

Механохимическая активация молибденосодержащих систем

Н.С. Копачевская, С.В. Халамейда, В.А. Зажигалов

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13;
тел.: (044) 452-93-28, факс: (044) 452-93-27*

Рассмотрены и обобщены результаты, полученные при применении механохимии для активации индивидуальных соединений молибдена (MoO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) и сложных систем на их основе ($\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{NH}_4\text{VO}_3$), используемых в качестве катализаторов окислительных превращений углеводородов и спиртов. Изучено влияние продолжительности обработки (энергетической нагрузки) и среды, в которой проводится механохимическая обработка, на структуру образцов, морфологию и состав поверхности, степень окисления ионов металлов, размер гранул, площадь удельной поверхности. Установлено, что механохимическая обработка улучшает свойства данных композиций при использовании в качестве катализаторов реакций парциального окисления углеводородов и спиртов.

Более 90 % промышленных производств органического и неорганического синтеза используют каталитические процессы [1]. Современные технологии приготовления катализаторов основаны на проведении реакций в растворах с применением органических и неорганических растворителей, на газофазном и твердофазном высокотемпературном синтезах. Несмотря на то что катализаторы, полученные традиционными методами, во многих случаях более или менее удовлетворяют промышленным требованиям, постоянно ведутся работы по повышению их качественных характеристик и усовершенствованию методов приготовления. В связи с этим в последние годы значительное внимание уделяется поиску новых методов синтеза катализаторов.

Перспективным методом получения новых катализаторов и активации уже существующих может быть механохимическая обработка (МХО) [2–5]. Механохимия как метод, альтернативный традиционному, позволяет проводить процесс за достаточно короткий промежуток времени, при низких температурах и без использования большого количества растворителей, что облегчает их утилизацию или нейтрализацию. Поэтому упомянутый метод можно отнести к экологически чистым технологиям, что весьма актуально.

Следует отметить, что несмотря на значительное количество теоретических и экспериментальных работ, систематических исследований относительно применения механохимии для синтеза катализаторов недостаточно. Накопление данных о влиянии условий обработки веществ на их физико-химические и каталитические свойства является необходимым этапом для целенаправленного использования этого метода в катализе.

В работе приведены и обобщены результаты исследований по изучению влияния МХО на свойства молибденосодержащих катализаторов, которые, как известно, широко применяются в окислительных превращениях углеводородов и спиртов [1, 6–9].

Механохимическая обработка MoO_3

Оксид молибдена MoO_3 является наиболее изученным соединением молибдена в аспекте применения МХО для модифицирования его свойств. Следует отметить цикл работ немецких ученых [10–13], которые одними из первых изучили влияние условий обработки на физико-химические свойства MoO_3 . Установлено [10], что при МХО образцов в планетарной мельнице на воздухе (145 об/мин, 1–10 ч) размеры частиц оксида уменьшались, а удельная поверхность увеличивалась от 1,3 до 32 м²/г, наиболее значительные изменения происходили в первые 60 мин обработки. Длительная МХО ведет к аморфизации и агломерации образцов. Данные рентгенофазного анализа (РФА) демонстрируют ослабление интенсивности рефлексов основных кристаллографических граней орторомбической модификации MoO_3 , что свидетельствует о частичном уменьшении кристалличности. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) установлено образование ионов Mo^{5+} в результате обработки [12], а ИК-спектры адсорбированного СО на поверхности активированного оксида позволили предположить также наличие ионов Mo^{4+} .

Авторы [14] изучали влияние механической обработки MoO_3 на механизмы спекания и прочностные характеристики спеченных образцов. При обработке MoO_3 в планетарной мельнице АПФ на воздухе (стальные шары и барабан) они получили порошок

оксида молибдена с размером частиц 10 нм, который наполовину состоял из частиц орторомбического MoO_3 , а другую половину составляли частицы, отнесенные к структурам кристаллографического сдвига, которые находились в рамках структуры орторомбического MoO_3 . Структуры кристаллографического сдвига образуются из октаэдров, связанных вершинами, когда в результате механической обработки из их структуры частично удаляется кислород и они соединяются между собой ребрами.

К сожалению, ни в одной из упомянутых работ не представлены данные о каталитических свойствах механохимически активированного MoO_3 .

В наших ранних работах [15] изучено влияние МХО MoO_3 на его физико-химические и каталитические свойства. Установлено, что обработка оксида молибдена в высокоэнергетической планетарной мельнице (3000 об/мин, этанол) увеличивает его удельную поверхность (от 0,6 до 6 м²/г) и сказывается на интенсивности основных рефлексов исходной модификации MoO_3 . Результат обработки в воде – образование фазы $\text{MoO}_{2,8}$. Длительная МХО (50 мин) ведет к частичной аморфизации образцов, уменьшению удельной поверхности и агломерации частиц. Установлено также, что в результате МХО повышается каталитическая активность MoO_3 в реакции парциального окисления бензола. Сопоставление каталитических характеристик с изменением физико-химических свойств подтвердило, что каталитическая активность возрастает с увеличением удельной поверхности и количества восстановленной фазы $\text{MoO}_{2,8}$ в образце, а селективность по малеиновому ангидриду повышается с увеличением относительной интенсивности рефлекса плоскости (021) MoO_3 .

Следует отметить, что образцы обрабатывали с использованием металлических шаров и барабанов, что в соответствии с данными [16] могло загрязнять MoO_3 железом (оксидом железа) и влиять на физико-химические и каталитические свойства оксида. В дальнейшем исследования выполняли с использованием инертной аппаратуры (Si_3N_4 – шары и барабан) при 600 об/мин.

Экспериментально установлено [17, 18], что при механохимической обработке MoO_3 на воздухе происходит хаотическое разрушение кристаллов и полный переход исходной орторомбической модификации в моноклинную даже при небольших энергетических нагрузках (после 1 ч обработки). Как правило, моноклинную модификацию из орторомбической получают при более высоких температурах [19–21].

Результаты исследования образцов MoO_3 после МХО в водной среде свидетельствуют об анизотропной деформации оксида и интеркалировании молекул воды в межслойное пространство с образованием гидратированной фазы – сидвилита $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (рис. 1). Образование последнего подтверждают и данные Ра-

ман-спектроскопии (наличие полос поглощения при 955 и 971 см⁻¹) [22–24] (рис. 2). Более длительная обработка приводила к аморфизации образца, что согласуется с данными [10].

При механохимической обработке MoO_3 в этаноле (в соответствии с данными РФА и ИК-спектроскопии) происходит интеркалирование молекул спирта в межслойное пространство MoO_3 (параллельно базальной плоскости, содержащей группы $\text{Mo} = \text{O}$), расслоение и последующее анизотропное разрушение кристалла, что сопровождается уменьшением длины связи $\text{Mo} = \text{O}$ и увеличением длины терминальной связи $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$.

Изменение кристаллической модификации MoO_3 (переход из орторомбической в моноклинную) при МХО в растворах (вода, этанол) происходит с некоторым запаздыванием (при более значительных энергетических нагрузках), поскольку среда может частично диссипировать теплоту локальных нагревов.

Установлено, что механохимическая обработка MoO_3 в разных средах увеличивает удельную поверхность оксида, при этом, как и следовало ожидать, при хаотическом разрушении кристалла – к значительному (в 14–16 раз), при анизотропном – к меньшему (в 2–4 раза) (табл. 1), что согласуется с данными [25]. Установлено, что при МХО значительно уменьшаются размеры частиц оксида (рис. 3, табл. 1).

Данные титриметрического анализа и ЭПР свидетельствуют об образовании восстановленных ионов молибдена после МХО. При этом их количество возрастает с увеличением энергетической нагрузки. Используя результаты исследования образцов методом рентгеновской абсорбции, рассчитана степень окисления Mo в образцах MoO_3 , которая после МХО на воз-

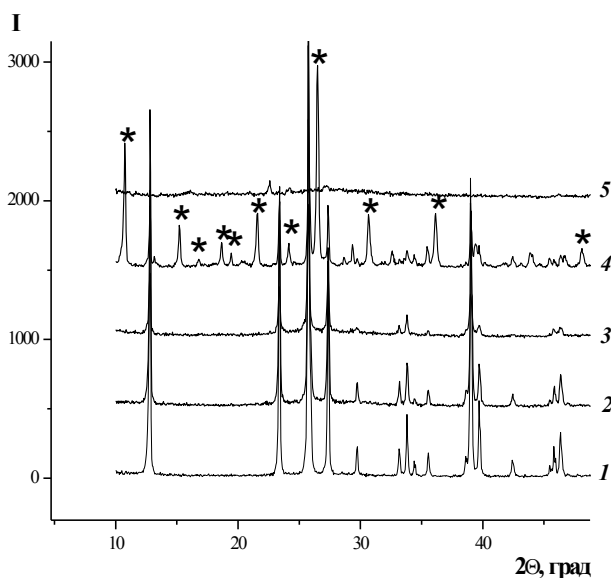


Рис. 1. Рентгенограммы MoO_3 после механохимической обработки в воде в течение 30 мин (1), 1 ч (2), 2 ч (3), 4 ч (4), 8 ч (5); * – сидвилит ($\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$)

