. It was established that halogenation caused the introduction of bromine up to 0,5 mmol/g and 4,6 mmol/g of chlorine into the surface layer of SCN. Grafted halogens are hydrolytically stable at 30–100 °C. Thermal desorption of bromine is observed in the temperature range 80–800 °C, and chlorine in the range 400–800 °C in the form of corresponding hydrogen halides. According to TGA–TPDIR method it was found that a slight increase of  $\text{CO}_2$ -centres and a significant increase (5–7 times) of the concentration of CO-centres occur for  $\text{SCN-KBr}_3$  and  $\text{SCN-Br}_2$  compared to the original SCN, that indicates the parallel sample surface oxidation with the formation of phenol groups. Unlike  $\text{SCN-KBr}_3$  and  $\text{SCN-Br}_2$  samples, the formation of oxygen-containing groups on the surface of  $\text{SCN-CCl}_4$  occurs according to the mechanism of aging of samples and includes the interaction of oxygen with the most active areas of the sample surface when the reaction of chlorination is completed. Treatment of the halogenated samples with alcohol solutions of amines of different origin at heating leads to the complete removal of bromine and partially (about 20–50 %) removal of chlorine and causes the introduction of N-containing functional groups into the surface layer of carbon. The concentration of amino-groups in the surface layer of SCN is equal to 0,22–0,73 mmol/g.

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

(Київ, 27–28 березня 2014 р.)

**ТЕЗИ**

UDC 541.49, 541.428, 541.127

© 2014

**Novel metal complexes of Schiff bases  
as multifunctional additives for alternative fuels**

*Ye.O. Bozhko, Ye.V. Sheludko, R.S. Zhyla, V.S. Pilyavsky, Ye.V. Polunkin*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine, Kyiv  
Department of homogeneous catalysis and additives to petroleum products*

Metal complexes of Schiff bases have a number of valuable properties that determine their practical applications in various fields of science, technology and medicine.

We have synthesized some metal salen complexes. These types of compounds are effective antioxidants. On the basis of antioxidative studies it is clear that the copper (II) azomethine complex acts catalytically. The chain termination of organic compounds oxidation occurs repeatedly ( $f > 350$ ). For instance, the inhibitory efficiency rate ( $f_{k_{ROO}}$ ) of Cu complex of N-salicylidene-4-octyloxyaniline are given in Table. The initiated oxidation of benzyl alcohol used as a model reaction ( $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  mol/(l·s), 50 °C).

Inhibitor	$f_{k_{ROO}}, 10^5, 1/(\text{mol}\cdot\text{s})$
N-(4-hydroxysalicylidene)-4-octyloxyaniline (1)	0,07
bis [N-salicylidene-4-octyloxy] copper (II) (2)	9,8
2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol (3)	0,26

Comparing their activity, we found that the complex (2) greatly exceeds the known acceptor peroxide radicals (3).

The findings reveal that the introduction of carboxyl groups in the structure of the ligand compared with other groups greatly enhances the value of the critical load indicator substrate (ethanol, fuel E-85) with the addition of complexes. Thus, for complexes Cu, Zn, La with hydrocarbon substituents increase the critical load factor is 1,6, and for compounds containing –COOH and –OH groups in their structure, this figure rises up to 2,5.

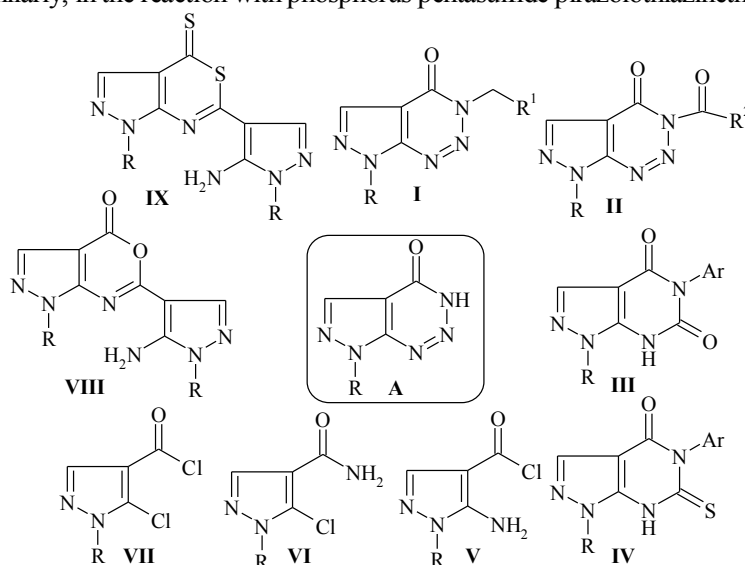
Schiff bases metal complexes could be used as an antioxidant and wear-reducing additives for alternative motor fuels.

## Properties of Pyrazolo[3,4-D][1,2,3]triazin-4-ones and products of their transformation

*A.O. Gurenko, B.M. Khytova, S.V. Klyuchko, V.S. Brovarets*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS Ukraine,  
Department of chemistry of bioactive nitrogencontaining heterocyclic bases*

In this paper the synthetic potential of insufficiently studied pyrazolotriazines **A** is considered. Pyrazolotriazines **A** were prepared by diazotization of 5-amino-4-carboxamide pyrazoles with aqueous sodium nitrite. Pyrazolotriazines are regioselectively alkylated and acylated at center N-3 to form the structures **I**, **II**. Heating of compounds **A** with isocyanates and isothiocyanates results in triazine ring destruction and formation of substituted pyrazolopyrimidine **III** and pyrazolothio-pyrimidines **IV** respectively. Treatment of pyrazolotriazines **A** with thionyl chloride, leads to acid chlorides **V** and the amide **VI** depending on reaction conditions. As a result of interaction of compounds **A** with phosphorus oxychloride, acid chloride **VII** is formed. Heating of pyrazolotriazines **A** with phosphorus pentoxide in dioxane leads to the formation of substituted pirazolooxazines **VIII**. Similarly, in the reaction with phosphorus pentasulfide pirazolothiazinethiones **IX** are formed.



## Focusing of protons' current by weak magnetic field

*P.Y. Yevdokimov, R.V. Korzh, V.A. Bortyshevskiy*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,  
Laboratory of Zeolite Catalysts and Sorbents*

Here we study the possibility of focusing the current of protons in solids by weak magnetic field with intensity of 1.3 T. Protons were obtained by the electrolysis of a 5 % aqueous solution of  $H_2SO_4$ . They were transported through the proton conductor based on Nafion-117 introduced into pores of tubes from alumina-zirconium ceramics. The collective cathode was made in the form of a cylinder or cone. These forms of cathodes were selected for the following reasons. A positive charge moving in an electric field  $E$  and a constant magnetic field  $B$  is acted by the Lorentz force which curved the trajectory of the proton. This curvature in terms of the cylindrical cathode causes the protons to pass through an uniform electric field around. The vector of Lorentz force is directed from the plane of the drawing. When using the cathode as a cone, proton moves in a nonuniform electric field.

The results of current-voltage tests have shown that the study proton conductor has two zones of proton conductivity: low potential at 0,3–0,75 V with the change of the conductivity of 2–2,5 orders, and high potential at 1,5–3,0 V with the conductivity rise to 1–1,5 orders. The application of the perpendicular magnetic field regardless of its direction encourages sensitivity to changes in low potential region. These results give a positive assessment for the possibility of creating the sources of currents of protons, which could be regulated and focused by electric and magnetic fields, for new catalytic processes.

## Perspectives of bioethanol using in biodiesel synthesis

S.O. Zubenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
Department of Catalytic Synthesis*

The fuels of the biological source base are as the alternative to the usual petroleum fuels. Biodiesel is produced as a rule by methanol homogeneous catalytic transesterification of vegetable oils and the fats. The using of bioalcohol for biodiesel synthesis makes the raw materials for its production fully renewable. Today bioethanol is the most utilized bioalcohol in the world. Simultaneously *n*-butanol using as a transesterification agent have been proposed by some researchers.

Now *n*-butanol production becomes in new wave of development. Modern technologies of biobutanol synthesis allow producing relatively cheap alcohol.

The principal scheme of production of butyl esters of fatty acids of vegetable oils on the base of literature data has been proposed. The process includes fermentation of natural materials like halm with butanol, ethanol and acetone mixture production. Nowadays technologies of the butanol separation allow obtaining pure alcohol. There are two ways of glycerin as by-product of transesterification applying: its fermentation for biobutanol production or its acetalization by acetone to produce solketal, which can be use as fuel additive.

Transesterification of linseed oil by *n*-butanol have been studied. The investigation has been carried out in a wide range of reaction conditions: temperature (20–80 °C), reaction time (1–6 hours), alcohol/oil molar ratio (5–10) and amount of catalyst KOH (1–2 wt. %). The best yield of esters (87,5 %) has been obtained at 20 °C, 2 % KOH, 6 hrs., alcohol/oil molar ratio 10.

Therefore, biobutanol can be considered as a perspective alcohol for more careful investigation as transesterification agent for biodiesel production.

UDC 541.49:541

## Study of the complexation of Calix[4]arene hydroxymethylphosphonic acid with amino acids and N-acetyltryptophan amide by RP HPLC

O.I. Kalchenko<sup>1</sup>, S.O. Cherenok<sup>1</sup>, R.V. Rodik<sup>1</sup>, Y. Mely<sup>2</sup>, V.I. Kalchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
02660, Murmanska str. 5, Kyiv, 94, Ukraine, E-mail: oik@ioch.kiev.ua*

<sup>2</sup>*Universite de Strasbourg, 74, Laboratoire de Biophotonique et Pharmacologie UMR CNRS,  
Strasbourg, Route Du Rhin, 60024, BP, 67401 Illkirch Cedex, France*

Calixarenes and their derivatives are widely used as a molecular platforms on the design of the artificial receptors for the recognition and binding of organic substrates [1–3]. The calixarene hydroxymethylphosphonic acid (CPA) complexation with amino acids and N-acetyltryptophan amide (NATA) were studied. The binding constants of the CPA complexes with amino acids and NATA (20000–40000 M<sup>-1</sup>) were calculated.

It was established that CPA is an effective receptor for the recognition and binding for amino acids and NATA. The influence of the nature of the substituents in the amino acid molecules on the binding constants of CPA inclusion complexes was studied. The correlation of the binding constant values with the Log P of amino acids has been made. CPA is an effective binder of the amino acids and NATA in water solution. These results provide the foundation for the design of the protein inhibitor (by Trp residue) that will block the activity of the HIV virus in the human body. The study of CPA in molecular recognition and binding of Trp residues in proteins is in progress.

1. O. Kalchenko, S. Cherenok, R. Rodik, A. Drapailo, S. Miroshnichenko, V. Kalchenko. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 2011, **186**, 898.

2. O. Kalchenko, S. Cherenok, O. Yushchenko, V. Kalchenko. *J. Incl. Phenom.*, 2013, **76**, 29.

3. O. Kalchenko, A. Drapailo, S. Shishkina, O. Shishkin, S. Kharchenko, V. Gorbachuk, V. Kalchenko. *Supramol. Chem.*, 2013, **25**, 263.

## Autohydrolysis of pentosecontaining raw material

*D.S. Kamenskyh, T.V. Tkachenko, V.O. Yevdokymenko, D.A. Matviychuk, V.I. Kashkovskiy*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, Kyiv  
Department of Organic and Petrochemical Synthesis*

Now biomass is one of the main promising sources of energy and raw materials. Since Ukraine is agriculture country the best raw materials for autohydrolysis are agriculture waste e.g. straw, corn cobs, different plants stalks etc. The 80 mil. ton they one were formed in 2012 year.

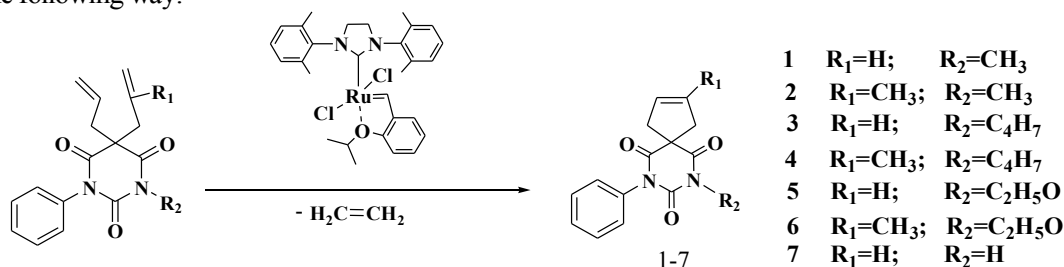
We were worked out and assembled laboratory equipment on this investigation stages. Corn cobs composition was identified. It was ascertained that they consist of carbohydrates, cellulose and lignin 0,8, 43, 41 % (as weight percent of dry samples) respectively. It should be noted that particle size of original herbaceous lignocellulosic biomass hadn't effect on final product. Dependence of corn cobs autohydrolysis versus contact time was investigated at 200 °C and pressure by saturated vapor or excess argons pressure from bottle. Extremal dependence of sugars and lignin amount versus contact time was obtained. Ceiling amount of sugars and minimum lignin observed at a 30-minute processing of raw materials in the reactor at 200 °C was established. The use of excessive pressure is shown achieves a greater degree of release of soluble carbohydrates compared with data for the reaction without excessive pressure.

## The new spirocycloalkenic N-aryl-N'-alkylpyrimidine-2,4,6-trione derivatives synthesis by means of ring-closing

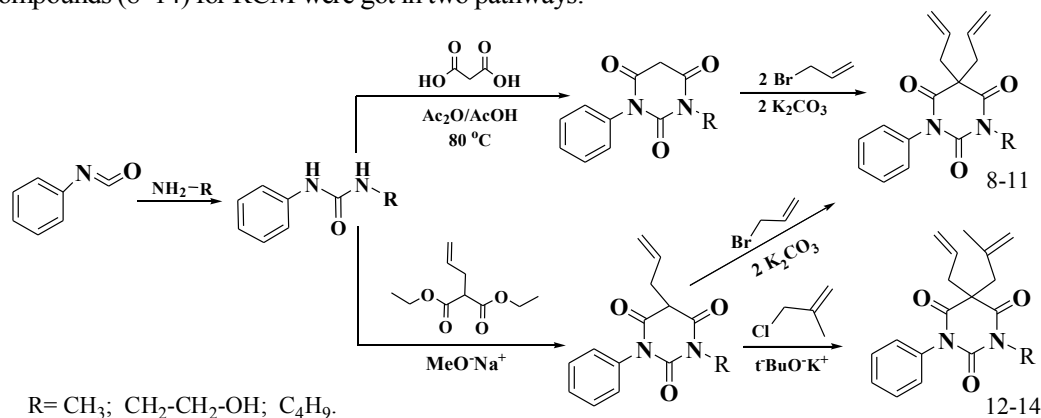
*N.I. Kobyzhcha, V.M. Holovatiuk, Yu.V. Bezugly, V.I. Kashkovsky*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS Ukraine,  
Department of organic and petrochemical synthesis*

It has been synthesized the new series of 5-spiropyrimidine-2,4,6-triones (1–7) via ring-closing metathesis reactions (RCM) in the following way:



Starting compounds (8–14) for RCM were got in two pathways:



The structures of all new synthesized compounds were verified by NMR spectroscopy (1H).

The virtual screening of resulting products (1–7) was realized by means of Prediction Activity Spectra for Substances program. The obtained data were shown, that the aforementioned compounds could be testosterone 17beta-dehydrogenase (NADP+) inhibitors, anaphylatoxin receptor antagonist, kidney function stimulant also they may have antieczematic and other biological activities with a high probability.



## Development model system for determining of influence of physiological activity substances on key enzymes of oxylipin synthesis

*V.M. Kopich, G.I. Kharitonenko, T.D. Skaterna, O.V. Kharchenko*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine  
02660, Kyiv-94, Murmanskaya str. 1, Ukraine, kopich@bpci.kiev.ua*

It was investigated the influence of brassinosteroids, abscisic acid, lysophospholipids, phosphatidic acid, 13-hydroperoxide linoleic acid on 9- and 13-lipoxygenases activity, key enzymes of oxylipin synthesis *in vivo* and *in vitro* model systems. Determined value  $V_{max}$ ,  $[S]_{0,5}$  and  $h$  for lipoxygenase oxidation of linoleic acid with and without of 50  $\mu$ M lysophosphatidylinositol are  $114,04 \pm 25,8$  and  $3,29 \pm 0,08$   $\mu$ mole/min;  $0,48 \pm 0,05$  and  $0,12 \pm 0,002$  mM;  $2,44 \pm 0,05$  and  $3,81 \pm 0,14$  respectively. In model systems of mechanical wounding on potato tubers *in vivo* under conditions of exogenous 1  $\mu$ M linoleic acid 13-hydroperoxide application was found a significant decrease in lipoxygenase oxidation velocity and biotransformation of linoleic acid 13-hydroperoxide. It was determined the inhibitory effect of 10  $\mu$ M phosphatidic acid on linoleic acid 13-hydroperoxide biotransformation. To significant changes in the activity of plant 9- and 13-lipoxygenase at low temperature, high salt concentration and under exogenous 1  $\mu$ M 24-epibrassinolide and 10  $\mu$ M abscisic acid influence were founded. Obtained results indicate on possibility to involve lysophospholipids, brassinosteroids, lipoxygenase primary metabolites to regulation of lipoxygenase cascade and communication between multiple signaling pathways of plant cells.