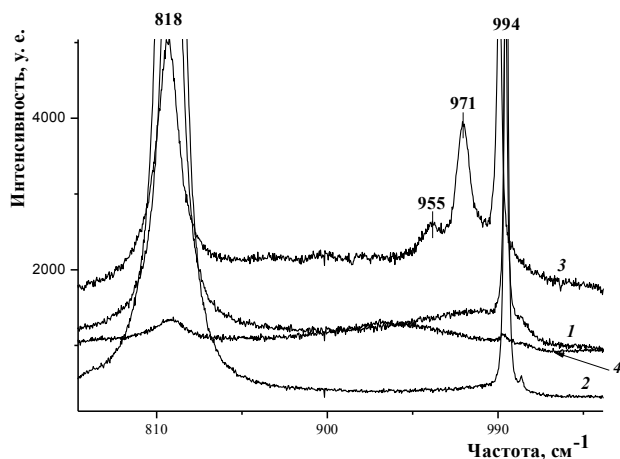


Рис. 2. Раман-спектры MoO_3 после механохимической обработки в воде в течение 30 мин (1); 2 ч (2); 4 ч (3); 8 ч (4)

духе (2 ч) равнялась +5,80, в воде +5,72, в этаноле +5,45 (табл. 1).

Изменение кристаллической модификации значительно влияло на каталитические свойства MoO_3 в реакции окисления этанола [26, 27]. В табл. 2 представлены некоторые данные по окислению спирта, которые отражают влияние морфологии образцов MoO_3 на показатели процесса. Так, исходный оксид орторомбической модификации с доминированием боковой плоскости направляет процесс в сторону полного окисления этанола при селективности по оксидам углерода 85–98 %. Изменение структуры кристалла MoO_3 с повышением относительного содержания базальной плоскости сопровождается ростом селективности по продуктам неполного окисления, при этом в большей степени – по этилену. Переход орторомбической модификации в моноклинную с преимущественной ориентацией кристаллов оксида по боковой грани обеспечивает специфическую активацию этанола и его окисление с образованием практически исключительно уксусного альдегида. Формирование в результате МХО фазы сидвилита – предшественника катализато-

Таблица 1. Свойства MoO_3 после механохимической обработки в разных средах

Условия МХО		$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Модификация MoO_3	Размер частиц, нм	Степень окисле- ния Мо
Среда	Время, ч				
Исходный	–	2	Орторомбич.	46,8	
Воздух	2	28	Моноклинная	10,6	+5,8
	6	32	Моноклинная	12,3	
Вода	2	4,7	Орторомбич.	25,0	+5,72
	4	4,3	Сидвилит	–	
	6	1,6	Аморфная	–	
Этанол	2	4	Орторомбич.	27,0	+5,45
	6	8	Орторомбич. + моноклин- ная	23,0	

ра – позволяет получить образец, на котором превращение спирта протекает в сторону его дегидратации с образованием этилена. Высокая селективность по продуктам неполного окисления этанола достигается при конверсии исходного реагента, равной 97–99 %. Обработка MoO_3 во всех средах повышает каталитическую активность образца, что может быть связано с увеличением удельной поверхности и уменьшением размеров кристаллов оксида. При этом максимальное повышение активности достигается при наибольшем увеличении удельной поверхности. Нельзя также исключить влияние частичного восстановления ионов молибдена в процессе МХО на повышение активности образцов в окислительных превращениях этанола.

Сопоставление полученных результатов с опубликованными показало, что достигнутые показатели превосходят ранее представленные [28–31].

Таким образом, представлена возможность успешного использования механохимии для активации MoO_3 и получения специфических катализаторов (а также подтверждена структурная чувствительность реакций [1, 32, 33]), на которых процесс превращения одного и

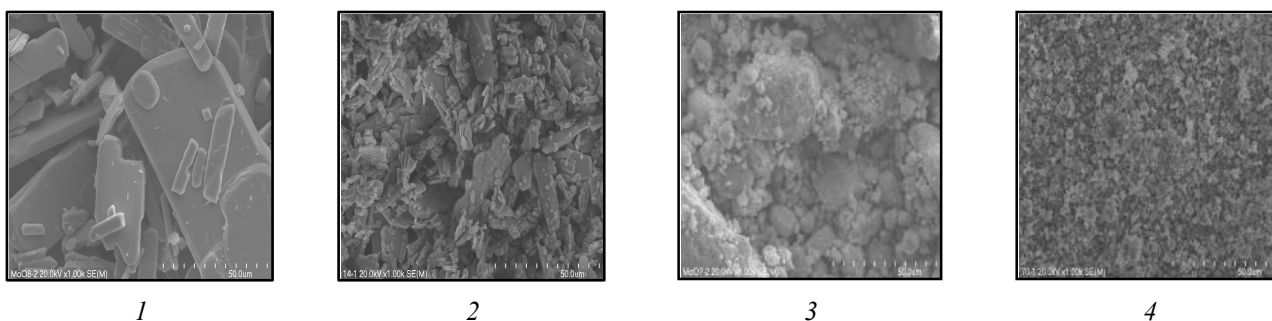


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ MoO_3 исходного образца (1), образцов, обработанных на воздухе в течение 4 ч (2), в воде (3), в этаноле (4)

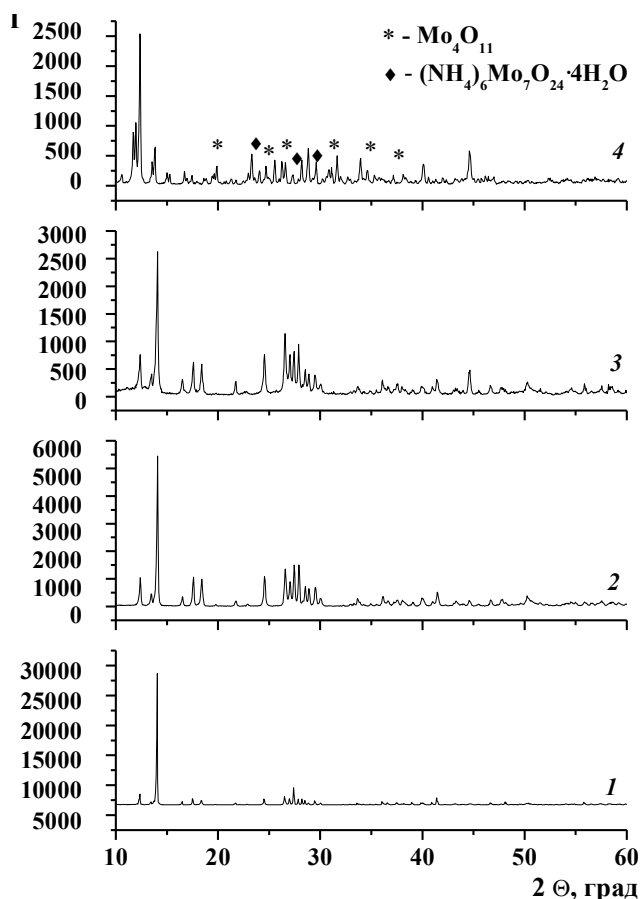


Рис. 4. Рентгенограммы исходного димолибдата аммония (1), после механохимической обработки в течение 2 ч в этаноле (2), на воздухе (3), в воде (4)

того же реагента может быть реализован в разных направлениях с высокой селективностью образования различных продуктов, что связано с изменением механизмов активации субстрата и каталитической реакции.

Механохимическая обработка $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Механохимическая активация димолибдата аммония (ДМА) впервые была изучена авторами работы [34].

Согласно данным РФА (рис. 4), при МХО на воздухе и в этаноле, фазовый состав ДМА не изменяется (на рентгенограмме видны только рефлексы $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$). В то же время значительное снижение абсолютной интенсивности рефлексов $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (при обработке на воздухе – в 6,8 раза, в этаноле – в 2,9 раза для наиболее интенсивного рефлекса) свидетельствует об увеличении дефектности кристаллов соли. В ИК-спектре механохимически обработанного на воздухе образца наблюдалось незначительное смещение полос поглощения относительно спектра исходной соли, а также слабоинтенсивные полосы поглощения при 963 и 1088 $1/\text{см}$, которые соответствовали колебаниям связи $\text{Mo}=\text{O}$ в димерах $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$ или полимолибдатных структурах [35, 36]. Это может быть объяснено частичным разложением $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и образованием на наноуровне (рентгеноаморфных) структур MoO_3 .

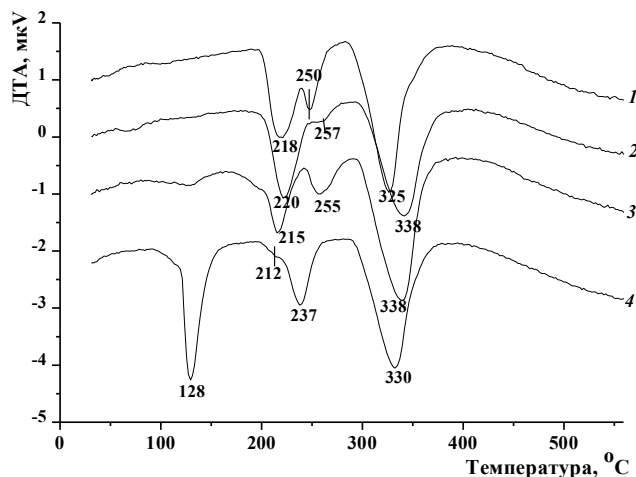
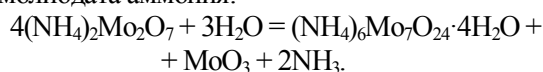


Рис. 5. Кривые дифференциального термического анализа для исходного димолибдата аммония (1), после МХО в этаноле (2), на воздухе (3), в воде (4)

При МХО $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в воде наряду с изменением интенсивности основных рефлексов соли на рентгенограмме образца фиксировались новые пики, которые соответствовали фазе четырехводного парамолибдата аммония (ПМА) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, обработка ДМА в воде приводила к образованию парамолибдата аммония:



На рентгенограмме образца ДМА после МХО в воде также появлялись рефлексы, которые относятся к одной из фаз Магнелли – $\epsilon\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (рис. 4). Отсутствие на рентгенограмме рефлексов фазы MoO_3 , которая должна содержаться в продуктах МХО ДМА в соответствии с вышеприведенным уравнением реакции, можно объяснить ее восстановлением до $\epsilon\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ в присутствии аммиака.

Изучение методом дифференциального термического анализа (ДТА) механохимически обработанных в воде образцов также свидетельствует об образовании фазы $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. На кривых ДТА (рис. 5) фиксируется четыре эндозффекта с минимумами при 128, 212, 237 и 330 $^{\circ}\text{C}$. Им соответствуют четыре этапа потери массы на кривых термогравиметрии (ТГ). Полная теоретическая потеря массы составляет 17,72 %, а экспериментально рассчитанная по кривым ТГ – 17,95 %. Эти результаты очень близки к опубликованным данным по термическому разложению $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [37].

Экспериментально установлено, что МХО ДМА в разных средах существенно увеличивает удельную поверхность (от 0,1 $\text{м}^2/\text{г}$ для исходного образца до 5,6, 12 и 12 $\text{м}^2/\text{г}$ после МХО на воздухе, в воде и этаноле, соответственно) и уменьшает размер кристаллитов, рассчитанных по уравнению Шеррера (от 32 нм для исходного образца до 27, 25 и 20 нм после МХО в эта-

Таблица 2. Влияние морфологии MoO_3 на показатели процесса окисления этанола

Среда МХО	Модификация MoO_3 , преимущественная ориентация кристаллов	T_{50} , °C	S_{max} , %		
			CH_3CHO	C_2H_4	CO, CO_2
Исходный	Орторомбическая, боковая грань	235	12	0	88
Воздух	Моноклинная, боковая грань	115	97	1	2
Вода	Сидвилит	135	10	85	5
Этанол	Орторомбическая, базальная грань + моноклинная, боковая грань	145	30	68	2

Примечание. T_{50} – температура достижения 50 %-ой конверсии этанола, S_{max} – максимальная селективность

ноле, в воде и на воздухе, соответственно).

Таким образом, установлено увеличение дефектности кристаллической структуры соли при обработке в этаноле. Аналогичные изменения происходят при активации на воздухе, но в этом случае, еще образуется незначительное количество нанодисперсных частиц MoO_3 . Установлена возможность образования фазы четырехводного парамolibдата аммония при обработке димolibдата аммония в воде. При этом образуется также MoO_3 , который в закрытом объеме мельницы восстанавливается аммиаком до фазы Магнелли – $\epsilon\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

Механохимическая обработка композиции $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$

Установлено [38], что МХО смеси оксидов ведет к образованию ряда нестехиометрических соединений состава $\text{V}_9\text{Mo}_6\text{O}_{40}$. Методом ЭПР подтвержден факт частичного восстановления ванадия до +4, который авторы работы объясняют удалением кислорода, связывающего цепочки тетраэдров в структуре V_2O_5 .

Авторы [39] доказали, что изменение физико-химических параметров исследуемых образцов зависит от энергетической нагрузки и среды обработки. Так, рентгенограмма исходной смеси оксидов $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ представляет собой суперпозицию пиков

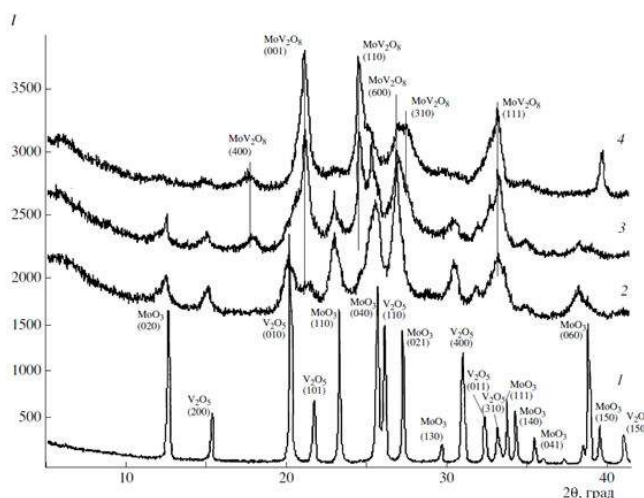


Рис. 6. Рентгенограммы исходной смеси оксидов (1) и образцов после механохимической обработки на воздухе в течение 10 мин (2), 20 мин (3), 40 мин (4)

фаз MoO_3 и V_2O_5 , а после МХО на воздухе происходит значительное уширение рефлексов исходных оксидов, появляются новые рефлексы, которые свидетельствуют о формировании фазы MoV_2O_8 (PDF Card 00-020-1377) (рис. 6). При более длительной обработке их интенсивность увеличивается, а рефлексы исходных оксидов практически исчезают из рентгенограмм.

Относительное постоянство энергий связи $\text{V } 2p_{3/2}$ - и $\text{Mo } 3d_{5/2}$ - электронов в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (табл. 3) свидетельствует об отсутствии изменения степени окисления этих элементов, а увеличение соотношения V/Mo на поверхности – о том, что образование соединения MoV_2O_8 сопровождается его фиксированием на поверхности аморфизированных (отсутствие рефлексов на рентгенограмме) оксидов V_2O_5 и MoO_3 .

Механохимическая обработка смеси $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ в воде приводит к уширению основных рефлексов оксидов без изменения их относительной интенсивности, что свидетельствует о хаотическом разрушении кристаллитов оксидов, которое обуславливает уменьшение их размеров и увеличение удельной поверхности (от 3,1 до 12,8 m^2/g).

При механохимической обработке $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ в этаноле относительная интенсивность рефлекса базальной плоскости (010) V_2O_5 значительно увеличивается, в то время как интенсивность рефлексов (020) MoO_3 уменьшается. Это свидетельствует об анизотропной деформации оксида ванадия параллельно плоскости (010) и предполагает хаотическую деструкцию оксида молибдена, что аналогично обработке индивидуального MoO_3 [15, 41]. При этом, по-видимому, оксид ванадия наносится (намазывается) на оксид молибдена, о чем свидетельствуют данные РФЭС (изменение соотношения V/Mo) (табл. 3). Согласно микро-Раман-спектрам этот процесс неравномерный, что подтверждается разницей интенсивности полосы поглощения MoO_3 при 810 cm^{-1} в разных точках образца (рис. 7). Относительное постоянство энергий связей $\text{V } 2p_{3/2}$ - и $\text{Mo } 3d_{5/2}$ -электронов в спектрах РФЭС при обработке как в воде, так и в этаноле свидетельствует, что степени окисления этих элементов при МХО не изменяются.