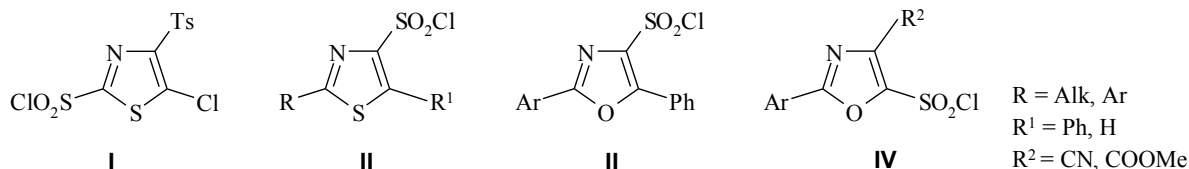
UDC 547.787+547.853+548.737

## Synthesis and properties of new 1,3-thiazol- and 1,3-oxazolesulfonylchlorides and their derivatives

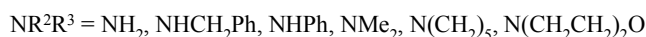
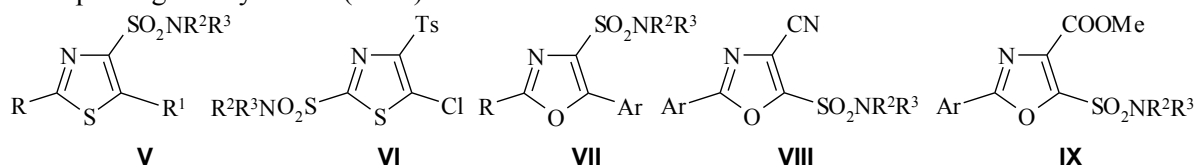
*A.M. Kornienko, S.G. Pilyo, V.M. Prokopenko, V.S. Brovarets*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS Ukraine,  
Department of Chemistry of Bioactive Nitrogencontaining Heterocyclic Bases*

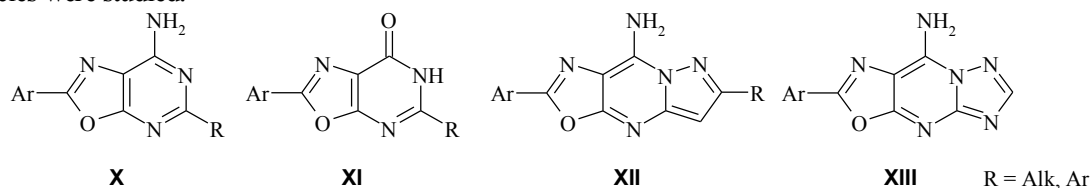
We developed preparative syntheses of 1,3-thiazol- and 1,3-oxazolesulfonyl-chlorides (I - IV).



Corresponding sulfonylamides (V-IX) were also obtained.



Reactions of 2-aryl-4-cyano-1,3-oxazol-5-sulfonylchlorides and 2-aryl-1,3-oxazol-4-methoxycarbonyl-5-sulfonylchlorides with amidines, aminopyrazoles and aminotriazole with formation of bicyclic (X, XI) and tricyclic (XII, XIII) azaheterocycles were studied.



Species with high antivirus and anticancer activity were found among synthesized compounds.

## Influence of conditions of the zeolite X ammonium hexafluorosilicate modification on the toluene with methanol alkylation

*M.M. Krylova, Yu.G. Voloshyna, V.V. Ivanenko, O.P. Pertko, L.K. Patrylak, K.I. Patrylak*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, Kyiv,  
Department of Catalytic Synthesis*

Styrene is the most desired product of the toluene with methanol side-chain alkylation reaction. The reaction proceeds over the base catalysts like low silica alkaline-exchanged zeolites, but with utterly low selectivity. Xylene isomers concurrently appear on the such contacts as the result of ring alkylation.

The aim of the work is to evaluate the selectivity of the toluene with methanol alkylation reaction, realized over zeolite X modified with ammonium hexafluorosilicate under different conditions.

The catalysts preparation includes the ammonium hexafluorosilicate treatment of zeolite X in aqua or ammonium acetate medium following by ion exchange with  $\text{KNO}_3$  or  $\text{KOH}$  and then the samples obtained were impregnated with 10 % wt.  $\text{CsNO}_3$ . The catalysts have been tested in the micro pulse setup at 400–500 °C (carrier gas – helium, toluene : methanol molar ratio 2 : 1).

It was determined that ammonium hexafluorosilicate modification causes rise of the catalyst activity in comparison with such for the unmodified sample. Side-chain alkylation occurs exclusively on the modified in aqua medium catalysts. Such catalysts produce in 3–11 times more styrene than sample modified in ammonium acetate. Moreover, the significant increase of styrene:ethylbenzene ratio in the products has been observed. Therefore, the ammonium hexafluorosilicate treatment in the aqua medium following by ion exchange with both  $\text{KNO}_3$  and  $\text{KOH}$  and cesium impregnation seem to be the most effective catalyst modification procedure.

## Hybrid nanocomposites of conducting polymers for ammonia and amines detection

*S. Mikhaylov<sup>1,2</sup>, A. Pud<sup>1</sup>, J.-L. Wojkiewicz<sup>2</sup>, P. Coddeville<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
Chemistry of functional materials department*

*<sup>2</sup>Mines Douai, Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE)*

The detection of ammonia and amines gases is an important challenge at present time. Specifically clinical diagnostics, agriculture, industrial processes, environment protection need compact, sensitive and cost-effective solutions in the matter. As a response to this challenge we focus our work on the development of polyaniline (PANI) and polypyrrole (PPy) based hybrid nanostructured composites with high sensitivity to ammonia and amines at concentrations down to low ppb level. Unlike their neat components, these new nanocomposites, made through combination of PANI or PPy with semiconducting metal oxide nanoparticles, exhibit synergistic effect due to specific chemical and physical interactions along polymer-oxide interfaces existing inside the nanocomposite. The used fabrication protocols involved simple one-step chemical aniline or pyrrole polymerization in the presence of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles under action of oxidant  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  or  $\text{FeCl}_3$  respectively. In case of aniline the dodecylbenzenesulfonic (DBSA) and laurilsulfate (LSA) acids were used as dopants. This approach allowed formation of nanocomposites with core-shell morphology. The influence of the polymerization conditions and dopant nature on key properties of the target nanocomposite materials was investigated. The composition, structure and core-shell morphology of the synthesized nanocomposites was confirmed by FTIR, XRD and TEM methods. The  $\text{TiO}_2$ -PANI/DBSA and  $\text{TiO}_2$ -PANI/LSA nanocomposites showed highest and reproducible responses to ammonia, methylamine (MA) and trimethylamine (TMA) gases even at low concentrations (down to 200 ppb).

## Using of heteropolyacid catalysts in the process of glucose and cellulose conversion

*D.V. Molodyy, L.V. Golovko*

*Institute of bioorganic chemistry and petrochemistry of the NAS of Ukraine,  
laboratory of sorbents and supports*

Dehydration of glucose and cellulose in an aqueous solution in hydrothermal condition with presence or absence of heteropolyacid catalysts was investigated.

The method of temperature programmed desorption of ammonia from the surface of catalysts was confirmed the superacid grade of catalytic centers of the synthesized hybrid catalysts. The Keggin structure of heteropolyacid in the composition of hybrid catalysts was confirmed by IR spectroscopy.

It was showed that at the equal conditions of conversion on hybrid catalysts the depth of transformation of glucose considerably exceeds conversion of cellulose. The catalytic activity of hybrid catalysts  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  in 2–2,5 times higher than the activity of pure  $H_3PW_{12}O_{40}$ . The ratio of the reaction products was almost equal in presence and absence of hybrid catalysts.

It was shown that temperature dependence of 5-hydroxymethylfurfural yield as a result of conversion reaction of glucose has extreme character with a maximum at the temperature of 190 °C.

UDC 547.814.5

## Synthesis of isoflavone Mannich bases and their transformation

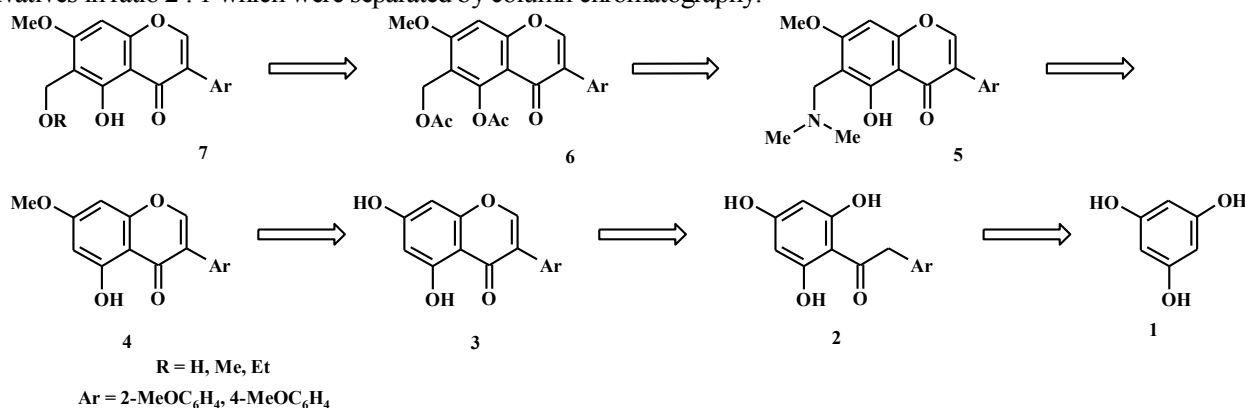
*G.P. Mrug<sup>1</sup>, S.P. Bondarenko<sup>2</sup>, M.S. Frasinuk<sup>1</sup>, O.M. Vasylenko<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, Kyiv,  
Department of nitrogen-contain heterocyclic compounds;*

*<sup>2</sup>Kyiv Taras Shevchenko National University, Kyiv*

Chromane alkaloids and their synthetic analogues play significant role for the development of the new type of drugs. We studied synthesis the aminomethyl- and (alk)oxymethyl derivative of 5-hydroxy-7-methoxy- and 7-hydroxy-5-methoxyisoflavones as alkaloid and synthetic flavones analogues, which possess CDK1 inhibition, and there are promising anticancer compounds.

Thus, the aminomethylation of 7-hydroxy-5-methoxyisoflavones led to formation of 8-aminomethyl derivatives only. The aminomethylation of regioisomeric 5-hydroxy-7-methoxyisoflavones **4** led to formation of 6- and 8-aminomethyl derivatives in ratio 2 : 1 which were separated by column chromatography.



Interaction of the synthesized Mannich bases **5** with acetic anhydride/potassium acetate were synthesized di-O-acyl 5-hydroxy-6-hydroxymethyl-7-methoxyisoflavone **6** derivatives. The deacylation of these compounds in alcohol led to formation of unexpected 6-alkoxymethyl derivatives **7**. Cristatein and its derivatives were synthesized by hydrolysis of compounds **6** in water-dioxane mixture. The synthesized compound structures were confirmed by 2D NMR spectroscopy (COSY, NOESY, HMBC etc. methods).

UDC 547.786.541.521.54.057

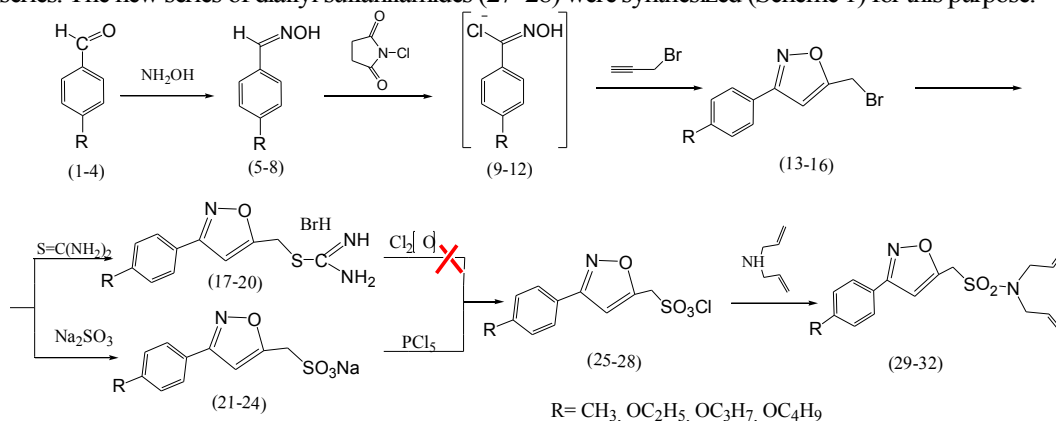
## Synthesis of new pyroline containing isoxazole derivatives by ring-closing metathesis reactions

*O.V. Pavliuk, Y.V. Bezugly, V.I. Kashkovsky*

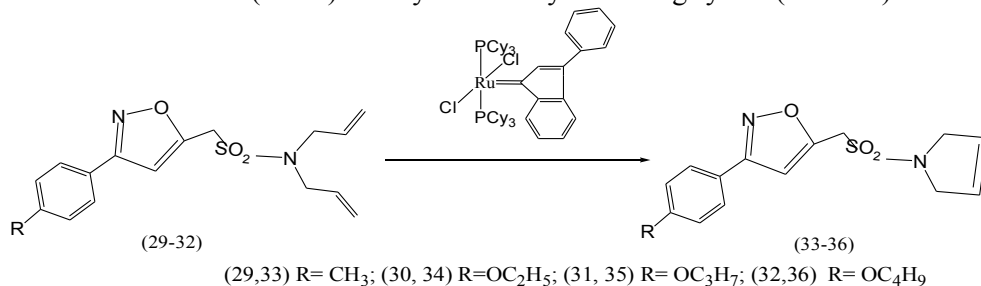
*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS Ukraine,  
Department of organic and petrochemical synthesis*

Sulfonamides and their isoxazole derivatives, have recently attracted much attention of researchers as objects for pharmacological investigations. A number of biologically active compounds has been identified among this class of substances and some of which have already found practical use as commercially available pharmaceutical drugs.

We investigated the possibility of using ring-closing metathesis reactions for synthesis of new pyroline containing sulfonamides of isoxazole series. The new series of diallyl sulfanilamides (27–28) were synthesized (Scheme 1) for this purpose.



Later, by means of reacting of the sulfonamides (29–32) with 1 mole% ruthenium carbene catalyst (Ru) new sulfonylamide derivatives of Isoxazole (33–36) were synthesized by us with high yields (85–90 %)



The structures of all new compounds were verified by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

UDC 541.128.13

© 2014

## Dynamic Phenomena in Zeolites

*O.P. Pertko, K.I. Patrylak*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Department of Catalytic Synthesis*

Zeolites are well known modern catalysts of carbonium ion petroleum-refining processes. Their catalytic properties depend from the nature of exchanged cations and generated acid sites. Since zeolites characterize by developed porous structure and molecular sieve effect, availability of active sites is a key point for catalytic conversion. Therefore, any information about the cation distribution and behavior within the zeolite framework is of great importance.

The aim of presented work is to use ammonia TPD method to determine the localization of the cations in the zeolite structure. As the research object the simplest zeolite form NaY has been selected.

Experiment procedure consists in zeolite sample (0,1 g) dehydration (up to 380 °C), ammonia adsorption at 200 °C, ammonia thermoprogrammed desorption (200–500 °C) and sample rehydration. After that, the experiment was repeated.

Absolutely different ammonia thermodesorption in the thirty consecutive experiments from the being dehydrated-rehydrated NaY zeolite has been revealed. This picture has been explained by changing the current location of the cations in the zeolite structure.

The zeolite was considered as the system of point charges which according Earnshaw's theorem cannot has the energy minimum, and so any negligible action can turn out the zeolite from the state of unstable equilibrium. Therefore, such dynamic phenomena as permanent motion of exchange cations is the condition of zeolite structure stability.

UDC 547.321

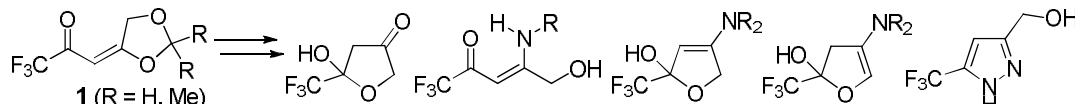
© 2014

## First example of [3+2] intramolecular cyclization with new fluorocontaining cyclopentenones formation

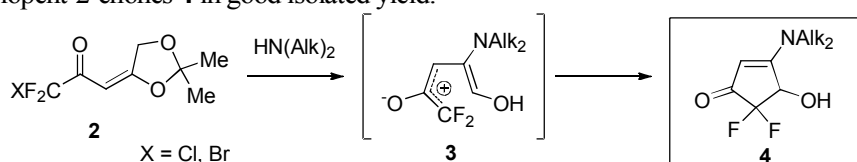
*K.V. Tarasenko, V.E. Ivasyshyn, I.I. Gerus, V.P. Kukhar*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS Ukraine,  
Department of Fine Organic Synthesis*

Recently we have developed the synthesis of new type of fluorinated **enones** – **cyclic enones 1** bearing additional protected hydroxymethyl function, that was successfully utilized in various synthetic purposes. For example, some of CF<sub>3</sub> containing products were obtained:



Now we have synthesized new **cyclic enones 2** bearing (chloro,bromo)difluoromethyl groups (CClF<sub>2</sub> or CBrF<sub>2</sub>) and unexpectedly found that the reaction of the **enones 2** with an excess of secondary amines afforded to 3-dialkylamino-5,5-difluoro-4-hydroxycyclopent-2-enones **4** in good isolated yield:



We propose that the formation of new C–C bond is a result of previously unknown [3+2] intramolecular cyclization of an intermediate **3**. The *gem*-difluorocyclopentenones **4** are versatile intermediates to synthesize a wide variety of difluoromethylene analogues of biologically interesting compounds.

UDC 544.72

## The effect of carrier on the conductivity of proton conductors based on nafion

*D.O. Trepyadko, R.V. Korzh, V.A. Bortyshevskiy*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,  
Laboratory of Zeolite Catalysts and Sorbents*

The purpose of our study was the investigation of the influence of the structure of the organic carriers for the conduction of proton conductors based on Nafion 117.

It was developed and designed the installation for the measurement of total and proton conductivity of proton conductors with length up to 25 cm in the temperature range from 15 to 200 °C at atmospheric pressure and relative humidity of 100 %. The proton conductor was made by coating from a solution of Nafion 117 of the prepared media with structures shown in Table.

Table. Organic carriers for proton conductors based on Nafion 117

Fiber	polyethylene terephthalate	poly-para-phenylen terephthalamid	cellulose
Formula			
Tensile strength, kgf/mm <sup>2</sup>	17.2	362.0	43.0
σ of proton conductor carried on, S/cm	1.3×10 <sup>-1</sup>	1.4×10 <sup>-2</sup>	1.7×10 <sup>-1</sup>

The developed experimental setup will allow the further simplifying of the search for the optimal proton conductor. Last one would provide the proton transport in particular, and hydrogen at all, at long distances to the necessary places, and most importantly, in controlled amounts.

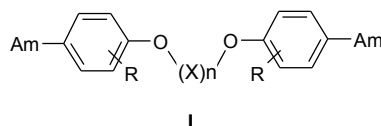
## Development of non-peptide inhibitors of furin

*T.V. Osadchuk<sup>1</sup>, O.D. Fedoryak<sup>1</sup>, V.V. Kyslyy<sup>1</sup>, O.P. Kozachenko<sup>1</sup>, V.S. Brovarets<sup>1</sup>, V.K. Kibirev<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of bioorganic chemistry and petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev*

<sup>2</sup>*Palladin Institute of biochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev*

Furin is a proprotein convertase that is a member of a family of serine proteases. The purpose of the work is design and synthesis of new non-peptide furin inhibitors. The best results were obtained with bis-amidinohydrazone derivatives (**I**). The inhibition mechanism was found to be competitive and mixed.



The antifurin activity was shown to grow with the increase of the length and hydrophobicity of the bridge. The most active compounds containing in the bridge the lipophylic benzene cycle was found to inhibit the activity of furin with  $K_i \approx 0,50 \mu\text{M}$ . The docking of these compounds into active center of furin was performed.

Also the derivatives of thiazines were studied as inhibitors of furin.

## Methanol production under mechanochemical activation of the catalyst

*N. Khimach<sup>1</sup>, S. Melnykova<sup>1</sup>, I. Polunkin<sup>1</sup>, V. Kremenitsky<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS, Ukraine*

<sup>2</sup>*Technical centre of National Academy of Sciences of Ukraine*

One of the ways of improving the performance of catalytic processes is using the technology of continuous (uninterrupted) mechanical activation of the catalyst in situ under conditions of "mechanochemical Catalysis" (its variation – aerosol nanocatalysis AnC) in vibroreactor.

The advantage of mechanochemical catalysis is continuous dispersion of the catalyst to particles of 5–200 nm in size with simultaneous restoration of the active surface, formation of defects of the structure and decreasing the activation energy of the adsorbed reactants.

In the submitted paper the impact of mechanochemical activation (MCA) of the industrial copper-zinc-alumina oxide catalyst SNM-U (Ukraine) on the process of conversion of syngas to methanol is represented.

The experiment was carried out in statically circulating installation with non gradient reactor in the temperature range of 140–260 °C at atmospheric pressure. The reactor was filled with dispersive material for 50 % and a small amount (0,32–2,5 g/l<sub>reactor</sub>) of shredded catalyst SNM-U with the initial particle size of  $\approx 200$  microns.

The impact of temperature and catalyst contents in reactor on syngas conversion to methanol has been investigated.

It has been determined that mechanochemical activation of catalyst causes lowering of the initiation temperature of the reaction for approximately 40 °C – from 200 to 160 °C.

There is an essential increase of specific reaction rate (capacity of catalyst), selectivity for the main components, carbon conversion level and also decrease of the velocity of side reactions with the lowering of catalyst concentration in the reactor from 2,5 to 0,32 g/l of reactor.

Productivity (0,16 g/g<sub>cat.</sub> per hour) under the catalyst concentration in reactor of 0,32 g/l is only 4 times less than the best results of the commercial tests of SNM-U catalyst at the temperature of 220–260 °C and the pressure of 9 MPa.

The research of compositional change of the initial and target products during the time of experiment confirms the correctness of the mechanism of reaction of methanol synthesis from syngas proposed by A.Ya. Rozovskyy and et al. for the copper–zinc–alumina–oxide catalysts.

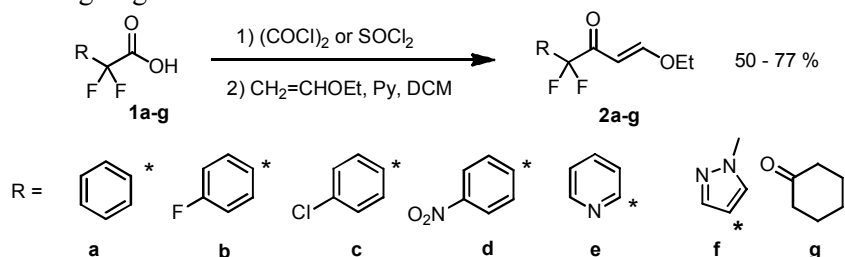
Results of the research illustrate the advantages of mechanochemical method of synthesis gas conversion to methanol: simplification of the flowsheet; lowering of initial temperature of the reaction; possibility of carrying out the reaction at atmospheric pressure; significant decrease in value of the catalyst per unit volume of reactor; overall cost reduction of the process of synthesis gas conversion to methanol.

## Synthesis and investigation of physicochemical properties of new difluoromethylene bearing enones

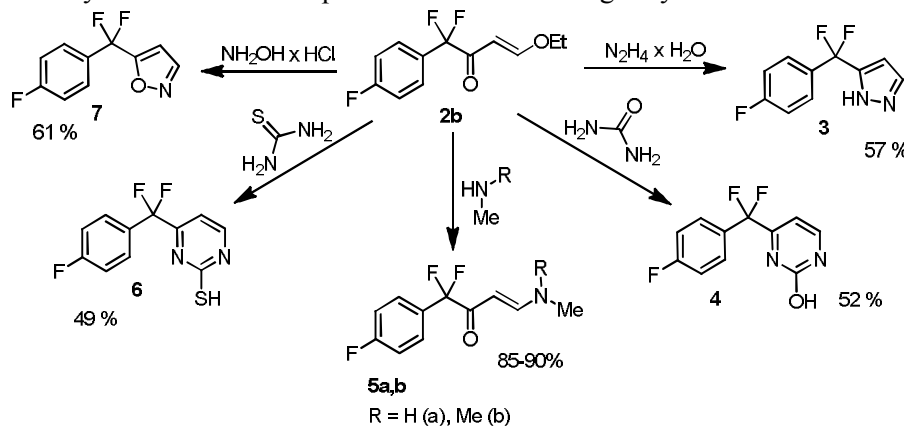
*M.Ya. Bugera, V.E. Ivasyshyn, K.V. Tarasenko, I.I. Gerus*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine, Kyiv  
Department of Fine Organic Synthesis*

The finding new fluorine-containing synthons is the main subject of the department №01 of IBPC NUAS, and now we have synthesized a series of difluoromethylene bearing enones **2a-g**, using difluoroacetic acids **1a-g** with aryl, hetaryl and alkyl substituents as the starting reagents.



Powerful synthetic possibilities of the compounds **2** were shown by the example of enone **2b**: various heterocyclic compounds bearing difluoromethylene link at a desired position were obtained in good yields.



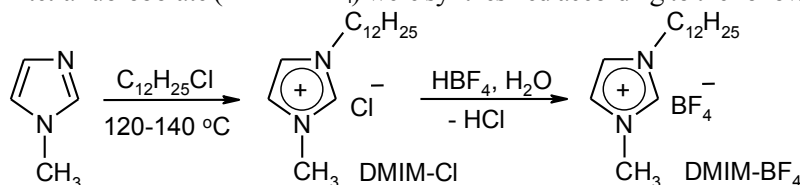
## Antimicrobial properties of imidazolium ionic liquids and their complexes with $\beta$ -cyclodextrin

*<sup>1</sup>D.M. Hodyna, <sup>1</sup>L.E. Kalashnikova, <sup>1</sup>L.O. Metelytsia, <sup>1</sup>S.P. Rogalsky,  
<sup>1</sup>O.P. Tarasyuk, <sup>2</sup>L.V. Kobrina, <sup>2</sup>S.V. Riabov*

*<sup>1</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine  
<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine*

Ionic liquids (ILs) are considered as novel promising biocides due to the broad spectrum of their antimicrobial activity, as well as anti-biofilm activity. The goal of current research was to estimate antimicrobial properties and ecotoxicity of ILs comprising 1-dodecyl-3-methylimidazolium cation.

Water soluble IL, 1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride (DMIM-Cl) and water immiscible 1-dodecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (DMIM-BF<sub>4</sub>) were synthesized according to the following scheme:







УДК 547

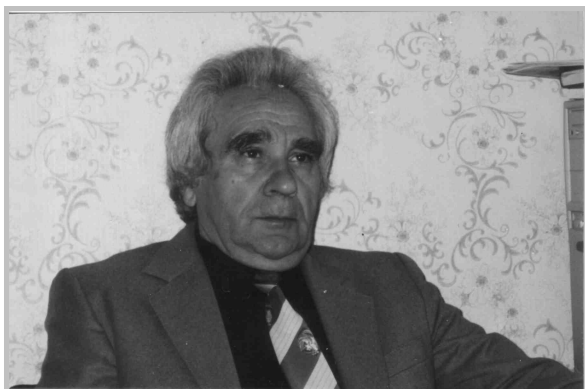
© 2014

8 грудня 2014 р. виповнилося 80 років доктору хімічних наук, професору Юлію Володимировичу Танчуку. Він народився у невеличкому селі Рожанівка на Тернопіллі. Через лихоліття, війну і повоєнну розруху закінчив Товстенську середню школу тільки у 1954 р., а в 1959 р. – Чернівецький університет. Пройшов нелегкий, тернистий шлях у науці, з успіхами і невдачами, здобутками й розчаруваннями...

Ми, його друзі та приятелі з Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії, Інституту хімії високомолекулярних сполук, Інституту органічної хімії НАН України, сердечно вітаємо колегу з ювілеєм, бажаємо йому ще довгих років життя у доброму здоров'ї, щастя та радості, а про те, як став хіміком і що зробив у науці, він розповість сам...

За всіх – академік

Валерій Кухар



## Мої півстоліття в хімії

Ю.В. Танчук

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел. (044) 543-51-52

Зроблено підсумковий огляд наукової діяльності доктора хімічних наук, професора Юлія Володимировича Танчука.

Я не хотів бути хіміком. У школі найбільше захоплювався фізикою, любив математику, біологію, літературу, але коли наш, я сказав би знаменитий учитель фізики Роман Васильович Данилейко вже перед самими випускними екзаменами сказав, що Танчук єдиний з обох класів цього випуску засвоїв програму середньої школи досконало, то моя доля була вирішена...

Наступного дня після випускного вечора ми, більшість учнів нашого випуску, компанією поїхали до Чернівців – найближчого від нас міста, де у той час було три вищих навчальних заклади: державний університет, медичний та педагогічний інститути. Більшість із моїх друзів подали документи до Чернівецького медичного інституту. Я не міг їм тут скласти компанію, бо дуже боюсь мертвих, не можу дивитися на будь-які людські вади і страждання, тому свої документи подав до університету. Та, тільки закінчивши там писати заяву, я побачив, як у приміщення Приймальної комісії увійшов студент геологічного факультету в елегантній студентській уніформі. Я миттєво переадресував свою заяву із фізико-математичного на геологічний факультет. Спрацював, мабуть, ще воєнний, чи й селянський синдром... Подобалось все, що блищить... Я завжди мріяв бути тільки військовим.

Щоб поступити на геологічний факультет, як і на фізико-математичний чи й хімічний, тоді треба було здати 11 вступних екзаменів. 10 екзаменів я здав на "відмінно", а з німецької мови отримав "задовільно". Через це у першому семестрі не отримував стипендії... Хотів було кинути університет. Та ми, я і мої батьки, витримали. Першу сесію я здав на відмінно, отримав підвищену стипендію і став найбагатшим у нашій родині. На перші свої студентські канікули я приїхав у село вже у розкішному однострої студента-геолога...

Студентський мундир приховував моє колгоспне походження, і на студентських вечорах у Резиденції я почувався досить вільно... Варто зазначити, що так, як розважалися у мій час студенти у Чернівцях, ні жоден університет, ні жодне місто похвалитися не можуть. Усі студентські вечори проводились лише у Резиденції (6-й корпус університету), а там – три величезних танцювальних зали, доступні кожному... Тому це й дало мені право при нагоді сказати, що той не був студентом, хто не вчився у Чернівцях!

На геологічному факультеті вчитися було легко, власне, практично не потрібно було працювати. Ми і не працювали. Студенти-геологи в основному гуляли, іноді бешкетували, деякі любили й випити... Дівчата з інших факультетів охоче дружили зі студентами-геологами – то було престижно. Дівчат на нашому факультеті зі 150 студентів було всього п'ятеро...

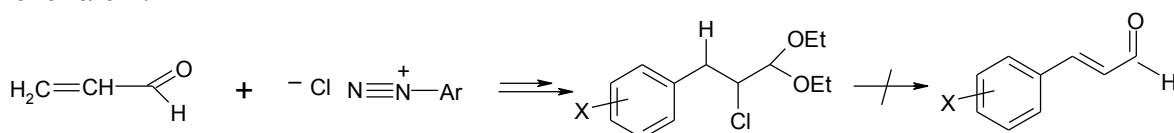
Відразу після закінчення екзаменаційної сесії наприкінці травня 1956 р. я радів, бо, успішно здавши може найскладніший екзамен з мінералогії, уже наступного дня мав виїжджати на літню практику – в наукову експедицію з доцентом кафедри загальної геології Тамарою Іванівною Москаленко – вона в Карпатах збирала матеріал для докторської дисертації.

Та замість цього нас, усіх студентів геологічного факультету зібрали в найбільшій 114-й аудиторії третього корпусу і сам ректор університету Корній Матвійович Леутський зачитав нам наказ Міністерства освіти про те, що, оскільки “нині фізик може зробити у геології незрівнянно більше, ніж класичний геолог, то від сьогодні геологічний факультет у Чернівецькому університеті закривається. На перший курс студентів набирати не будуть, а студенти, які закінчили перший, другий та третій курси, будуть переведені на відповідні курси фізико-математичного факультету... Студентам, які закінчили четвертий курс, дадуть можливість завершити навчання у Львівському університеті”.