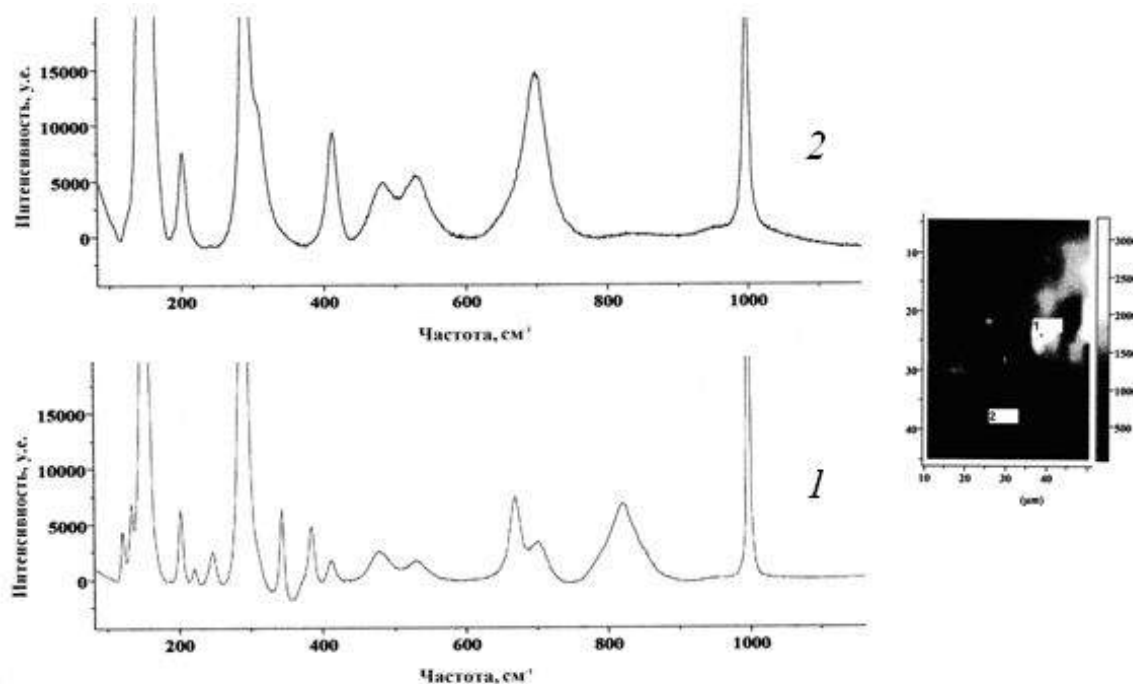


Рис. 7. Раман-спектры композиции V_2O_5/MoO_3 после обработки в этаноле в течение 40 мин. Спектры 1 и 2 соответствуют точкам на фото поверхности образца

Постоянство степени окисления ванадия подтверждают и данные, рассчитанные из спектров РФЭС по уравнению, приведенному в работе [40] (табл. 3). Заниженные значения рассчитанной степени окисления ванадия можно объяснить тем, что упомянутое уравнение определено для индивидуальных оксидов ванадия. При наличии нескольких типов атомов в системе (в данном случае Mo и V) необходимо учитывать так называемый групповой сдвиг [42–44] путём суммирования энергии Моделунга по всем типам атомов.

В результате исследования реакции окисления *n*-бутана установлено, что активность исходной смеси V_2O_5/MoO_3 в этом процессе мала, однако механохимическая обработка приводила к существенному повышению как конверсии углеводорода, так и удельной скорости окисления парафина.

При обработке в присутствии диспергатора удельная скорость процесса повышалась от 2,7 (исходный образец) до 9,5 моль/(ч·м²). Сопоставление каталитической активности и свойств образцов после МХО показало, что независимо от энергетической нагрузки и природы диспергатора между уменьшением размера частиц оксида ванадия и увеличением удельной скорости окисления *n*-бутана наблюдалась хорошая корреляция (рис. 8, линия 1). Сухая обработка приводила к еще большему увеличению скорости окисления до 14,1 моль/(ч·м²) на образцах, где методом РФА еще обнаруживались слабые рефлексы V_2O_5 , и до 21,1 моль/(ч·м²) на образцах, где они полностью исчезали. В последнем случае в качестве параметра корреляции был использован размер частиц образующейся фазы MoV_2O_8 . Образцы после МХО на воздухе демонстрировали

Таблица 3. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов MoO_3/V_2O_5 после механохимической обработки

Условия обработки		Данные РФЭС				
Среда	Время, мин	Энергия связи электронов, эВ			Соотношение V/Mo	Рассчитанное значение n^*
		V $2p_{3/2}$	Mo $3d_{5/2}$	O $1s$		
–	–	517,6	232,9	531,0	3,06	4,71
Вода	10	517,5	233,0	530,7	3,34	4,84
Вода	40	517,8	233,0	530,9	3,35	4,91
Этанол	10	517,7	233,0	531,0	3,56	4,78
Этанол	40	517,8	232,9	530,9	4,48	4,91
Воздух	10	517,7	232,9	530,8	5,55	4,91
Воздух	40	517,8	232,9	530,9	4,67	4,91

* Степень окисления V^{n+} , рассчитанная по данным РФЭС при помощи уравнения, приведенного в работе [40].

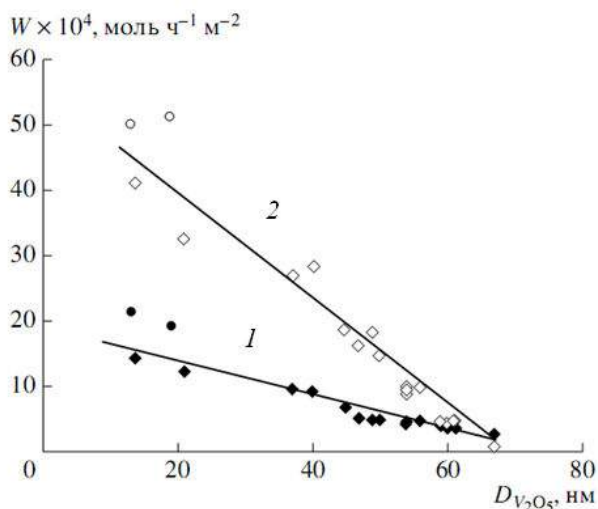


Рис. 8. Зависимость удельной скорости окисления *n*-бутана (1) и бензола (2) от размера кристаллитов оксида ванадия в смеси $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ после разных типов механохимической обработки

максимальную конверсию парафина, равную 68–70 % при температуре 440 °С. Селективность образования малеинового ангидрида при окислении *n*-бутана в результате МХО образцов также увеличивалась. При этом установлена зависимость между относительным содержанием ванадиевой плоскости (010) оксида ванадия и селективностью образования малеинового ангидрида (рис. 9, линия 1). Последняя, как и активность, максимально возрастала в результате сухой механохимической обработки и достигала 25–30 % (в связи с невозможностью определения для этих образцов соотношения $I_{(110)}/I_{(010)}$ точки на рис. 9 находятся на оси ординат).

Окисление бензола на исходной смеси оксидов ванадия и молибдена протекает с низкими скоростью и селективностью по малеиновому ангидриду (0,8 моль/(ч·м²) и 3 % соответственно). МХО композиции $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ в среде диспергатора при минимальном времени обработки повышает скорость реакции в 5 раз, а селективность по малеиновому ангидриду в 3 раза. Увеличение времени обработки обеспечивало дальнейшее повышение активности и селективности. Удельная скорость окисления бензола (рис. 8, линия 2), как и в случае *n*-бутана, повышалась с уменьшением размера частиц оксида ванадия. Селективность образования малеинового ангидрида, в свою очередь, коррелировала с изменением относительного содержания плоскости (010) V_2O_5 (рис. 9, линия 2). Как и в случае реакции окисления *n*-бутана, максимальные активность и селективность в окислении бензола демонстрировали образцы, подвергнутые МХО на воздухе, когда образовывалась фаза MoV_2O_8 . Удельная скорость превращения бензола на этих образцах в 50 раз превышала скорость окисления на исходной смеси оксидов и при температуре 325 °С достигалась конверсия углеводорода 82–85 %. При этом селективность об-

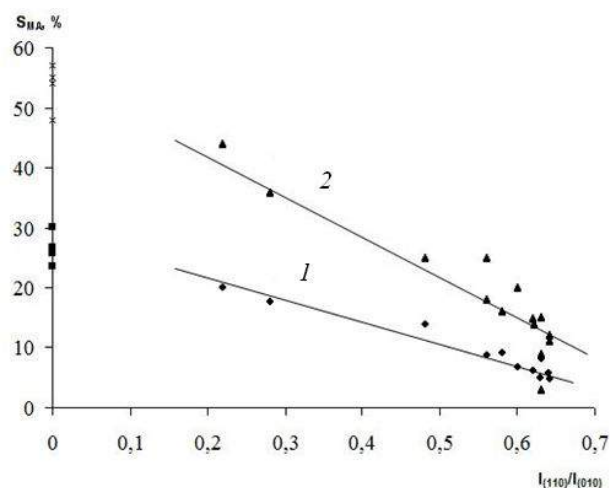


Рис. 9. Зависимость селективности образования малеинового ангидрида при окислении *n*-бутана (1) и бензола (2) от соотношения интенсивности плоскостей (110) и (010) оксида ванадия для образцов смеси $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ после разных типов механохимической обработки

разования малеинового ангидрида составляла 54–57 %.

Таким образом, МХО смеси оксидов молибдена и ванадия в воде приводит к хаотическому разрушению кристаллов, а в этаноле – к анизотропной деформации частиц оксида ванадия, которая сопровождается его нанесением на оксид молибдена. При обработке на воздухе образовывалось соединение MoV_2O_8 и наносилось на поверхность аморфизированных исходных оксидов. В результате изменения структуры и морфологии образцов при МХО их активность и селективность в реакциях каталитического окисления *n*-бутана и бензола повысились.

В работе [45] показано, что при МХО композиции $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ увеличивается также и фотокаталитическая активность образцов в процессе деградации сафранина-Т и родамина-Б в водном растворе.