Очевидно, керівництво університету розуміло, що не всі студенти геологічного факультету зможуть вчитися на фізико-математичному і надало деякі вільності. Половина колишніх студентів-геологів перевелась на географічний факультет, щоб потім стати синоптиками, інша половина залишилася на фізмати... Я один, мені здається, на цей раз поступив мудро... Приїхавши до Чернівців десь близько 25 серпня, я побігав по різних факультетах. Всюди ще висіли розклади екзаменів минулої сесії, і це дало мені можливість порівняти, які предмети вивчали на першому та другому курсах, власне, двох – хімічного та біологічного факультетів, і я подав заяви на обидва... У вересні 1956 р. мені нарахували стипендію на чотирьох факультетах... Просто, я загубився. Автоматично мене перевели на фізико-математичний факультет, разом з другою половиною курсу зарахували на географічний, а згідно моїх заяв – на біологічний та хімічний... Я обрав хімічний...

На першому колоквиумі з органічної хімії декан факультету, тоді ще доцент Андрій Володимирович Домбровський лише мене із нашої четвертої групи похвалив. Я єдиний, “позбиравши” знання ще із середньої школи (першу половину великого курсу органічної хімії я не слухав, бо коли вона читалася на другому курсі, я ще був студентом-геологом), назвав правильно всі вуглеводневі радикали парафінового ряду, пояснив їх структурні відмінності, ізомерію тощо... Цієї похвали від декана, який справді був видатним хіміком-органіком, виявилось достатньо, щоб я забув і про геологів, і про фізмати, і про географічний факультет... Як і було домовлено, я здав свої два екзамени. Успішно закінчив третій і четвертий курси. Дипломну роботу виконував на кафедрі органічної хімії в А.В. Домбровського, хоча мене дуже зваблював до себе у дипломанти викладач із кафедри фізичної хімії Тарас Васильович Горенко.

Останню сесію на п'ятому курсі я здав добре і отримав підвищену стипендію. Під керівництвом уже професора А.В. Домбровського і за підтримки тоді асистента кафедри, а потім професора Львівського університету Миколи Івановича Ганущака я виконав дипломну роботу, присвячену галогенарилуванню (реакція Мейєрвейна) акролеїну та крононого альдегіду... Основним завданням було отримати таким чином коричний альдегід та його гомологи:



Зробити це нам не вдалося – ми не зуміли відщепити хлористий водень від продуктів хлорарилування ненасичених альдегідів. Робота була не складною, але самі вихідні речовини мали сильні лакриматорні (акролеїн) властивості – плакав не тільки я, а й кожен, хто працював поруч...

Мушу зізнатися, що свою дипломну роботу я виконав якось несвідомо.... Та сталося диво! Мій науковий керівник, декан хімічного факультету Андрій Володимирович Домбровський чомусь мені віддав оте єдине, такі найкраще направлення на роботу в Рубіжанську філію московського Науково-дослідного інституту органічних напівпродуктів і барвників (НДІОНіБ), російська аббревіатура – НИИОПиК. Може, то було й несправедливо, бо в нашій групі дипломантів були сильніші, майже фанатики тієї органічної хімії. Це і Іван Шологон, і Богдан Каспрук, і Отто Шашкевич... Найсильнішим хіміком із нас був Микола Боднарчук, але він на це направлення не претендував, бо єдиний із нашого курсу отримав рекомендацію вченої ради університету на право вступати до аспірантури Інституту органічної хімії Академії наук України до Києва... Нам тоді це видавалося чимось надзвичайним...

Ці хлопці ще з другого курсу почали займатися науковою роботою на кафедрі органічної хімії – після лекцій ходили працювати у лабораторії. Боднарчук мав уже дві, а Шологон – одну опубліковані наукові статті... Я ж не знав, що таке наукова робота... Та це направлення на роботу я у Домбровського не випрошував. Він сам, навіть на деяке моє здивування, чомусь віддав його мені. Моїх друзів це трішки зачепило...

Може, не варто, але хочу похвалитися, що я наче оправдав сподівання професора Домбровського – я другим після Миколи Боднарчука із 57 наших однокурсників вступив до аспірантури і другим захистив кандидатську дисертацію. Крім Лілії Каліманової (школа академіка К.Б. Яцимирського) та мене (ніякої школи) доктором

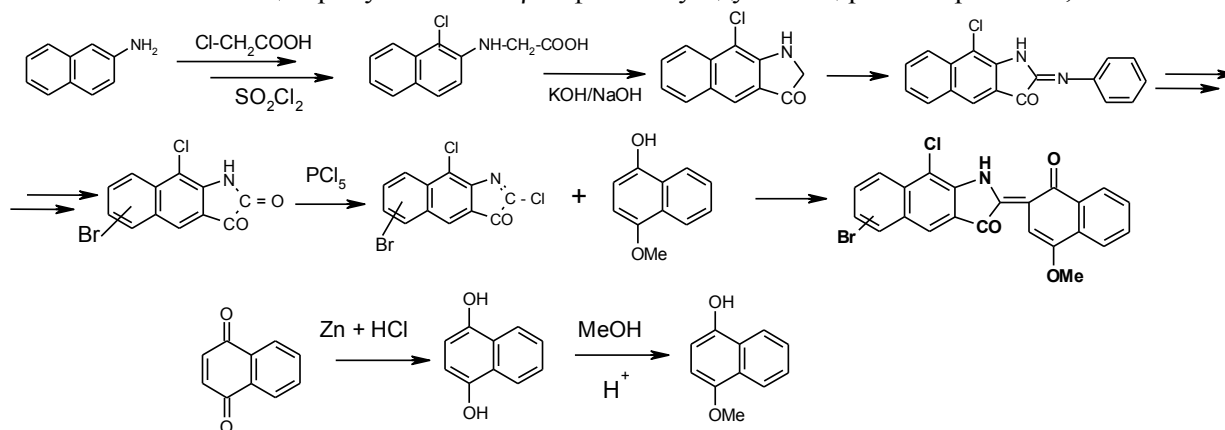
наук не став ніхто, хоча можливості в нас були однакові, а може, й не однакові – вони вчилися на хімічному факультеті 5 років, а я закінчив його за 3... Всі вони потім стали кандидатами наук. Іван Шологон 12 років був директором Українського науково-дослідного інституту пластмас (УкрНДІПластмас) у м. Донецьк.

Хіміком я став у Рубіжному. Там для цього були й умови і, я б сказав, добра методологія, чи технологія підготовки хіміків-дослідників, хоча у нашій філії тоді ще не було жодного кандидата наук, а всім процесом керували двоє чи троє аспірантів, які виконували також обов'язки завідувачів відділів і лабораторій. Та все по порядку...

Науковим керівником мого відділу був випускник Московського хіміко-технологічного інституту ім. Ді. Менделєєва Леонід Ханінович Виноград, якого після закінчення аспірантури направили на роботу в Рубіжне. Він у перший день нашого знайомства розповів мені, чим займається НДІОНіБ, яке завдання стоїть перед відділом і сказав, що я буду займатися синтезом фторовмісного барвника Gelindon Chaki V, який німці випускали на концерні IG Farbenindustri. Шеф дав мені німецький пропис для синтезу цього барвника, але сказав, що ми маємо знайти інший метод, бо технологію IG Farbenindustri ми використати не зможемо, тому що в СРСР для цього немає відповідної сировини... Після такого короткого ознайомлення, насміхаючись над моєю російською мовою, цей москвич, жартома звичайно, попросив мене, щоби я розмовляв з ним краще німецькою або й українською (він перед цим був на Донбасі й уже трохи освоїв її), бо слухати мою російську – він не витримає, помре зо сміху... І, не розпитуючи мене, що я знаю, що вмію і чим займався в університеті, Леонід Ханінович буквально взяв мене за руку, відвів у наукову бібліотеку інституту. Показав, де і яка література, і пояснив, як нею користуватися...

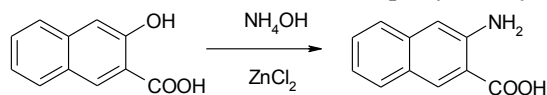
Такої бібліотеки я ще не бачив – уся література, а її, майже винятково німецькою мовою, було дуже багато і вона була доступною – підходь до полиці і бери, що тобі треба. Вжахнувся я тільки від того, що, власне, не знаю німецької мови і ніколи й не здогадувався, що вона так мені буде потрібна... З шефом треба розмовляти німецькою... і вся література на німецькій. Англomовної літератури було небагато. Залишивши мене у бібліотеці, шеф сказав, що сюди ходитимеш три місяці, а зустрічатися ми будемо щосуботи. Ти розповідатимеш мені, що вичитав і чого навчився, які ідеї стосовно роботи у тебе з'явилися. Все зважимо, обговоримо, внесемо корективи і будемо рухатись далі...

Змушений був сідати за німецьку мову і вже через пару місяців... Ні, спілкуватися з шефом по-німецьки я не навчився, але з хімічною німецькомовною літературою і прописами та регламентами концерну IG Farbenindustri (були вивезені по репарації з Німеччини після війни) проблем не мав... Та десь через півтора місяця тему роботи мені чомусь змінили і доручили розробку синтезу іншого, уже зеленого індигоїдного барвника, що мав назву Gelindon B Grünblau. Німці отримували його із  $\beta$ -нафтиламіну – дуже канцерогенної речовини, за схемою

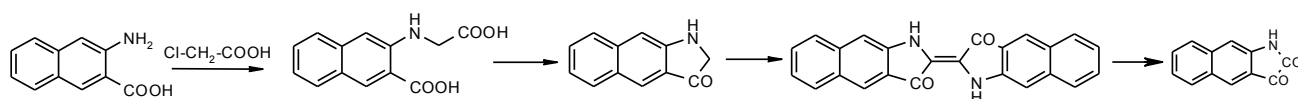


Завдання зводилось до того, щоб віднайти новий спосіб отримання 2,3-бензізатину, не використовуючи для цього канцерогенний  $\beta$ -нафтиламін. Для виконання цієї роботи мені дали двох лаборантів і то вже вважалось як "група Танчука"...

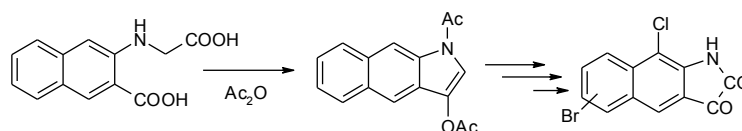
Синтез 2,3-бензізатинів, тобто ізатинів нафталінового ряду, ми почали із 2-гідрокси-3-нафтоїної кислоти (*бонкислоти*), що, як і саліцилова кислота, вироблялася на нашому Рубіжанському хімікомбінаті. Для цього її необхідно було перетворити на відповідну 2-аміно-3-нафтоїну кислоту амонілізом (водний розчин аміаку в автоклаві під тиском за наявності хлориду цинку як каталізатора):



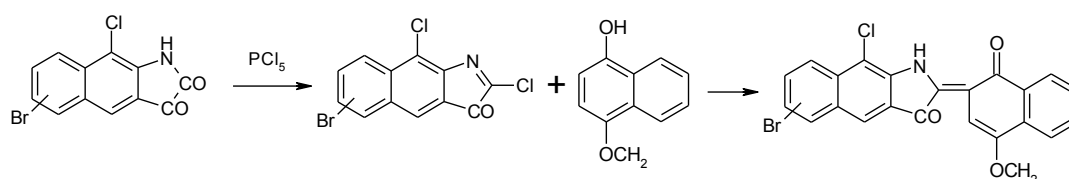
і вже за класичним способом синтезу ізатинів через окиснення відповідного бензіндіго, ми отримали нафтізатин:



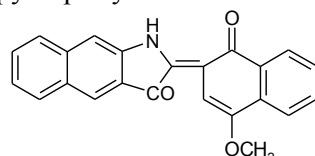
Цим дуже брудним і вибухонебезпечним способом (лужне плавлення у присутності аміду натрію) 2,3-бензізатин ми отримали, але з низьким виходом, і хлорування, і бромовання якого відбувалося не однозначно... Виникла потреба в пошуку іншого способу. Тут уже повністю проявилася моя ініціатива. Я відшукав у літературі щойно опублікований спосіб, за яким французи для циклізації 3-карбоксі-2-нафталінгліцинової кислоти замість лужного плавлення використовували нагрівання в оцтовому ангідриді:



Причому в діацетилю похідну легко звичайним способом вдалося ввести атоми і хлору, і бром у звичайним способом отримати необхідний нам 1-хлор-2,3-бензізатин, а з нього і Gelindon Grünblau за схемою:



Та крім відтвореного нами німецького барвника ми за французькою методикою циклізації синтезували і свій аналог Gelindon' уже без хлору і бром:

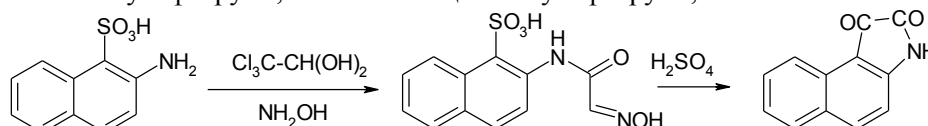


За даними колористичних досліджень наш барвник за кольором, глибиною та інтенсивністю забарвлення, світло- і погодостійкістю нічим не поступався німецькому. Тому на науково-технічній раді НПОПІК-у разом із ЦЗЛ та 10-м дослідним цехом Рубіжанського хімкомбінату було прийнято рішення розробляти технологію для впровадження у виробництво цього унікального і вже нашого барвника під назвою нафталіновий зелений С. Я мав розробляти і регламент, і технологію...

Тут варто зазначити, що ця велика і в хімічному аспекті дуже непроста робота нами, групою із трьох осіб (я – молодший науковий співробітник і два лаборанти) була виконана, власне, протягом одного року, першого року після закінчення мною університету... Звісно, нас дуже активно підтримував новий завідувач відділу, аспірант – Юрій Омелянович Герасименко, бо Л.Х. Виноград, захистивши дисертацію, повернувся до Москви.

Вважаю, що після виконання цієї роботи я і став хіміком – навчився “хімічно мислити”... І вже сам, без жодної допомоги і позапланово я взявся “конструювати” нові і ізатини, і барвники. Їх було винайдено багато, але найбільшою удачею, я вважаю, був відкритий мною спосіб отримання 1,2-бензізатину.

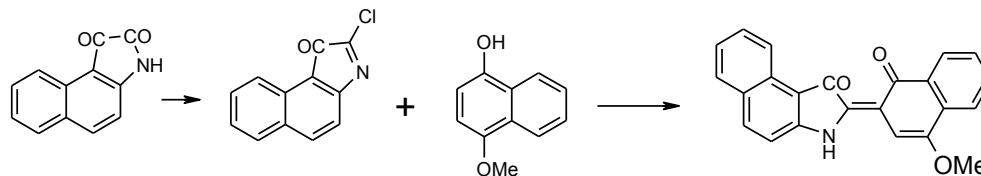
Ми зрозуміли, що німці під час синтезу свого Grünblau вводили атом хлору лише для того, щоб зайняти найактивніше 1-положення і спрямувати циклізацію 2-нафтилгліцинової кислоти у 3-положення нафталінового кільця. З'ясувалося, що на Рубіжанському хімкомбінаті виробляється 2-амінонафталін-1-сульфокислота (кислота Тобіуса), власне,  $\alpha$ -сульфо- $\beta$ -амінонафталін, в якому перше положення нафталінового кільця уже зайняте (захищене) сульфогрупою. Тому слід було цю кислоту використати для синтезу відповідного 1-сульфо-2,3-бензізатину. Однак виявилось, що в процесі синтезу, а саме взаємодії кислоти Тобіаса з хлоральгідратом та гідроксиламіном (другий спосіб синтезу індиго за Зандмайєром) циклізація відповідного ізонітрозоацетаніліду найефективніше йде у  $\alpha$ -положення нафталінового кільця з відщепленням сульфогрупи, тобто на місце тієї сульфогрупи, за схемою



На цей спосіб синтезу 1,2-бензізатину я отримав своє перше авторське свідоцтво. За позапланову

роботу нам присудили дві другі премії на інститутському конкурсі позапланових досліджень (відбувався наприкінці кожного року), а за 2 роки роботи у Рубіжанській філії НПОПіК-у мені тричі підвищували посадовий оклад...

Шкода тільки, що в той час я ще не вмів писати наукові статті і все це залишилося не опублікованим. Та ще однією удачею хочу похвастатись... Так, при взаємодії 1,2-бензіатину з 1-гідрокси-4-метоксинафталином ми отримали новий дуже темно-синій, практично чорний барвник:



Теорія кольору заперечує синтез чорних індивідуальних барвників. На цей новий “чорний” барвник я отримав своє друге авторське свідоцтво і було прийнято рішення, що в наступному році ми доведимо його до промислового виробництва. Та з цього нічого не вийшло. Десь у лютому 1961 р. я захворів на грип. Хвороба проходила тяжко і після неї я перестав спати. Майже цілий квітень пролежав у лікарні. Не допомогло...