Механохимическая обработка композиции $\text{V}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Применение МХО для модифицирования свойств $\text{V}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ впервые было рассмотрено в работах [46, 47].

Для исходной смеси компонентов наиболее интенсивными являются рефлексы плоскостей (010) и (110) V_2O_5 , а также (101) $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (рис. 10). После МХО композиции $\text{V}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ на воздухе на рентгенограммах появлялись новые линии, которые соответствовали фазе субоксида молибдена Mo_9O_{26} . Интенсивность рефлексов исходных компонентов при этом существенно уменьшалась, что свидетельствует о неполном разложении аммонийной соли и отсутствии фазовых превращений V_2O_5 .

Размер кристаллитов уменьшался в 1,5–2 раза, однако удельная поверхность образцов практически не изменялась. Данные сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) (рис. 11) показали, что при обработ-

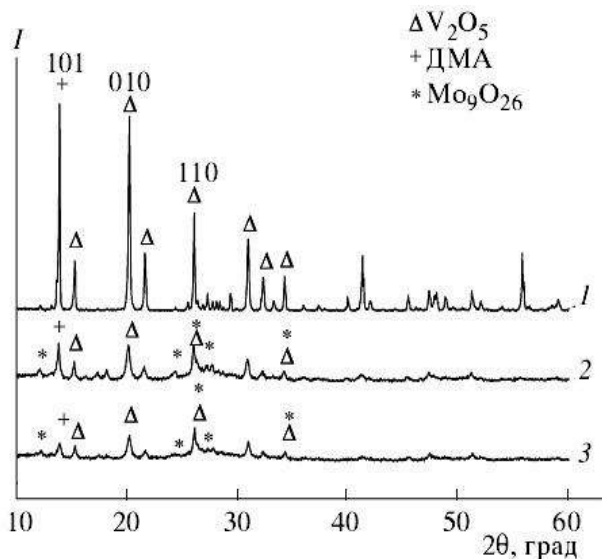


Рис. 10. Рентгенограммы исходной смеси V₂O₅/ДМА (1) и композиции V₂O₅/ДМА после механохимической обработки на воздухе в течение 1 ч (2), 2 ч (3)

ке, во-первых, разрушаются кристаллы V₂O₅ (без изменения фазы) и новообразованного субоксида молибдена; во-вторых, происходит агломерация образованных кристаллов. Это, возможно, и определяет несущественные изменения удельной поверхности образцов при МХО на воздухе.

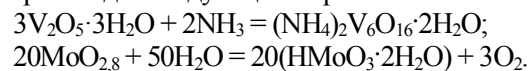
При МХО композиции V₂O₅/(NH₄)₂Mo₂O₇ в этаноле, как и на воздухе, частично разлагается (NH₄)₂Mo₂O₇, но кроме рефлексов от фазы субоксида молибдена Mo₉O₂₆ (степень окисления Mo +5,8) на рентгенограмме (рис. 12) наблюдаются также рефлексы субоксида молибдена MoO_{2,8} со степенью окисления Mo +5,6. Увеличение относительного содержания базальной плоскости V₂O₅ указывает на его анизотропную деформацию с разрывом связей O··V = O и расслоением параллельно плоскости (010).

Этому способствует присутствие этанола, который

действует как поверхностно-активное вещество (эффект Ребиндера). Кристаллы V₂O₅ становятся более мелкими, вследствие чего удельная поверхность обработанных образцов увеличивается от 4 до 18,0 м²/г.

Наиболее существенные изменения в системе наблюдаются при МХО в воде, при этом по продолжительности обработки выделяются 2 области: первая – до 2 ч, вторая – после 2 ч МХО. В первой области сохраняется кристаллическая структура орторомбического V₂O₅ и появляются новые рефлексы, которые относят к нестехиометрическим оксидам молибдена – Mo₉O₂₆, MoO_{2,8}, γ-Mo₈O₂₃ (рис. 13). На рентгенограмме также видны пики в области 2θ = 7–12°. Эти рефлексы могут быть отнесены к интеркалированным структурам типа V₂O₅·nH₂O [48], что подтверждают данные ДТА.

Во второй области происходит полное разрушение кристаллической структуры V₂O₅, о чем свидетельствует отсутствие рефлексов на рентгенограмме, а также появляются новые рефлексы, которые соответствуют фазам гексаванадата аммония (NH₄)₂V₆O₁₆·2H₂O и гидрату молибденовой бронзы HMoO₃·2H₂O. Следует отметить, что авторы работы [49] наблюдали образование (NH₄)₂V₆O₁₆·2H₂O при взаимодействии аммиака с гидратированным ксерогелем V₂O₅·nH₂O. Таким образом, можно предположить, что механохимическое формирование новых соединений ванадия и молибдена происходит следующим образом:



Данные СЭМ [47] подтвердили хаотическое разрушение кристаллов на первом этапе и их частичное разложение с образованием поливанадиевых и полимолибденовых кислот, которые осаждаются на поверхности кристаллов. Увеличение продолжительности механохимической обработки сопровождается агрегированием с образованием частиц, на поверхности которых находятся более мелкие кристаллиты.

Таким образом, при МХО V₂O₅/(NH₄)₂Mo₂O₇ на

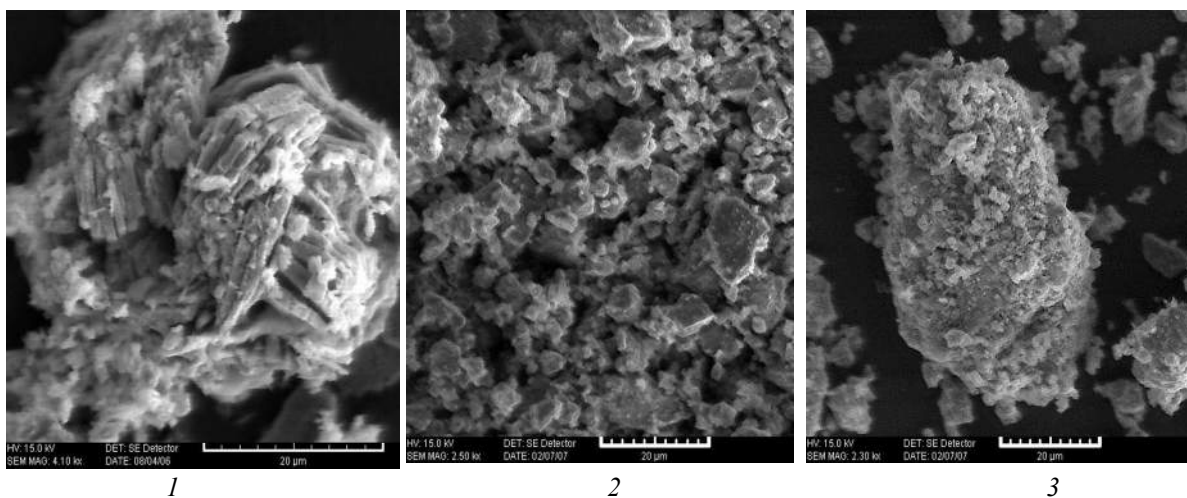


Рис. 11. Микрофотографии поверхности (СЭМ) исходного V₂O₅ (1) и композиции V₂O₅/(NH₄)₂Mo₂O₇ после механохимической обработки на воздухе в течение 1 ч (2), 2 ч (3)

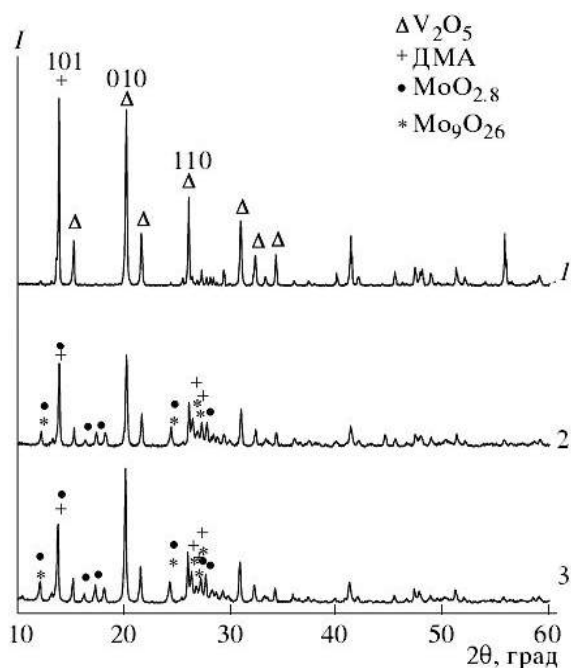


Рис. 12. Рентгенограммы исходной смеси V_2O_5 /ДМА (1) и композиции V_2O_5 /ДМА после механохимической обработки в этаноле в течение 1 ч (2), 2 ч (3)

воздухе и в этаноле происходит частичное разложение $(NH_4)_2Mo_2O_7$ с образованием нестехиометрических оксидов молибдена. Фазовых изменений оксида ванадия не происходит, однако при этом изменяется его структура: при МХО на воздухе относительное содержание базальной плоскости (010) уменьшается, а в этаноле – происходит анизотропная деформация кристалла с увеличением содержания данной плоскости. При МХО в воде $(NH_4)_2Mo_2O_7$ разлагается полностью с образованием нестехиометрических оксидов молибдена, которые при увеличении продолжительности обработки образуют гидратированную молибденовую бронзу $HMoO_3 \cdot 2H_2O$. Одновременно происходит интеркалирование молекул воды в межслойное пространство V_2O_5 и образуются соединения типа $V_2O_5 \cdot nH_2O$, которые при длительной МХО взаимодействуют с аммиаком и образуют гексаванадаты аммония.