Та, як кажуть, не все те погане, що погане... Наприкінці травня доцент нашого Чернівецького університету Ігор Ельпидефорович Панчук (онук Ольги Кобилянської), як то робив щороку, привіз до Рубіжного чергову групу студентів-хіміків на виробничу практику. Йому, та, власне, як і нам усім, подобалося в Рубіжному. Піщані пляжі на Сіверському Дінці складно з чимось іншим порівняти...

Нас, випускників Чернівецького університету, у Рубіжному працювало багато. Ігор Ельпидефорович, власне, проводив час з нами. Розмовляв, цікавився успіхами, давав поради і всім разом, і кожному зокрема. Дізнавшись про мої проблеми, він, як завжди дуже авторитетно, заявив:

- З Рубіжного втікай!
- Куди?
- В аспірантуру! Маєш право. Ти уже два роки відпрацював.
- Яка аспірантура? Уже червень, а я не готувався. Та й куди, до кого?
- Їдь до Чернівців, Домбровський тебе візьме, я знаю...

Терміново беру відпустку. Андрій Володимирович Домбровський зустрів мене радо, але прийняти в аспірантуру відмовився, бо уже пообіцяв у цьому році взяти в аспірантуру Миколу Пастушака, який закінчив наш університет на рік раніше, ніж я. Та, уже прощаючись, професор Домбровський ніби між іншим сказав:

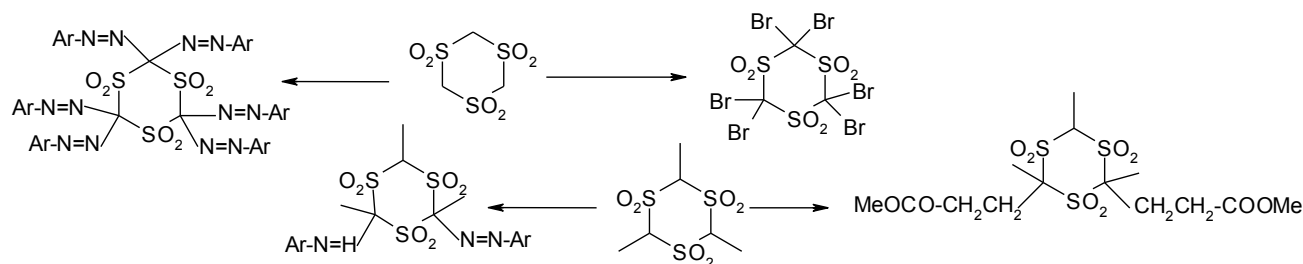
– А чому ви хочете до Чернівців? Коли я був молодим, мене тягнуло до столиці. Їдьте до Києва. Боднарчук пише, що йому в Інституті органічної хімії добре...

Повертаюся до Рубіжного. Сідаю за книги і надсилаю свої документи до Інституту органічної хімії АН УРСР. Прошусь в аспірантуру до академіка А.І. Кіпріанова.

Десь за півгодини до екзамену з органічної хімії мені сказали, що в академіка Кіпріанова на 2 місяця я уже третій претендент. Є конкурс. І щоб все було гаразд, мені порекомендували попроситися до професора Петра Соломоновича Пелькіса, в якого є місце, але немає абітурієнта... Власне, мені то було байдуже. Я ні Кіпріанова, ні Пелькіса не знав. Вступні екзамени здав не блискуче, на “четвірки”. За автореферат з хімії ізатинів мені поставили “п’ять”. До аспірантури мене прийняли. У відділі Петра Соломоновича я зустрів тоді вже аспіранта третього року Мирона Лозинського, якого заочно добре знав, бо про нього моя лаборантка, яка до мого приїзду до Рубіжного працювала з Лозинським (я прийшов до НПОПіК на його місце), протрубила мені всі вуха... Все, що я робив, чи тільки хотів зробити, вона порівнювала з тим, що і як робив Лозинський, як усім відомо, потім академік НАН України, директор Інституту органічної хімії... З Лозинським працювали в одній кімнаті. Він вирізнявся феноменальною пам’яттю. Міг сказати, в якій книзі і на якій сторінці наведена та чи інша хімічна формула, знав напам’ять усі шахові гамбіти, був пристрасним нумізмом...

Я – аспірант. Робочого місця не дали. Нема. Тому за перший рік аспірантури я здав лише чотири екзамени кандидатського мінімуму. Тоді крім спецкурсу всі здавали ще раз загальний, а я сказав би поглиблений курс органічної хімії (думаю, що так треба було б і тепер робити – кандидат наук має добре орієнтуватися в органічній хімії, а не зациклюватися на своїй дисертаційній роботі). Готуючись до того екзамену, я прочитав понад 10 тисяч сторінок різних книг і підручників... Роботу над дисертацією почав після канікул, з вересня 1962 р. У листопаді 1964 р. я представив свою дисертацію до захисту. Вписався у відведений для цього трирічний термін. Від дирекції отримав 100 крб. премії за успішне

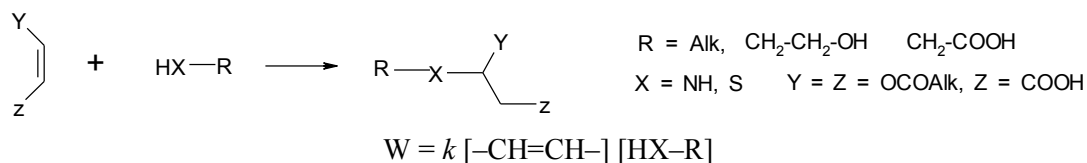
завершення дисертаційної роботи, але через чергу дисертацію я захистив 25 травня 1965 р. Робота була не дуже цікавою. Мені доручили вивчати реакційну здатність активованих метиленових груп у циклічних шестичленних триметилентрисульфонах. Я встановив, що всі три метиленові групи в цих похідних тримерів тіоальдегідів практично однакові, наприклад у реакціях з ароматичними солями діазонію,  $\alpha,\beta$ -ненасиченими сполуками, галогенами:



Вивчав і деякі перетворення отриманих нових речовин. За матеріалами дисертаційної роботи я опублікував 10 наукових статей і отримав 6 авторських свідоцтв. Після закінчення аспірантури мене, як і всіх інших аспірантів, залишили працювати молодшим науковим співробітником в інституті. Та така робота, тільки “на науку” після Рубіжанської школи, де все робилося лише з метою використання результатів у практиці, мені не дуже подобалася. Крім того, у відділі не було вакансій і перспективи колись стати старшим науковим співробітником також не було... Трапилася нагода і я перейшов працювати в Сектор нафтохімії при Інституті хімії високомолекулярних сполук старшим науковим співробітником. Там тоді відкривався новий відділ Поверхнево-активних речовин (ПАР), який створював і яким завідував Петро Олександрович Демченко, який незадовго до того став доктором хімічних наук і перейшов із Інституту загальної та неорганічної хімії. Я мав займатися синтезом нових ПАР, а інші співробітники вивчати їхні колоїдно-хімічні властивості і шукати сфери застосування. Робота була дуже цікава, та катастрофічно не вистачало знань з колоїдної хімії.

Синтетиків у відділі не було. П.О. Демченко наполягав, щоби я розробляв синтез ПАР на основі нафтоєвих кислот – це ніби оправдувало його перехід у Сектор нафтохімії. Я не знав, що таке нафтоєві кислоти. З’ясувалося, що в деяких нафтах, наприклад у настасівській із Північного Кавказу, містяться органічні кислоти циклопарафінової природи. Титруванням визначали їхні кислотні числа і вводили в реакції, що найхарактерніші для карбоксильної групи. Отримували амідні з етанол- та діетаноламіном, імідазоліни з етилендіаминами, відновлювали до так званих нафтоєвих спиртів, амінів та інших сполук, зовсім не цікавлячись структурою вуглеводневого радикала. Десять близько 2 років я “грався” з тими нафтоєвими кислотами, доки не зрозумів, що треба робити щось інше.

Ще з аспірантських років я захоплювався реакцією приєднання нуклеофільних агентів за місцем подвійного зв’язку  $\alpha,\beta$ -ненасичених речовин і, врахувавши те, що ПАР мають бути простими за структурою, легко отримуватися із доступної сировини і не містити у своєму складі важких, шкідливих для живого організму елементів та ароматичних структур, я обрав для дослідження ді- та моноестери, моноариламіди малеїнової, фумарової та акрилової кислот і вивчав їхні реакції з аліфатичними первинними та вторинними амінами, вищими алкантіолами (меркаптанами):



Дехто з тих небагатьох хіміків-органіків чи синтетиків, які працювали у Секторі нафтохімії, наді мною піджартувували... Завжди ставили запитання: що ти ще можеш зробити з малеїновим ангідридом? Вважалося, що перспективною є та робота, основою для якої є нова, невідома або маловідома речовина, наприклад сульфолени, хімією яких мої нові приятелі й займалися у відділі доктора хімічних наук Тамілі Едуардівни Безменової під егідою академіка В.С. Гутирі. Тоді всі похідні цієї речовини будуть новими... Малеїновий ангідрид цим критеріям не відповідав, зате був доступним... Та всяку роботу можна зробити цікавою. Ми для цього не тільки синтезували нові похідні *N*- та *S*-заміщених аспарагінових і меркаптоянтарних кислот, а й попередньо квантово-хімічними розрахунками (ми показали, що константи швидкості реакції добре корелюють з величиною  $\pi$ -заряду на  $\beta$ -атомах вуглецю полярної спряженої системи  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ) та калориметричними методами (вимірювали теплоти реакцій) оцінювали реакційну здатність вихідних ненасичених прекурсорів, порівнювали ці дані з результатами кінетичних досліджень. Таким чином досягалося всебічне і теоретичне і експериментальне вивчення взаємодії ненасичених сполук з амінами та алкантіолами залежно від хімічної будови, полярності (ди-

польних моментів), основності (рКа) вихідних реагентів, каталізаторів і реакційного середовища... Було встановлено цілу низку важливих, раніше невідомих для цієї відомої реакції закономірностей. Зокрема, з'ясувалося, що необхідною умовою для приєднання алкантіолу за місцем подвійного зв'язку акрилатів і малеїнатів додатково крім основного каталізатора в реакційному середовищі ще мають бути "рухомі" атоми водню. Джерелом таких атомів можуть бути розчинник, у середовищі якого проводиться реакція (етанол), ненасичена сполука (моноестери та моноаміди малеїнової кислоти), каталізатор (діетиламін) чи й алкантіол (меркаптооцтова кислота). З амінами ця реакція проходить і без каталізатора, і без "рухомих" атомів водню. Крім того, на прикладі взаємодії меркаптооцтової кислоти з етиленполігліколієвими естерами малеїнової кислоти вперше було показано, як швидкість реакції залежить від зміни конформаційного стану макромолекул.

Після перетворення десь близько 30 % гідрофобних молекул ненасичених поліестерів на змішані поліестери малеїнової та меркаптоянтарної кислоти змінюється якість розчинника. "Добрий" розчинник для вихідних гідрофобних поліестерів стає "поганим" розчинником для модифікованих меркаптооцтовою кислотою уже полярних, більш гідрофільних макромолекул естерів тіомеркаптоянтарної кислоти:

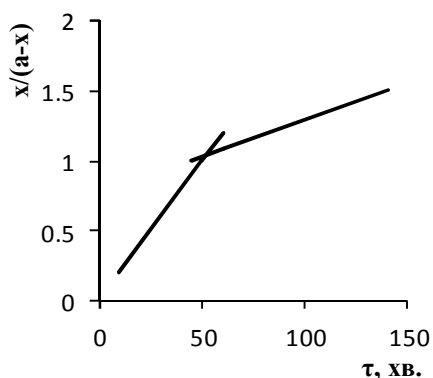
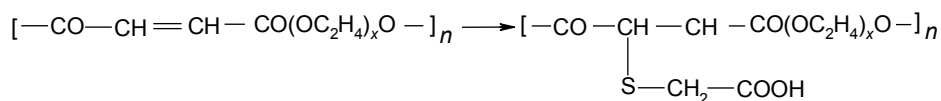
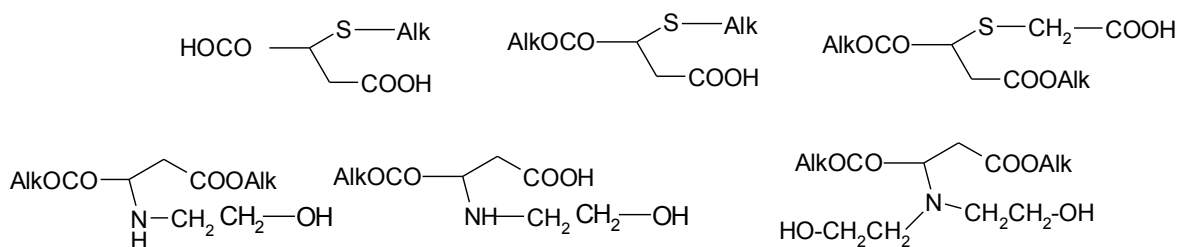
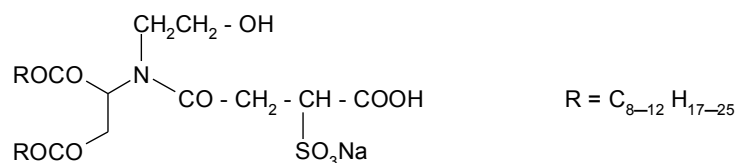


Рис. 1.

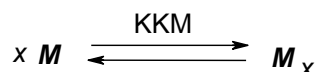
Останнє, очевидно, призводить до переходу макромолекули у компактніший конформаційний стан – макромолекули скручуються, внаслідок чого екранується значна частина реакційних центрів (подвійних зв'язків), швидкість реакції зменшується, що добре простежується на переломах анаморфоз кінетичних кривих (рис. 1). Порядок реакції при цьому не змінюється. Ми навчилися керувати цим процесом. Я успішно друкував свої праці. Завжди ставив собі завдання, щоби публікувати не менше як 5 статей за рік. Отримані у цих реакціях похідні аспарагінової та меркаптоянтарної кислот



через їх дифільну структуру й наявність великих вуглеводневих радикалів (Alk) та гідрофільних груп мали всі властивості, характерні для колоїдних ПАР. У цій частині роботи було синтезовано й нову похідну N-гідроксіетиласпарагінової кислоти, моноватрієва сіль якої виявилася ефективним антистатиком у виробництві світлочутливих матеріалів (рентгенівських плівок) на Шосткінському хімічному комбінаті.



Унаслідок дослідження колоїдно-хімічних властивостей – міцелоутворення та адсорбції на межі розділу фаз повітря-водний розчин – ми показали, що процес міцелоутворення можна розглядати як рівноважний – рівновага між міцелярним (асоційованим) і молекулярно-дисперсним станом молекул ПАР, наприклад у водному розчині:



Тоді критична концентрація міцелоутворення (ККМ, або просто  $C$ ) буде константою рівноваги цього процесу. А за термодинамікою, будь-яка хімічна рівновага, виражена через константу рівноваги (ККМ), визначається зміною вільної енергії, у нашому випадку – зміною вільної енергії міцелоутворення ( $\Delta G$ ), тобто

$$-\Delta G = RT \ln C$$

Розглядаючи гомологічний ряд ПАР ( $C_n H_{2n+1} - Q$ ) як “реакційну серію” на прикладі гомологічних рядів синтезованих нами алкілмеркаптоантарних, алкілмеркаптопропіонових кислот, аспартатів та аспарагінатів, ми довели, що зміна вільної енергії міцелоутворення ( $\Delta G$ ) у всьому гомологічному ряду ПАР у стандартних умовах (температура 25 °С, водний розчин) описується простим лінійним рівнянням

$$\ln C_{n+a} / \ln C_a = 1/RT (\Delta G_{n+a} - \Delta G_a), \text{ або } \ln C_{n+a} / \ln C_a = 1/RT \Delta \Delta G_n,$$

де  $\Delta \Delta G$  – зміна вільної енергії міцелоутворення, спричинена зміною довжини вуглеводневого радикала на одну метиленову групу в молекулі даної ПАР.

Далі, порівнявши між собою два різні гомологічні ряди ПАР, які мають однакові кількості метиленових груп у радикалах, але різні за природою функціональні гідрофільні групи, можна записати, що

$$\Delta \Delta G = 1/\rho \Delta \Delta G_0,$$

де  $\Delta \Delta G_0$  – внесок однієї метиленової групи у зміну вільної енергії міцелоутворення у прийнятому за еталон гомологічному ряду натрієвих солей вищих жирних кислот, а  $\rho$  – коефіцієнт пропорційності, названий нами “константою гідрофобності”, яка характеризує зміну рівноваги між молекулярно-дисперсним та міцелярним станом молекул будь-якої ПАР у водному розчині порівняно з гомологічним рядом інших за структурою ПАР. Це рівняння зручніше записати у такому вигляді:

$$\rho (\ln C_{n+a} - \ln C_a) = \ln C_{n+a}^0 - \ln C_a^0.$$

Якщо прийняти один гомологічний ряд ПАР, у нашому випадку – натрієвих солей вищих жирних кислот нормальної будови за еталон і записати для нього, що

$$\ln C_{n+a}^0 - \ln C_a^0 = \alpha n,$$

то отримаємо рівняння

$$\ln C_{n+a} / \ln C_a = \rho \alpha n,$$

яке за формою і змістом відповідає рівнянню Гаммета–Гафта, що широко використовується у фізичній органічній хімії для порівняльної оцінки реакційної здатності органічних сполук залежно від їх хімічної будови. У нашому випадку йдеться про значно простіший, ніж хімічна реакція, фізичний процес асоціації молекул ПАР у міцели за рахунок однакових за природою гідрофобних взаємодій. Ми показали, що константа  $\alpha = -0,260$  є характерною для ПАР будь-якої структури, а константа гідрофобності  $\rho$  вказує, наскільки даний гомологічний ряд ПАР за структурою відрізняється від еталона ( $\rho = 1$ ). Добуток  $\rho \alpha = \text{ВМБ}$  за термодинамікою відповідає внутрішньо-молекулярному гідрофільно-ліпофільному балансові і є сталою величиною для кожної молекули ПАР. Застосування цього принципу лінійності вільних енергій для процесу міцелоутворення колоїдних ПАР мною запропоновано вперше. Помічників у мене тут не було.

Крім того, на прикладі гомологічного ряду дієстерів гідроксетиламіноантарної кислоти ми показали, що залежність мінімального поверхневого натягу ( $\sigma_{\min}$ ), як і поверхневого натягу при ККМ ( $\sigma_{\text{ККМ}}$ ) на межі поділу фаз водний розчин–повітря у стандартних умовах від числа атомів вуглецю в гідрофобних радикалах ( $n$ ) проходить через екстремум і досягає мінімального значення (найбільша поверхнева активність) для гомологів з 12 та 14 метиленовими групами у радикалах (рис. 2).

Максимальну адсорбцію ПАР у поверхневому шарі водний розчин ПАР–повітря розраховували за рівнянням Ленгмюра ( $\Gamma_c = \Gamma_{\max} kc / kc + 1$ ) і показали, що при критичній концентрації міцелоутворення вона досягає максимального значення, тобто:  $\Gamma_{\max} = \Gamma_{\text{ККМ}}$ , а поверхнева активність ( $g_k$ ) при цьому прямо пропорційна  $\Gamma_{\text{ККМ}}$  і обернено пропорційна ККМ:  $g_k = RT \Gamma_{\max} / \text{ККМ}$ .

Цим закономірностям підпорядковуються і поверхнево-активні водорозчинні полімери – поліелектроліти, найцікавішими з яких, на нашу думку, є амфотерні гребенеподібні поліелектроліти – поліамфоліти, які так само вперше були синтезовані нами. Для цього було досліджено кополімеризацію мале-

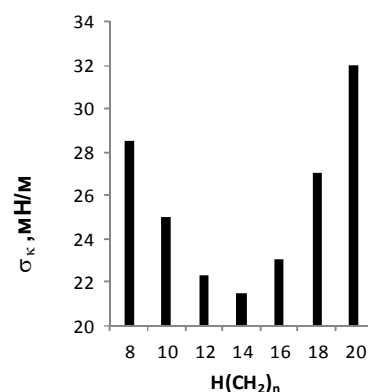
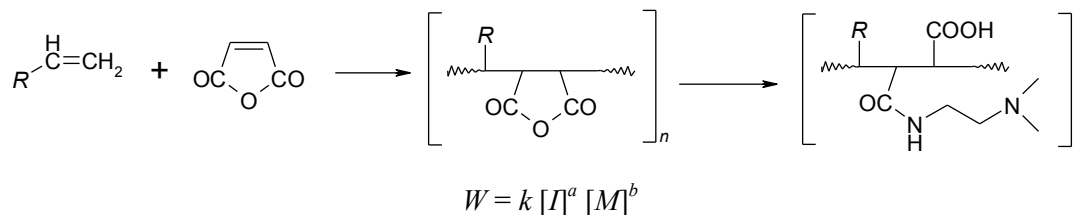


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу від числа атомів вуглецю в радикалі



їнового ангідриду з вищими  $\alpha$ -олефінами, головним чином олігомерами етилену  $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}_2$  з парним числом метиленових груп у радикалах ( $R$ ), або для зручності:  $R-\text{CH}=\text{CH}_2$  і подальшу модифікацію отриманих кополімерангідридів диметиламінопропіламіном ( $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{NMe}_2$ ), за схемою



На відміну від інших амфотерних поліелектролітів, наші поліамфоліти (ПАМ) і в ізоелектричному стані розчиняються у воді й через наявність бічних вуглеводневих радикалів ( $R$ ), як і інші ПАР, адсорбуються на межі поділу фаз, знижуючи поверхневий натяг, а в об'ємі розчину утворюють асоціати – внутрішньомолекулярні міцели або подібно до природних поліпептидів – гідрофобні петлі, які складаються у відповідні спіралі. Кількість петель у спіралі ( $p$ ) залежить від ступеня асоціації ( $m$ ) мономерних ланок, що формують асоціат (гідрофобне утворення), та ступеня кополімеризації ( $n$ ) макромолекули поліамфоліту:

$$p = n / m; \quad m = 4\pi l^2 \Gamma_{\max} N_A,$$

де  $l$  – довжина бічного вуглеводневого радикала ( $R$ ), в ангстремах,  $\Gamma_{\max}$  – максимальна адсорбція молекул ПАР у поверхневому адсорбційному шарі на межі поділу водний розчин–повітря за Ленгмюром;  $N_A$  – число Авогадро.

Ми показали, що макромолекула поліамфоліту (ПАМ-4,  $R = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $n = 116$ ) у водних розчинах утворює 6 гідрофобних петель – внутрішньомолекулярних асоціатів. Макромолекула ПАМ-8 ( $R = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $n = 40$ ) утворює лише дві гідрофобні петлі, а для утворення гідрофобного асоціату потрібно дві макромолекули поліамфоліту з 12 атомами вуглецю в бічних радикалах (ПАМ-12,  $n = 16$ ).

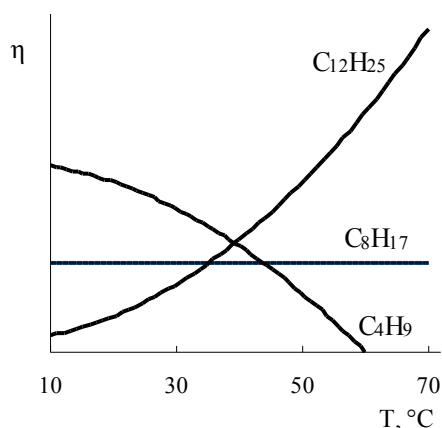


Рис. 3. Залежність в'язкості розчинів від температури

Ми показали, що процес підвищення в'язкості водних розчинів гідрофобних поліамфолітів (ПАМ-10 – ПАМ-16) при нагріванні описується експоненціальним рівнянням  $\eta = \eta_0 \exp(-\Delta H/RT)$  ( $r = 0,96-0,98$ ), протилежним відомому рівнянню Ейрінга–Ендрейта  $\eta = \eta_0 \exp(\Delta H/RT)$ , якому підпорядковується більшість полімерів як у водних, так і в органічних середовищах, а також у розплавах.

Така незвичайна поведінка гідрофобних поліамфолітів у водних розчинах зумовлена наявністю в макромолекулах цих сполук великих бічних вуглеводневих радикалів і протилежно заряджених функціональних гідрофільних груп.

За колоїдно-хімічними параметрами, кожна макромолекула поліамфоліту – це певна кількість ( $n$ ) молекул ПАР, сполучених між собою міцними ковалентними зв'язками, але аналогічно процесу міцелування внаслідок гідрофобних взаємодій прагне перейти у термодинамічно найвигодніший для неї конформаційний стан – згорнутися (скрутитися) так, щоб захистити (заховати) від води (“поганий” розчинник) свої вуглеводневі радикали й перетворитись на нейтральну гідрофільну колоїдну частинку з гідрофобним ядром і гідрофільними групами на поверхні. Чим довші бічні радикали ( $R$ ), тим компактнішу (меншу за розміром і більш впорядковану) колоїдну частинку (міцелу) утворює макромолекула. Зростання температури ще більше підвищує гідрофобні взаємодії, ще більше зменшує в об'ємі гідрофобні утворення і сприяє виходу на поверхню міцели більшої кількості протилежно заряджених гід-

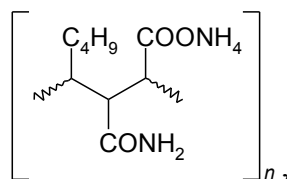
рофільних груп, зменшує їх гідратацію і тим самим переводить макромолекули в активний стан – надає їм здатності утворювати міжмолекулярні іонні зв'язки, ймовірність яких, згідно з Кемпбелом, пропорційна  $e^{-\Delta H/RT}$ . Водночас підвищення температури зумовлює високу ймовірність ( $e^{\Delta S/R}$ ) взаємного зіткнення таких активованих макромолекул, щоб могли утворюватися уже міжмолекулярні іонні зв'язки. Здійснюється своєрідний іонний обмін: замість взаємної нейтралізації кислотних та основних груп на поверхні однієї макромолекули виникають термодинамічно вигідніші в даних умовах міжмолекулярні зв'язки, що й приводить до утворення просторової тримірної структури – гарячих драглив, тобто структуризації системи.

Ймовірність того, що макромолекули, які зіткнулися, матимуть достатню енергію і необхідну орієнтацію для утворення структури, пропорційна добутку  $e^{-\Delta H/RT} e^{\Delta S/R}$ .

Таким чином, на прикладі створених нами гребенеподібних поліамфолітів ми, ні – не ми (я тут помічників не мав), а я вперше показав, що, змінюючи лише довжину бічних вуглеводневих радикалів, тобто гідрофобність, можна створювати як поліамфоліти з верхньою критичною температурою змішування (ВКТЗ), в'язкість яких зменшується при нагріванні (звичайне явище), так і поліамфоліти (ПАМ-10 – ПАМ-14) з нижньою критичною температурою змішування (НКТЗ), в'язкість водних розчинів яких збільшується при нагріванні. Аномальна поведінка таких гідрофобних поліамфолітів у водних розчинах підтверджена даними кондуктометричних та рентгенівських досліджень і в певному наближенні нагадує поведінку натуральних пептидів.

Добре відомо, що з підвищенням температури кров згущується, і часто для зняття небезпеки летальності організм ззовні охолоджують льодом, щоб зменшити густину крові, зробити її рідшою, менш в'язкою... Крім того, для зменшення в'язкості, для розрідження крові хворому часто вводять аспірин, на нашу думку, щоб нейтралізувати основні (заряджені позитивно) групи компонентів білка. Щось, може лише у дуже далекому наближенні, але значно ефективніше спостерігали й ми – після нейтралізації частини основних груп кислотою (також й аспірином) гідрофобні поліамфоліти втрачають здатність до підвищення в'язкості при нагріванні їхніх водних розчинів. Такий самий ефект виявляється і при нейтралізації кислотних груп поліамфолітів основами, тобто, щоби позбутися ефекту згущення водного розчину поліамфоліту при нагріванні, треба змістити стан рівноваги в будь-який бік від ізоелектричної точки. Якщо кров має амфотерні властивості, то добавкою аспірину (кислоти) й досягається ефект розрідження... Стабілізують процес підвищення в'язкості з температурою і добавки електролітів (хлоридів натрію, кальцію та ін.) – солі, надлишок яких також шкідливо впливає на артеріальний тиск та різні процеси живого організму. Цікаво, що на прикладі поліамфолітів спостерігаються й інші невластиві полімерам ефекти. З'ясувалося, що однотипні полімери з меншою молекулярною масою (ступенем полімеризації) мають вищу характеристичну в'язкість. Цей ефект також характерний для природних поліпептидів: після розрізання макромолекул білка тромбіном утворюються менші макромолекулярні фрагменти, але в'язкість розчинів останніх підвищується...

На основі цих даних ми не зробили якихось принципових висновків. Для цього не вистачило ні кваліфікації, ні часу... Зате у цій серії водорозчинних поліелектролітів було створено значно простіший продукт – “поліам”:

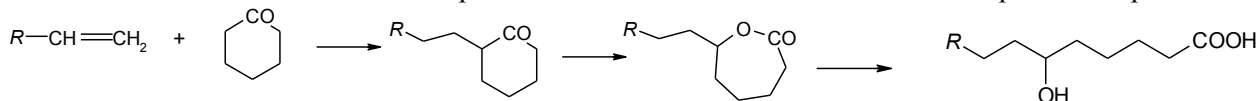


застосування якого у виробництві паперу дає змогу практично повністю виключити сульфат алюмінію і тим самим зробити це дуже брудне виробництво екологічно чистим. У Центральному інституті паперу (м. Пушкіно під Москвою) було показано, що наш “поліам” практично повністю вибирається із технологічної ванни (не забруднює стічних вод) і підвищує якість паперу. Новокуйбишевський дослідний завод в (Самарська обл., Росія) виготовив дослідну партію цього продукту і розробив план його промислових випробувань. Не збулося. Розпався СРСР і наш партнер, власне відповідальний за цю спільну роботу із Центрального інституту паперу по телефону мені сказав: “... а с вами, хохлами, я никаких дел иметь не хочу”... Чому він так? У нас з ним були тільки добрі дружні стосунки...

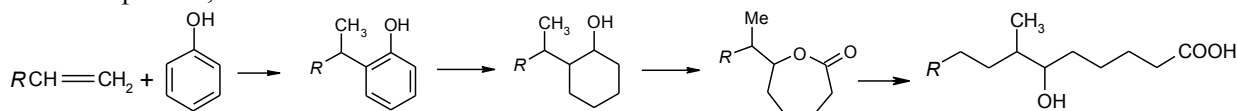
Та у нас проводили й інші, не менш цікаві роботи. Зокрема, дуже перспективними виявилися пошукові дослідження, спрямовані на синтез і створення вищих жирних гідроксикарбонових кислот, солі яких є ефективними згущувачами консистентних пластичних мастил...

Ми довели, що найцікавішими після 12-гідроксистеаринової кислоти, яка виробляється гідруванням

рицинової кислоти з рицинової олії, є 6-гідроксикарбонові кислоти, вперше отримані нами вільнорадикальним алкілуванням (за методом Гараша) циклогексанону вищими  $\alpha$ -олефінами та наступним окисненням 2-алкілциклогексанонів органічними надкислотами за методом Байєра–Віллігера:



Замінивши циклогексанон на циклододеканон ми вперше отримали синтетичну 12-гідроксистеаринову кислоту. В міру подальшого розвитку досліджень було синтезовано і 7-метил-6-гідроксикарбонові кислоти. У цьому разі довелося виходити з продуктів ортоалкілування фенолу вищими  $\alpha$ -олефінами, за схемою



Усі створені таким чином гідроксикарбонові кислоти виявилися ефективними загущувачами консистентних пластичних мастил. Дослідний зразок 6-гідроксистеаринової кислоти було виготовлено на Дрогобицькому дослідному заводі. Однак робота не була доведена до впровадження у виробництво головним чином через непорозуміння (я не можу ні зрозуміти, ні пояснити – чому)... У нас з новим керівником Сектору нафтохімії добрі стосунки не склалися... Було ліквідовано неструктурну лабораторію нафтохімічного синтезу, якою я завідував. Мене почали переводити з відділу у відділ (9 разів). Може, лише для того, щоб я не витримав і покинув Відділення нафтохімії...

Та мені дуже подобалася моя робота, я її сам створив і зовсім не хотілося все це покидати. Крім того, тоді мені, галичанину за походженням, небезпечно було зриватися з місця – всі такі, як я були на особливому обліку... Попередній керівник Сектору нафтохімії Дзантимир Миколайович Тменов мені розповів, що “тоді (1972 рік), коли за націоналізм із Сектору нафтохімії “скоротили” шістьох співробітників (трьох із нашого відділу), то я мав бути сьомим”. Та ніби “компромату на мене було малувато – я тільки завжди 22 травня ходив до пам’ятника Шевченку, але я був тоді єдиним старшим науковим співробітником у відділі і тому Тменов зміг мене відстояти”. Двоє зі скорочених мали уже надруковані докторські дисертації (Назарок, Скарченко). Жоден із них доктором не став, а замість того – хто 3, а хто всі 5 років ходив по Києву безробітним...