Авторы работы [47] изучали влияние термической обработки на физико-химические параметры композиции $V_2O_5/(NH_4)_2Mo_2O_7$. Установлено, что термическая обработка образцов (300–450 °С) после МХО в воде и этаноле приводила к формированию твердого раствора замещения Мо в V_2O_5 , а дальнейшее повышение температуры – к получению фазы V_2MoO_8 .

В результате исследования реакции окисления *n*-бутана на $V_2O_5/(NH_4)_2Mo_2O_7$ доказано, что активность исходной смеси в этом процессе мала, однако механохимическая обработка приводит к существенному росту как конверсии углеводорода, так и удельной скорости окисления. На образцах, обработанных в присутствии этанола, удельная скорость процесса повышалась с

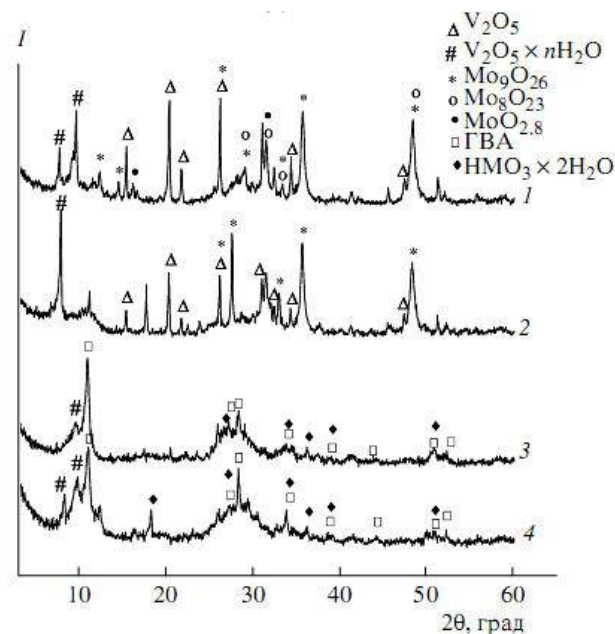


Рис. 13. Рентгенограммы композиции V_2O_5 /ДМА после механохимической обработки в воде в течение 1 ч (1), 2 ч (2), 4 ч (3), 6 ч (4)

1,1 (для исходного образца) до $8,1 \cdot 10^{-3}$ моль/(ч·м²), а при МХО на воздухе – до $16,5 \cdot 10^{-3}$ моль/(ч·м²). В то же время обработанные в этаноле образцы демонстрировали полную конверсию парафина при температуре 375 °С, а конверсия *n*-бутана на образцах после МХО на воздухе и в воде при той же температуре равнялась 48–50 %. В табл. 4 приведены некоторые каталитические показатели для реакции окисления *n*-бутана при температуре 350 °С.

Механохимическая обработка композиции MoO_3/NH_4VO_3

Применение МХО для модифицирования свойств композиции MoO_3/NH_4VO_3 ранее в литературе не рассматривалось. Нами установлено, что рентгенограмма исходной смеси представляет собой суперпозицию пиков, которые относятся к фазам MoO_3 и NH_4VO_3 (рис. 14). МХО композиции MoO_3/NH_4VO_3 в этаноле не приводит к существенным изменениям вида рентгенограмм. Относительная интенсивность основных рефлексов также мало изменяется, в то время как их абсолютная интенсивность уменьшается.

Таблица 4. Каталитические свойства $V_2O_5/(NH_4)_2Mo_2O_7$ системы в реакции окисления *n*-бутана

Образец	$X_{C_4H_{10}}$, %	SMA, %	УМА, %	W , моль/ч·м ²
Исходный	4	40	1,5	$1,1 \cdot 10^{-3}$
МХО, этанол	85	34	24,5	$5,8 \cdot 10^{-3}$
МХО, вода	26	53	15,5	$3,0 \cdot 10^{-3}$
МХО, воздух	50	45	25	$16,5 \cdot 10^{-3}$

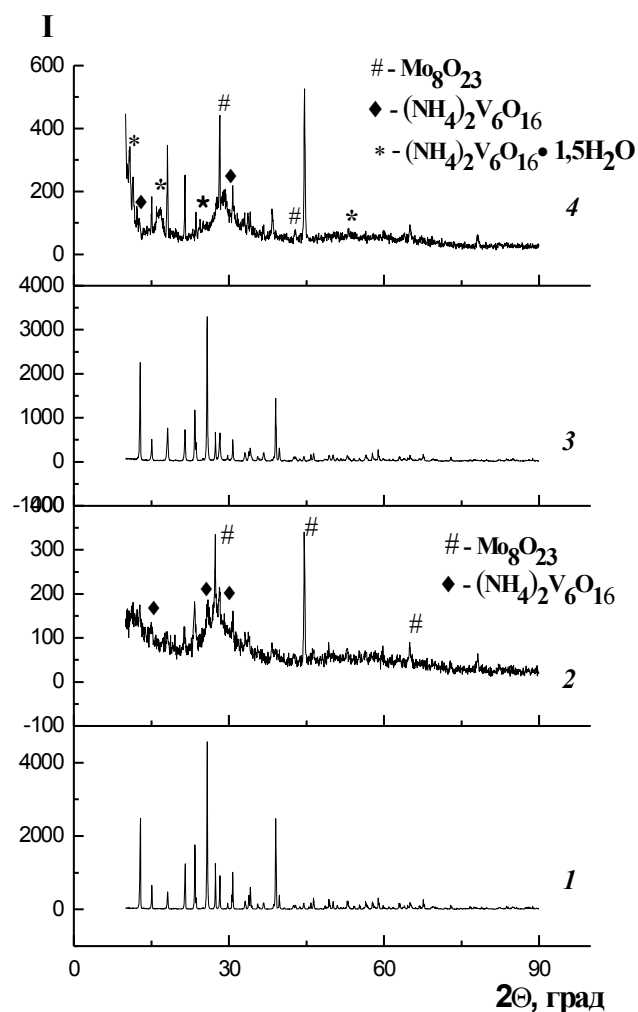


Рис. 14. Рентгенограммы исходной композиции $\text{MoO}_3/\text{NH}_4\text{VO}_3$ (1) и после механохимической обработки в течение 2 ч на воздухе (2), в этаноле (3), в воде (4)

Совсем иная картина наблюдается при обработке этой композиции на воздухе. МХО в течение 1 ч обуславливает уширение пиков и ослабление интенсивности основных рефлексов. Более длительная активация вызывает частичную аморфизацию образцов. Кроме низкоинтенсивных рефлексов исходных компонентов появляются несколько интенсивных новых рефлексов, которые соответствуют субоксиду молибдена – так называемой фазе Магнелли $\chi\text{-Mo}_8\text{O}_{23}$ [50]. На рентгенограмме также наблюдаются малоинтенсивные рефлексы, которые могут быть отнесены к гексаванадату аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$.

Таким образом, при обработке композиции $\text{MoO}_3/\text{NH}_4\text{VO}_3$ на воздухе происходит частичное разложение метаванадата аммония с выделением аммиака и образованием гексаванадата аммония. При этом аммиак частично восстанавливает молибден, что приводит к формированию фазы Mo_8O_{23} .

МХО композиции $\text{MoO}_3/\text{NH}_4\text{VO}_3$ в воде вызывает такие же изменения, как и МХО на воздухе: сначала снижается интенсивность и уширяются рефлексы, а

при более длительной обработке наблюдаются аморфизация исходных компонентов и фиксация интенсивных рефлексов фазы Магнелли $\chi\text{-Mo}_8\text{O}_{23}$. На рентгенограмме появляются более интенсивные, чем в первом случае, рефлексы гексаванадата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ и его кристаллогидрата $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, наблюдается аналогичная картина, как и при обработке композиции $\text{V}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в воде.

Расчетом размеров кристаллитов по уравнению Шеррера установлено уменьшение средних размеров частиц MoO_3 и NH_4VO_3 при обработке во всех средах. При этом удельная поверхность образцов увеличивается, но не так значительно, как в случае механохимической обработки индивидуального MoO_3 . Более длительная обработка приводила к дальнейшему разрушению (при МХО в этаноле) или аморфизации исходных компонентов и формированию новых соединений (при МХО в воде и на воздухе).