Дійшло до того, що в характеристиці, виданій для чергової переатестації на посаду старшого наукового співробітника, мені записали: “склонен к созданию конфликтных ситуаций”... Запротестували проти цього лише два члени партбюро – Лідія Петрівна Шаповалова та професор, доктор хімічних наук Борис Федорович Маличенко, а професор Онисим Олександрович Качан мовчки покинув те засідання. Зачекав у коридорі доки і я вийду і запропонував мені перейти у його відділ... Я подякував, але перейшов у відділ доктора Леоніда Михайловича Рєва, з яким про це домовився раніше. “Гаразд. Там Вам буде добре” – сказав Онисим Олександрович. “Трикутник” таку характеристику підписав... Проте навіть з такою негативною характеристикою академік-секретар Відділення хімії та хімічної технології Президії АН УРСР, академік НАН України Валерій Павлович Кухар мою переатестацію підтримав. А якби на його місці у той час академіком-секретарем був хтось інший, то напевне моя наукова кар’єра на цьому й завершилася...

Із відділу Л.М. Рєва мене також швидко перевели у відділ ПАР, яким почав завідувати кандидат технічних наук Олдржіх Людвікович Главаті. На цей раз мене перевели уже ніби й на підвищення – як завідувача неструктурної лабораторії хімії органічних поліелектролітів, створеної спеціально для мене. Та при нагоді я попросився у відділ хімізації нафтової та газової промисловості, яким завідував Мойсей Шейлікович Кендіс.

За планом вченої ради Відділення я мав захистити докторську дисертацію до 1980 р., а завершеною вона була уже у 1977 р., але вдалося це зробити лише у січні 1992 р., після того, як Відділення нафтохімії ввійшло у структуру Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, який очолив академік В.П. Кухар.

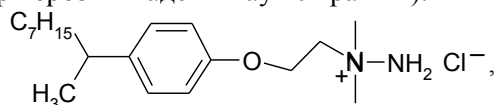
Втративши надію, я перестав і думати про дисертацію. Робив те, що мені було цікаво, те, що міг, і те, що було потрібно. З моєю участю було організовано промислове виробництво інгібіторів корозії типу “Нафтохім” на Дрогобицькому нафтопереробному заводі. У Росії за моєю ініціативою було створено виробництво серії інгібіторів корозії типу “Тюмень” та “Інканур”. Деякі з них і вироблялися, і використовувалися у промислових умовах. За цикл робіт цього напрямку Миннефтепром СРСР для захисту докторської дисертації видав мені документ про те, що “результаты этих работ позволили СССР

сократить закупки по импорту реагентов на сумму в 25 миллионов долларов в год”. Найбільше пишася, може, й найпростішою за хімією роботою, внаслідок якої в Калуському концерні “Хлорвініл” за мою ініціативою й за безпосередньої участі на всіх стадіях було організовано промислове виробництво амінітрилу ЦЕДА:  $\text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-CN}$  як сировини для виробництва інгібітора корозії “Нафтохім-3” у Дрогобичі. Робота починалася з хімічної формули, написаної мною на папері, і пройшла шлях від розробки технологічного регламенту, проекту, копання канав для фундаменту, будівництва та серійного випуску продукції на цій новій автономній (під відкритим небом) триповерховій установці з двома реакторами по  $25 \text{ м}^3$  кожен. Дуже багато уваги приділяв цій роботі Мойсей Шейлікович Кендіс, у відділі якого я найбільш успішно працював провідним науковим співробітником... Та сталося. СРСР розвалився. Мойсей Шейлікович назавжди виїхав до Америки... і десь через рік там помер. Нам не вдалося здійснити його мрію – реалізувати наші розробки і на світовому ринку... А здавалося, що він лише з такою метою й перебирався до США...

А в Україні почалася розруха. Ніби є Українська незалежна держава, але нема грошей... На роботі перестали виплачувати заробітну плату, працівників відправляють у безоплатну відпустку... Та мені ніби й тут усміхнулася доля. За конкурсом на мій проект на розробку технології знешкодження (утилізації) рідкого ракетного пального (гептилу) Міністерство оборони виділило деякі кошти...

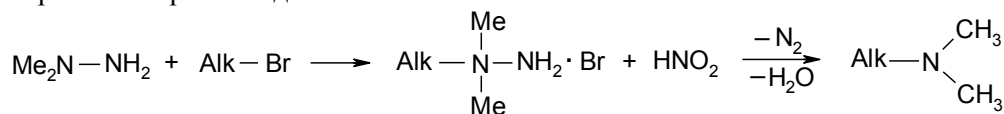
У світі на той час не було технології знешкодження, власне, хімічної переробки цієї надзвичайно і токсичної, і канцерогенної речовини, бо ядерні держави ще не роззброювалися. Україна першою взяла на себе таке зобов’язання, отримавши від ядерних держав “меморандум” про гарантії воєнної безпеки. Як ми тепер бачимо – лише нічого не вартий папірець, а один із тих гарантів і наш “стратегічний партнер” уже окупував Український Крим і вже більш як півроку веде жорстоку війну на Донбасі, власне, на повне знищення Української держави... – ніби з метою “защиты русскоязычного населения” вбиває цих російськомовних... Інших на Донбасі не було і в той час, коли я працював у Рубіжному...

Хімію несиметричного диметилгідрозину (НДМГ, “гептилу”) я уже трошки знав, бо колись ми використовували його як сировину для синтезу інгібіторів корозії. Зокрема, із нього ми створили інгібітор корозії “Інканур” (“Інгібітор корозії Академії наук України”):

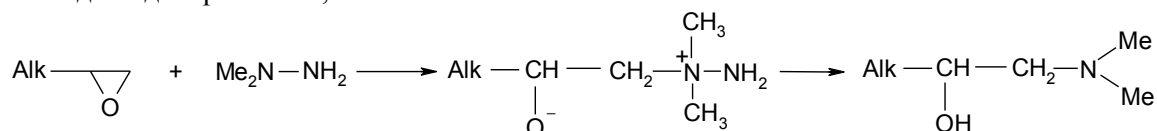


що виготовлявся у м. Дзержинськ Горьківської обл. в Росії і застосовувався на нафтопромислах Нефтьєганська.

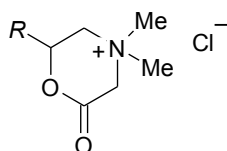
Та, щоб вирішити проблему утилізації НДМГ необхідно було вивчити властивості цієї речовини детальніше. Уже попередні дослідження показали, що найактивнішим реакційним центром у молекулі НДМГ є третинний атом азоту, а вільну аміногрупу за реакційною здатністю можна прирівняти до звичайної метильної групи. Власне, то вже було виявлено у синтезі інкануру, де ми НДМГ алкілювали ізонілфеніл- $\beta$ -хлоретилловим естером. Цікаво, як ми вперше показали, що отримані таким чином N-алкіл-N,N-диметил-N-аміноіміни та їхні солі можуть бути використані як ефективні прекурсори в органічному синтезі. Так, ми довели, що діазотуванням із четвертинних солей амонійімінів практично кількісно утворюються третинні диметилалкіламіни:



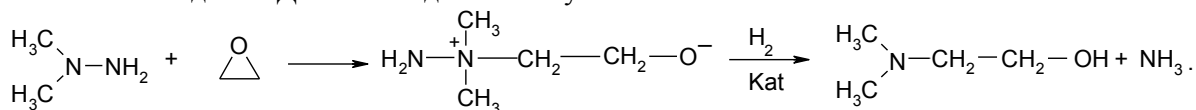
З’ясувалося, що четвертинні амонійіміни практично з кількісним виходом утворюються при взаємодії НДМГ з оксидами алкенів, після діазотуванням яких, може, й найпростішим способом, утворюються відповідні третинні 1,2-аміноалканолі:



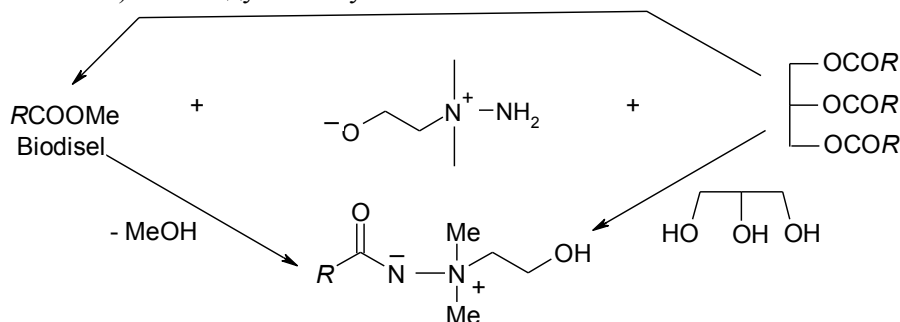
Взаємодією аміноалканолів з естерами монохлороцтової кислоти ми отримали дуже цікаві гетероциклічні сполуки:



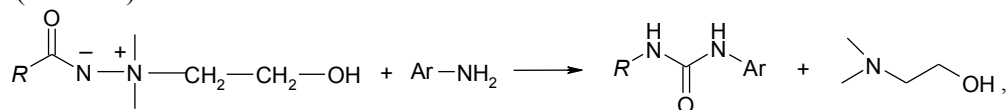
Якщо виходити з найдоступнішого оксиду етилену, то внаслідок цієї реакції утворюється диметиламіноетанол:  $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ , який широко застосовують у фармацевтичній хімії (виробництво холіну та його похідних). Та, очевидно, найперспективніше було б і отримувати диметиламіноетанол, і таким чином знешкоджувати гептил простим каталітичним гідруванням гідроксіетиламонійіміну, отриманого взаємодією НДМГ з оксидом етилену:



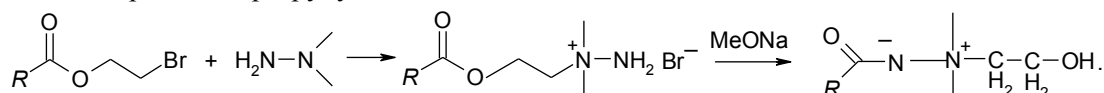
Технологію такого процесу можна було б реалізувати на мобільному заводі фірми “Thiokol” – переговори про це ми вели з одним із її комерційних директорів, Ігорем Ужинським. За технологією “Thiokol” проблема утилізації НДМГ вирішується не повністю, бо НДМГ гідрують до диметиламіну, який є вихідною речовиною для виробництва того ж НДМГ. Та проблема знешкодження гептилу в Україні відпала. НДМГ продали Росії і тому непотрібною виявилася і розроблена нами технологія його знешкодження та виробництва на основі НДМГ нових ПАР амонійімінного типу із натуральних тригліцеридів (ріпакова олія) та оксиду етилену за схемою:



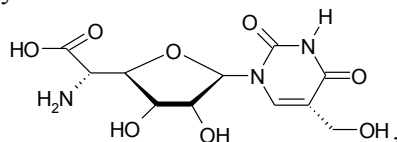
Варто підкреслити, що в процесі розробки способів знешкодження гептилу ми відкрили такі нові реакції, як отримання третинних амінів діазотуванням (наведено вище), синтез дизаміщених алкіларилкарбамідів (сечовин):



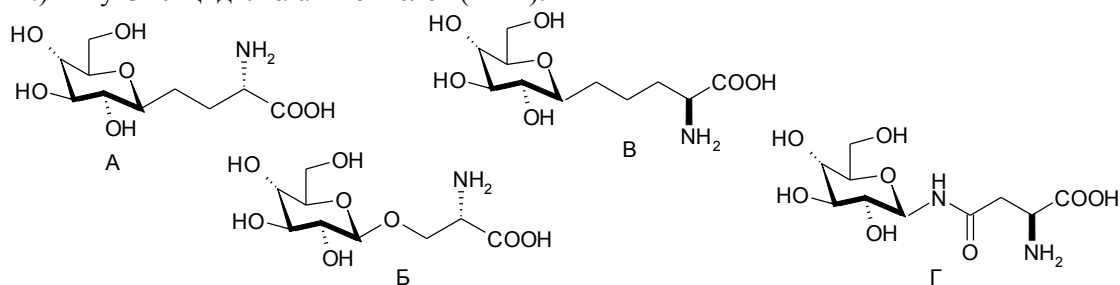
а також невідоме раніше перегрупування:



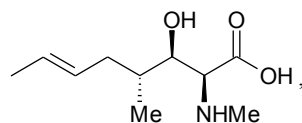
На цьому моя активна експериментальна діяльність в органічній хімії закінчилася. З 2005 р. за дорученням директора ІНФОРУ НАН України, академіка В.П. Кухаря я перейшов на “літературну роботу”. Почав писати оглядові статті, присвячені синтезу непротеїногенних амінокислот, найцікавішими із яких є “ $\omega$ -гетерилзаміщені  $\alpha$ -амінокислоти” (Танчук Ю.В., Кухар В.П. Журн. орг. та фарм. хімії. – 2006. – 4, вип. 1(13). – С. 3–27.) типу амінокислоти



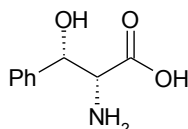
яка входить у структуру поліоксінів; “Похідні оксазолідину у синтезі С-гетерил- та С-гліцидил-амінокислот” (Танчук Ю.В., Кухар В.П., Танчук В.Ю. Журн. орг. та фарм. хімії. – 2007. – 5, вип. 1(18). – С. 3–24.) типу С-гліцидил- $\alpha$ -амінокислот (В і Г):



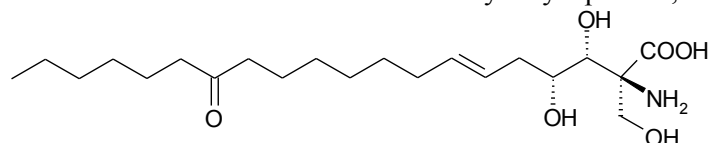
які є C-ізостерами галактозил-О-серину (А) та галактозиласпарагіну (Г); “β-Гідрокси-α-амінокислоти. Асиметричний синтез”, I, II (Кухар В.П., Танчук Ю.В. Журн. орг. та фарм. хімії. – 2010. – 8, вип. 2 (30). та Кухар В.П., Танчук Ю.В. Журн. орг. та фарм. хімії. – 2010. – 8, вип. 4 (32). – С. 21–39) типу 1,4-(2'-бутеніл)-4-метил-N-метил-L-треоніну:



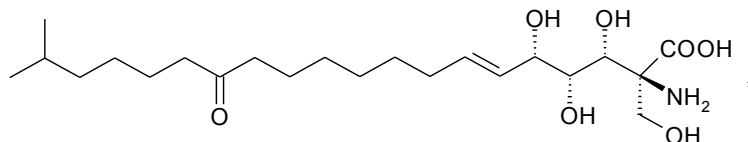
що входить у структуру циклоспорину, та багатьох інших природних антибіотиків (Cyclosporin A, Calipeltin A, Rapamamide A), як, наприклад, (2R,3S)-β-гідроксифенілаланін:



До β-гідрокси-α-амінокислот також належать такі сильні імуносуперсанти, як Мугіосін

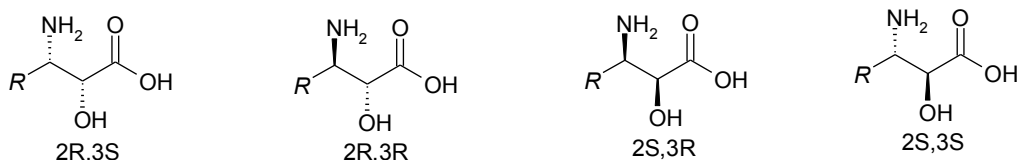


та Sphingofungin E:



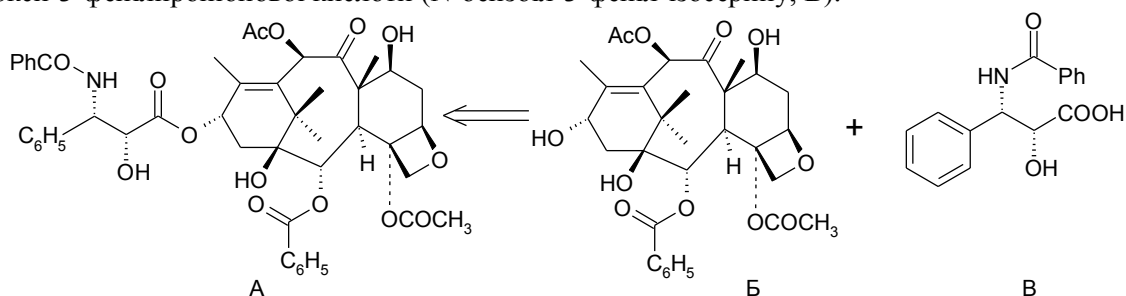
повний синтез яких здійснений японськими хіміками. Ці складні роботи також розглянуто в нашому огляді.

Навпаки, гідроксіамінокислоти, гідроксильна та аміногрупи, в молекулах яких знаходяться відповідно в α- та β-положеннях по відношенню до карбоксильної групи, як фармакофори входять у структуру бестатину, амастатину, фебестину, мікрогеніну й таких синтетичних інгібіторів амінопептилаз, як HIV KNI-227, KNI-272 та багатьох інших природних і синтетичних біологічно важливих речовин, лікувальних засобів. Однак лише відкриття паклітакселу (таксолу) стало найвагомим стимулом для інтенсивного розвитку хімії цих α-гідрокси-β-амінокислот:

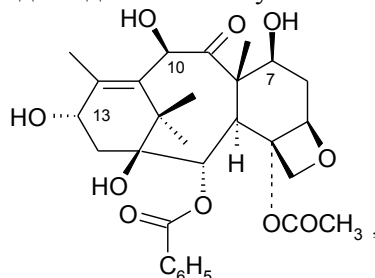


Таксол було виділено з кори тихоокеанського тису *Taxus brevifolia*, але, незважаючи на його лікувальні властивості щодо всіх видів злоякісних захворювань та ракових метастазів як у сенситивному, так і в резистентному станах, цей терпеноїд тривалий час не знаходив широкого клінічного застосування головним чином через низький (40–160 мг/кг) вміст його у корі дерева та складну технологію виділення з цієї природної повільно відновлюваної сировини – після обдирання кори дерево гине. Тому назріла потреба пошуку як нових джерел, так і способів отримання цієї вкрай важливої речовини.

Ретросинтез і всебічні хімічні та інструментальні дослідження показали, що таксол (А) є моноестером поліфункціонального дитерпеноїдного поліолу – 10-ацетилбакатину III (Б) та (2R,3S)-3N-бензоїл-2-гідрокси-3-фенілпропіонової кислоти (N-бензоїл-3-феніл-ізосерину, В):



Ці дані значною мірою розчарували дослідників, бо, якщо досить просту амінокислотну компоненту – (2R,3S)-N-бензоїл-3-фенілзосерин можна синтезувати, то такий складний за структурою та стереохімією терпеноїдний алкоголь, як 10-ацетоксибакатин III отримати синтетичним способом дуже не просто. Однак дослідникам пощастило. У 1988 р. Denis та співробітники повідомили, що в листках (голках) європейського тису *Taxus baccata* міститься терпеноїдний алкоголь 10-деацетилбакатин, який за структурою та стереохімією цілком відповідає основному компоненту таксолу:



причому цього алкоголю в листках європейського тису значно більше – до 2 г/кг і листки є відновлюваною сировиною. З тих пір й почався інтенсивний розвиток хімії як гомологів, так і похідних таксолу і, звісно, різних аналогів (2R,3S)-N-бензоїл-3-фенілзосерину. Цікаво те, що синтез амінокислотних складових таксолу розвивався практично одночасно з розробкою в цілому таксолів. Нині їх відомо багато.

Тобто таким чином була створена окрема хімія таксоїдів. Коротко ми проаналізували цей матеріал в огляді “Асиметричний і каталітичний синтез  $\alpha$ -гідрокси- $\beta$ -амінокислот” (Танчук Ю.В., Кухар В.П., Катализ и нефтехимия, 2011, (19), 1–47). Звісно, що ні біологічних, ні медичних аспектів цієї проблеми ми не торкалися.

Власне, набравшись досвіду на аналізі цього великого матеріалу з синтезу непротеїногенних амінокислот, я дійшов висновку, що звичайною, класичною органічною хімією у стінах академічних наукових закладів займатися вже не варто. Найкращі синтетичні барвники і полімерні матеріали та ін. уже створено й тому найперспективнішим напрямом подальшого розвитку органічної хімії є асиметричний синтез, який дає змогу створювати нові, часто аналогічні природним речовини з добрими біологічно-активними та лікувальними властивостями. Тому я вважаю, що хіміки-органіки на даному етапі та в майбутньому мають у своїх дослідженнях, якої б вони галузі органічної хімії не стосувалися, замінювати, наприклад, традиційні ароматичні циклічні системи – бензол, толуол та інші на аналогічні циклічні системи природного походження, зокрема на моноцукри... У всіх випадках і лікарські засоби, і високомолекулярні сполуки були б значно менш шкідливими за аналогічні продукти на основі ароматичних вуглеводнів нафтового чи вугільного походження. Такі роздуми привели мене до того, щоб написати спеціальну статтю – “Цукри, жири та їх похідні як реагенти для органічного синтезу” (Катализ и нефтехимия, 2008, (16), 27 – 37).

Що ще хотів зробити і не зробив? Багато! Шкодою, що обставини змусили мене закинути хімію індигоїдних барвників. У хімії та колоїдній хімії поліамфолітів зробив лише перший крок... Хотів написати статтю, а може, й книгу, бо матеріалу з хімії аміноцукрів дуже багато. Для цього уже ознайомився з проблемою. Освоїв комп’ютер, дуже “підігнав” свою англійську мову та, найголовніше, навчився орієнтуватися у хімічній асиметрії... Не вдалось, вийшов на пенсію. Не вдалось створити і нову галузь – колоїдну органічну хімію..., як, наприклад, фізична органічна хімія...

Як було написано на персні царя Соломона – “Все минає”... Такого великого невдахи, схильного й до “створення конфліктних ситуацій”, хіміка середньої руки Юлія Танчука уже немає. Є престарілий пенсіонер. Є п’ять дипломів, 303 наукові статті, є 71 авторське свідоцтво і два уже українські патенти... Працювали колись чотири промислових виробництва – два в Росії, і два в Україні... З великою вдячністю згадую академіка АН УРСР Федора Даниловича Овчаренка, який підтримав мене при роботі, я сказав би, термодинамічних основ процесу міцелоутворення у водних розчинах колоїдних ПАР. Він посприяв опублікуванню в “Колоїдному журналі” моїх перших семи статей, присвячених цьому питанню... Власне, я завжди робив тільки те, що хотів, і вважаю це найбільшим щастям для дослідника...

Доктор хімічних наук, професор Юлій Танчук

Надійшла до редакції 17.10.2014 р.

## 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.

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 авторам не высылается.



## Содержание

<b>Брей В.В., Варварин А.М., Прудюс С.В.</b> Амидирование $\delta$ -валеролактона на медьсодержащих катализаторах .....	1
<b>Иньшина Е.И., Шаранда М.Е., Брей В.В.</b> Переэтерификация метил- <i>трет</i> -бутилового эфира с этанолом на кислотном $ZrO_2-SiO_2$ оксиде и Dowex DR-2030 катализаторе .....	5
<b>Кирпач К.А., Каменева Т.М., Шелудько Е.В., Креницкий В.В., Полункин Е.В., Жила Р.С.</b> Углеродные наносферы в обрыве цепей окисления бензилового спирта.....	9
<b>Бодачевский Ю.С., Поп Г.С.</b> Синтез и структура серусодержащих противозадирных добавок к смазывающим материалам .....	15
<b>Кобыжча Н.И., Головатюк В.Н., Безуглый Ю.В., Кашиковский В.И.</b> Синтез 5-спиро-2,4,6-тригидроксиимидинол. Конденсация циклических производных малонового эфира с карбамидом или его производными .....	21
<b>Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Пертко А.П., Демиденко М.Н.</b> Особенности термодесорбции аммиака с поверхности цеолита NaY .....	36
<b>Грищенко Л.Н., Безуглая Т.Н., Вакалюк А.В., Задерко А.Н., Мисчанчук В.Е.</b> Бромирование углеродных волокон как метод формирования активного поверхностного слоя .....	43
<b>Зубенко С.А., Патриляк Л.К.</b> Переэтерификация рапсового масла бутанолом.....	46
<b>Кашиковский В.И., Войновский В.В.</b> Новый высокоэффективный реагент для очистки водных систем разной природы .....	49
<b>Шкаранута Л.Н., Тищенко Л.А., Шевченко Л.А., Манойло А.М.</b> Процесс получения мази Теобонидитиомикоцида как объект автоматического управления .....	55
<b>Гнатив З.Я., Никулишин И.Е., Пух З.Г., Ворончак Т.О., Рыпка Г.М.</b> Получение коолигомеров из фракции $C_9$ двухстадийным термически-каталитическим способом.....	63
<b>Супрун А.А., Реутский В.В., Ивацук О.С., Мудрый С.О.</b> Окисление циклогексана в присутствии спиртосодержащих каталитических систем .....	72
<b>Левецкая С.И., Иньшина О.И., Брей В.В.</b> Переацетализация 1,1-диэтоксиэтана <i>n</i> -бутанолом на кислотных катализаторах.....	76
<b>Федевич Е.В., Жизневский В.М., Федевич О.Е.</b> Кинетика окислительной дегидратации третбутанола в метакролеин на промотированном ионами магнияжелезо-теллур-молибден-оксидном катализаторе .....	80
<b>Федоришин А.С., Ставицкая С.С.</b> Изучение каталитических свойств модифицированных углей в модельных реакциях синтеза и гидролиза сложных эфиров в качестве тестового метода нахождения эффективных катализаторов синтеза биодизельного топлива .....	85
<b>Дюк В.Е., Грищенко Л.М., Задерко А.Н., Безугла Т.М., Мисчанчук А.В.</b> Галогенирование и аминирование поверхностного слоя активированного угля .....	91
XXIX научная конференция по биоорганической химии и нефтехимии Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины (тезисы) .....	97
<b>Танчук Ю.В.</b> Мои полстолетия в химии .....	109
Правила для авторов.....	124

## Зміст

<i>Брей В.В., Варварін А.М., Прудіус С.В.</i> Амідування $\delta$ -валеролактону на мідьвмісних каталізаторах .....	1
<i>Іньшина О.І., Шаранда М.Є., Брей В.В.</i> Переетерифікація метил-трет-бутилового ефіру з етанолом на кислотному $ZrO_2-SiO_2$ оксиді та Dowex DR-2030 каталізаторі .....	5
<i>Кирпач К.О., Каменєва Т.М., Шелудько Є.В., Кременицький В.В., Полункін Є.В., Жила Р.С.</i> Вуглецеві наносфери в обриві ланцюгів окиснення бензилового спирту .....	9
<i>Бодачівський Ю.С., Поп Г.С.</i> Синтез і будова сульфурвмісних протизадирних додатків до мастильних матеріалів .....	15
<i>Кобижча Н.І., Головатюк В.М., Безуглий Ю.В., Кашиковський В.І.</i> Синтез 5-спіро-2,4,6-тригідроксипіримідинів. Конденсація циклічних похідних малонового естеру з карбамідом або його похідними .....	21
<i>Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Пертко О.П., Демиденко М.М.</i> Особливості термодесорбції аміаку з поверхні цеоліту NaY .....	36
<i>Гріценко Л.М., Безугла Т.М., Вакалюк А.В., Задерко О.М., Місчанчук О.В., Діюк В.Є.</i> Бромовання вуглецевих волокон як метод формування активного поверхневого шару .....	43
<i>Зубенко С.О., Патриляк Л.К.</i> Переетерифікація ріпакової олії бутанолом .....	46
<i>Кашиковський В.І., Войновський В.В.</i> Новий високоефективний реагент для очищення водних систем різної природи .....	49
<i>Шкаранута Л.М., Тищенко Л.О., Шевченко Л.А., Манойло О.М.</i> Процес одержання мазі Теобону-дитіомікоциду як об'єкт автоматичного керування .....	55
<i>Гнатів З.Я., Никулишин І.Є., Піх З.Г., Ворончак Т.О., Рипка Г.М.</i> Отримання коолігомерів із фракції $C_9$ двостадійним термічно-каталітичним способом .....	63
<i>Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О.</i> Окиснення циклогексану в присутності спиртовмісних каталітичних систем .....	72
<i>Левицька С.І., Іньшина О.І., Брей В.В.</i> Переацеталізація 1,1-діетоксітану <i>n</i> -бутанолом на кислотних каталізаторах .....	76
<i>Федевич Є.В., Жизневський В.М., Федевич О.Є.</i> Кінетика окиснювальної дегідратації третбутанолу в метакролеїн на промотованому іонами магнію залізо-телур-молібден-оксидному каталізаторі .....	80
<i>Федоришин О.С., Ставицька С.С.</i> Вивчення каталітичних властивостей модифікованого вугілля в модельних реакціях синтезу і гідролізу складних естерів як тестового методу знаходження ефективних каталізаторів синтезу біодизельного палива .....	85
<i>Діюк В.Є., Гріценко Л.М., Задерко О.М., Безугла Т.М., Місчанчук О.В.</i> Галогенування та амінування поверхневого шару активованого вугілля .....	91
XXIX наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (тези) .....	97
<i>Танчук Ю.В.</i> Мої півстоліття в хімії .....	109
Правила для авторів .....	124

## Contents

<i>Brei V.V., Varvarin A.M., Prudius S.V.</i> Amidation of $\delta$ -valerolactone on copper-containing catalysts .....	1
<i>Inshina O.I., Sharanda M.E., Brei V.V.</i> Transesterification of methyl <i>tert</i> -butyl ether with ethanol over acidic $ZrO_2$ - $SiO_2$ oxide and Dowex DR-2030 sulphoresin catalyst .....	5
<i>Курпач К.А., Каменева Т.М., Шелудко Ye.V., Кременитский V.V., Полункин Ye.V., Жыла R.S.</i> Carbon nanospheres in the chains termination of the benzyl alcohol oxidation .....	9
<i>Bodachivskiy Yu.S., Pop G.S.</i> Synthesis and structure of sulfur-containing antifriction additives for lubricants .....	15
<i>Kobyzhcha N.I., Holovatiuk V.M., Bezugly Yu.V., Kashkovsky V.I.</i> Synthesis of 5-spiro-2,4,6-trihydroxypyrimidine. Condensation of the cyclic derivatives of malonic ester with urea or its derivatives .....	21
<i>Patrylak K.I., Patrylak L.K., Pertko O.P., Demydenko M.M.</i> Peculiarities of ammonia thermodesorption from the surface of NaY zeolite .....	36
<i>Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Vakaliuk A.V., Zaderko O.M., Mischanchuk O.V., Diyuk V.Ye.</i> Bromination of carbon fibers as a route to formation of active functional surface .....	43
<i>Zubenko S.O., Patrylak L.K.</i> Transesterification of rapeseed oil by butanol .....	46
<i>Kashkovsky V.I., Voinovsky V.V.</i> New high-performance reagent for water purification systems of different nature .....	49
<i>Shkaraputa L.M., Tyshchenko L.O., Shevchenko L.A., Manoylo O.M.</i> The process of obtaining an ointment Teobon-ditiomikotsid as an object of automatic control .....	55
<i>Gnativ Z.Ya., Nykulyshyn I.Ye., Pikh Z.G., Voronchak T.O., Rypka G.M.</i> Production of cooligomers from $C_9$ fraction by two-stage thermal-catalytic method .....	63
<i>Suprun O., Reutskiy V., Ivashchuk O., Mudriy S.</i> Cyclohexane oxidation in the presence of alcohol containing catalytic systems .....	72
<i>Levitska S.I., Inshina O.I., Brei V.V.</i> Transacetalization of 1,1-diethoxyethane by <i>n</i> -butanol on acidic catalysts .....	76
<i>Fedevich E.V., Zhyznevsky V.M., Fedevich O.E.</i> Kinetic of the oxidative dehydration of <i>tert</i> -butanol into methylacrolein over iron-tellurium-molybdenum-oxygen catalyst promoted by $Mg^{2+}$ -ions .....	80
<i>Fedorishin A.S., Stavitskaya S.S.</i> Study of catalytic properties of the modified coals in the model reactions of synthesis and hydrolysis of ethers as a test method of being of effective catalysts for biodiesel fuel .....	85
<i>Diyuk V.E., Grishchenko L.M., Zaderko A.N., Bezugla T.M., Mischanchuk A.V.</i> Halogenation and amination of the surface layer of activated carbon .....	91
XXIX Scientific Conference on Bioorganic Chemistry and Petrochemistry Institute of Bioorganic Chemistry and petrochemistry NAS of Ukraine (thesis) .....	97
<i>Tanchuk Yu.V.</i> My half-century in chemistry .....	109
Regulations for authors .....	124