Обсуждение полученных результатов

На основе анализа опубликованных данных и по результатам наших работ установлены некоторые общие закономерности изменения физико-химических свойств индивидуальных соединений молибдена и молибден-содержащих систем после МХО. Так, установлено, что повышение энергетической нагрузки на твердое вещество уменьшает размеры его частиц и увеличивает удельную поверхность (наблюдаются некоторые исключения при одновременном протекании химической реакции с образованием новой фазы). Обработка на воздухе сопровождается хаотическим разрушением кристаллов, в то время как в присутствии диспергатора, как правило, наблюдается анизотропная деформация кристаллов с увеличением относительного содержания базальной плоскости и возможностью интеркалирования молекул растворителя в межслойное пространство. Изменения структуры твердых веществ при обработке на воздухе происходят немного быстрее, нежели в присутствии диспергатора, что связано с разницей в отводе тепла от точек локального нагрева, которые возникают при действии механической энергии на твердое тело [2].

Кроме вышеупомянутых общих закономерностей МХО молибденсодержащих катализаторов выявлены и некоторые особенности. Так, для MoO_3 характерны переход орторомбической модификации в моноклинную и восстановление молибдена во всех средах обработки. Установлено, что для димолибдата аммония фазы с частично восстановленным молибденом (субоксиды) образуются только после обработки в воде. МХО композиции $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ на воздухе приводит к образованию MoV_2O_8 . При использовании в смеси одной из аммонийных солей (димолибдат аммония или метаванадат аммония) образуются фазы с частично восстановленным молибденом, в то время как при МХО смеси $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ ни один из этих металлов не восстанавливается.

Изменения структуры и морфологии молибденосодержащих катализаторов при МХО сопровождается повышением их активности и селективности в реакциях каталитического окисления органических соединений. При этом изменение структуры катализатора в ряде случаев дает возможность резко изменить направление процесса в сторону образования одного из продуктов парциального окисления, демонстрируя структурную чувствительность в системе реагент-катализатор.

Таким образом, представленные результаты подтверждают значительные перспективы применения метода механохимии для синтеза каталитических композиций различной природы и их использования в каталитических процессах.

1. Крылов О.В., *Гетерогенный катализ*, Москва, Академкнига, 2004.
2. Хайнике Г., *Трибохимия*, Москва, Мир, 1987.
3. Болдырев В.В., *Успехи химии*, 2006, **75** (3), 203–216.
4. Аввакумов Е.Г., *Механические методы активации химических процессов*, Новосибирск, Наука, Сиб. отд-ние, 1986.
5. *Механохимический синтез в неорганической химии*, отв. ред. Аввакумов Е.Г., Новосибирск, Наука, 1991.
6. Centi G., Cavani F., Trifiro F., *Selective oxidation by heterogeneous catalysis*, New-York, Plenum Publ., 2001.
7. Volta J.C., Desquesnes W., Moraweck B., Tati boue J.M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1981, **7** (2), 1398–1399.
8. Марголис Л.Я., *Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах*, Москва, Химия, 1977.
9. Голодец Г.И., *Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ*, Киев, Наук. думка, 1978.
10. Mestl G., Srinivasan T.K.K., Knozinger H., *Langmuir*, 1995, **11**, 3027–3034.
11. Mestl G., Verbuggen N.F.D., Knozinger H., *Ibid.*, 1995, **11**, 3035–3041.
12. Mestl G., Srinivasan T.K.K., Knozinger H., *Ibid.*, 1995, **11**, 3795–3804.
13. Mestl G., Verbuggen N.F.D., Lange F.C. et al., *Ibid.*, 1996, **12**, 1817–1829.
14. Полубояров В.А., Киселевич С.Н., Кириченко О.А. и др., *Неорг. материалы*, 1998, **34** (11), 1365–1372.
15. Богущая Л.В., Халамейда С.В., Зажигалов В.А. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1999, **35** (4), 257–261.
16. Lü L., *Mechanical alloying*, Boston, Dordrecht, London, Kluwer Acad. Publ., 1998.
17. Литвин Н.С., Халамейда С.В., Зажигалов В.О., *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2010, **1** (1), 50–56.
18. Wiczorek-Ciurova K., Litvin N., Zazhigalov V., *Przemysł chemiczny*, 2011, (7), 1404–1411.
19. McCarron E.M., Calabrese J.C., *J. Solid State Chem.*, 1991, **91** (1), 121–125.
20. Figlarz M., *Prog. Solid State Chem.*, 1989, **19** (1) 1–46.
21. Parise J.B., McCarron E.M., Sleight A.W., *Mater. Res. Bull.*, 1987, **22** (6), 803–811.
22. Krebs B., *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1972, **28** (7), 2222–2231.
23. Mestl G., Srinivasan T.K.K., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1998, **40** (4), 451–570.
24. Eda K., *J. Solid State Chem.*, 1991, **95** (1), 64–73.
25. Ходаков Г.С., *Физика измельчения*, Москва, Наука, 1972.
26. Li Z., Li Y., Zhan E. et al., *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 15370–15376.
27. Tatibouët J.M., Germain J.E., *J. Catal.*, 1981, **72**, 375–378.
28. Jorgensen B., Kristensen S.B., Kunov-Kruse A.J. et al., *Top. Catal.*, 2009, **52** (2), 253–257.
29. Lin Y.C., Chang C.H., Chen C.C. et al., *Catal. Communs.*, 2008, **9** (5), 675–679.
30. Zhang D., Wang R., Yang X., *Catal. Lett.*, 2008, **124** (3–4), 384–391.
31. Zhan N., Hu Y., Li H. et al., *Catal. Communs.*, 2010, **11** (5), 633–637.
32. Zazhigalov V.A., *Theor. and Exp. Chem.*, 1999, **35** (5), 247–257.
33. Vedrine J.C., Coudurier G., Forissier M., Volta J.C., *Catal. Today*, 1987, **1** (3), 261–280.
34. Халамейда С.В., Зажигалов В.А., Вечорек-Цюрова К., Литвин Н.С., *Журн. неорг. химии*, 2009, **54** (3), 415–423.
35. Li W., Meitzner G.D., Borry R.W., Iglesia E., *J. Catal.*, 2000, **191** (2), 373–383.
36. Rinaldi N., Kubota T., Okamoto Y., *Appl. Catal. A*, 2010, **374** (1–2), 228–236.
37. Murugan R., Chang H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, (20), 3125–3132.
38. Полубояров В.А., Чумаченко Н.Н., Аввакумов Е.Г., *Изв. Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. хим. науки*, 1989, **6**, 130–137.
39. Зажигалов В.А., Халамейда С.В., Литвин Н.С. и др., *Кинетика и катализ*, 2008, **49** (5), 724–733.
40. Coulston G.W., Thompson E.W., Herron N., *J. Catal.*, 1996, **163** (1), 122–129.
41. Кириченко О.А., Паули И.А., Полубояров В.А., *Неорг. материалы*, 1997, **33** (9), 1–7.
42. Siegbahn S., *ESCA, atomic, molecular and solid state structures studied by means of electron spectroscopy*, Uppsala, Almquist and Wiksell., 1967.
43. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г., *Электронная спектроскопия кристаллов*, Киев, Наук. думка, 1976.
44. Нефедов В.И., *Рентгено-электронная спек-*

троскопия химических соединений, Москва, Химия, 1984.

45. Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Зажигалов В.О., Ханіна О.А., *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2013, 4 (3), 266–275.

46. Халамейда С.В., Зажигалов В.А., Литвин Н.С., Вечорек-Цюрова К., *Журн. неорг. химии*, 2009, 54 (12), 1967–1973.

47. Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Литвин Н.С., Зажигалов В.А., *Там же*, 2010, 55 (6), 909–918.

48. Волков В.Л., Захарова Г.С., Бондаренко В.М., *Ксерогели простых и сложных поливанадатов*, Екате-

ринбург, Рос. АН, Урал. отд-ние, Ин-т химии твердого тела, 2001.

49. Kittaka S., Hamaguchi H., Umezu T., *Langmuir*, 1997, 13 (5), 1352–1358.

50. Gaigneaux E.M., Genet M.J., Ruiz P., Delmon B., *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104 (24), 5724–5737.

Поступила в редакцию 13.03.2015 г.

Механохімічне активування молібденвмісних систем

Н.С. Копачевська, С.В. Халамейда, В.О. Зажигалов

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13;
тел.: (044) 452-93-28, факс: (044) 452-93-27*

Розглянуто й узагальнено результати, отримані при застосуванні механохімії для активування індивідуальних сполук молібдену (MoO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) і складних систем на їх основі ($\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{NH}_4\text{VO}_3$), які використовують як каталізатори окиснювальних перетворень вуглеводнів і спиртів. Показано вплив тривалості оброблювання (енергетичного навантаження) і середовища, де проводять механохімічну обробку, на структуру зразків, морфологію і склад поверхні, ступінь окиснення іонів металів, розмір гранул, величину питомої поверхні. Встановлено, що механохімічне оброблювання покращує властивості цих композицій у разі застосування їх як каталізаторів парціального окиснення вуглеводнів і спиртів.

Mechanochemical activation of molybdenum containing systems

N.S. Kopachevska, S.V. Khalameida, V.A. Zazhigalov

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel./Fax: (044) 452-93-27*

The available data related to mechanochemical activation of Mo-containing compositions (initial compounds MoO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and complex chemical systems on their base $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7/\text{NH}_4\text{VO}_3$) used as catalysts in hydrocarbons and alcohols selective oxidation have been summarized and discussed. The comparison of the results derived from different publications shows an increase of specific surface area, decrease of particles size and partial reduction of molybdenum with increase of power loading (rotation speed, time of treatment) which influences the catalytic properties. At the same time, the specific influence of the treatment medium on the samples properties was demonstrated. The possibility to employ specific activation of the samples as a treatment procedure which led to essential change in the mechanism of oxidation reactions was considered. It was established that treatment of the mixtures resulted into formation of new compounds and improved the catalytic properties of the sample. The potential of the mechanochemistry activation for improvement of properties of Mo-containing catalysts was demonstrated.

Електрофізичні властивості композитної мембрани на основі бактерійної целюлози та протонної іонної рідини

С.М. Махно¹, Т.В. Чернявська¹, Є.В. Шелудько², О.Є. Кухаренко³,
Л.В. Петрус¹, О.П. Тарасюк², Н.О. Козировська³, С.П. Рогальський²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 17; тел.: (044) 422-96-10;

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1; тел.: (044) 559-46-22;

³Інститут молекулярної біології і генетики НАН України,
Україна, 03143 Київ, вул. Академіка Заболотного, 150; тел.: (044) 526-55-96

Отримано нову полімер-електролітну мембрану на основі бактерійної целюлози, насиченої протонною іонною рідиною трифторметилсульфонатом триетиламонію. За допомогою термогравіметричного аналізу встановлено, що композит бактерійна целюлоза / трифторметилсульфонат триетиламонію термічно стійкий до 260 °С. Питома електропровідність мембрани, визначена методом електрохімічного імпедансу, становила $2 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹·см⁻¹ в діапазоні температур 25–170 °С. Результати досліджень вказують на перспективність композитних мембран на основі бактерійної целюлози і протонних іонних рідин для використання в паливних елементах, які функціонують за температур, вищих від 100 °С, за відсутності вологи.

Полімер-електролітна мембрана є важливою складовою частиною хімічних джерел енергії і значною мірою визначає ефективність їх роботи, зокрема паливних елементів [1–3]. Основною функцією такої мембрани є перенесення протонів в катодну область, що утворились в результаті іонізації атомів водню в каталітичному шарі анода. Питома протонна провідність мембрани в межах 10^{-3} – 10^{-1} Ом⁻¹·см⁻¹ вважається достатньою для застосування в паливних елементах. До недавня найпоширенішими промисловими протонообмінними мембранами були полімерні сульфокислоти типу Nafion, які поєднують у своїй структурі гідрофобні ділянки, утворені перфторованими основними ланцюгами, і гідрофільні протонопровідні канали, які включають сульфокислотні групи, сорбовану воду і гідратовані протони [4, 5]. Основними недоліками таких мембран є висока вартість та обмежений температурний діапазон функціонування (до 90 °С), через втрату протонної провідності внаслідок видалення води з гідрофільних ділянок [2, 4, 5]. В той же час, при підвищенні робочих температур паливних елементів до 120–200 °С їх економічність істотно зростає внаслідок пришвидшення електродних реакцій і зменшення отруєння платинових каталізаторів домішками монооксиду вуглецю, який міститься у водні [2, 3]. Тому важливою практичною проблемою є отримання полімер-електролітних мембран із високою протонною провідністю за температур понад 100 °С й відсутності вологи.

Опубліковано багато праць, присвячених отриманню нових полімер-електролітних мембран для паливних елементів на основі комерційно доступних полімерів і нелетких протонопровідних електролітів [6, 7]. Серед останніх дедалі поширюються протонні іонні рідини, які є рідкими або легкоплавкими солями, утвореними брестедівськими кислотами й основами. Протонні іонні рідини мають комплекс унікальних властивостей, зокрема низьку леткість, високу термічну стійкість, йонну провідність 10^{-3} – 10^{-1} Ом⁻¹·см⁻¹, негорючість [8–12]. Найперспективнішими електролітами для паливних елементів є сольові сполуки, які включають катіони імідазолію, триалкіламонію [9–12] і фторвмісні аніони, такі як *bis*(трифторметилсульфоніл)імід [9, 10, 12] і трифторметилсульфонат [11, 12]. Як полімерні матриці, альтернативні дорогим полімерним перфторсульфокислотам Nafion, розроблено значно дешевші й доступніші сульфовані поліетеркетони [13], полісульфони, [14], полііміди [15, 16]. Введення сульфатних груп в макромолекули синтетичних полімерів істотно підвищує їх сумісність із протонними іонними рідинами, що дає змогу отримувати гомогенні композитні мембрани, які містять до 80 % рідкого електроліту і мають протонну провідність понад 10^{-2} Ом⁻¹·см⁻¹ за температур 120–180 °С [17–19]. Водночас сульфонування синтетичних полімерів призводить до істотного підвищення їх вартості, зниження фізико-механічних характеристик і гідролітичної стійкості [15, 17]. Тому

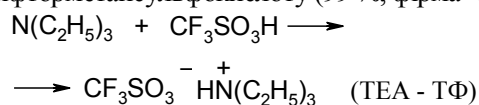
отримання ефективних полімер-електролітних мембран на основі комерційно доступних полімерів і протонних іонних рідин є найбільш оптимальним з практичної точки зору. Потенційною проблемою при цьому може бути низька сумісність полімерної матриці та іонної рідини, що не дозволяє досягти необхідного вмісту протонопровідного електроліту в композиті [17]. У праці [20] описано протонообмінну мембрану на основі мікропористого полііміду Matrimid, насиченого іонною рідиною трифторметилсульфонатом триетиламонію (ТЕА-ТФ). Система сполучених пор у поліімідній матриці забезпечує високий рівноважний вміст іонної рідини при набряканні (60–80 %), за рахунок чого такі композитні мембрани мають протонну провідність на рівні $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [20]. Однак вартість таких мембран залишається високою, а метод їх отримання складний і багатостадійний.

Таким чином, пошук економічно доступних полімерних матриць, здатних до високого насичення протонними іонними рідинами, є важливою практичною проблемою для розробки нових полімер-електролітних мембран для паливних елементів. Перспективним матеріалом для отримання таких мембран може бути природний полімер – бактерійна целюлоза (БЦ), яка є натуральним гідрогелем, синтезованим бактеріями роду *Gluconacetobacter* [21]. Хоча за хімічною будовою БЦ тотожна рослинній целюлозі, вона має унікальні морфологічні особливості. Зокрема, її структура у вигляді тривимірної сітки нерегулярної будови утворена нанofібрилами завтовшки 70–200 нм, що на 2 порядки менше від товщини волокон рослинної целюлози [21, 22]. Нанofібрилярна структура БЦ зумовлює її високу кристалічність (60–80 %), механічну міцність, велику питому площу поверхні і мікропористу структуру, завдяки чому плівки БЦ мають високу водоутримуючу здатність (до 99 %) і сорбційну здатність щодо полярних рідин [23]. Можна припустити, що БЦ завдяки своїй пористій структурі є зручною матрицею для насичення її протонними іонними рідинами й отримання полімер-електролітних мембран. Однак у літературі дані щодо застосування БЦ для отримання таких полімерних композитів відсутні.

Метою нашої роботи було отримання полімер-електролітної мембрани на основі БЦ з високою протонною провідністю за температур понад 100 °С за відсутності вологи.

Експериментальна частина

Для отримання іонної рідини (ТЕА-ТФ) використовували триетиламін (99,5 %, фірма “Sigma-Aldrich”) і трифторметансульфофосфат (99 %, фірма “Acros”):



10 г (0,1 моль) триетиламіну охолоджували до 0–5 °С і при перемішуванні додавали краплями 15 г (0,1 моль) трифторметансульфофосфату. Температуру су-

міші поступово доводили до кімнатної і перемішували упродовж 4 год. Отримували рухливу прозору рідину:

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 1,35 (9H, т, CH_3), 3,18 (6H, м, CH_2), 8,34 (1H, с, NH);

^{19}F ЯМР (188 МГц, CDCl_3): δ -79,2.

Гідрогель БЦ отримували за допомогою бактерії *Gluconacetobacter xylinus* у живильному середовищі, що складалось із 1 % глюкози, 1,5 % екстракту дріжджів, 0,5 % пептону, 0,27 % гідрофосфату натрію, 0,115 % лимонної кислоти і 0,4 % етанолу. Мікробну культуру інкубували протягом 7 діб у статичних умовах за температури 30 °С. Гель-плівку БЦ, що утворювалась на поверхні культурального середовища, вилучали і промивали стерильною дистильованою водою для видалення компонентів середовища. Двостадійне очищення плівки БЦ здійснювали за методикою, описаною у праці [24]. Целюлозну мембрану витримували 3 год у киплячій воді, яка містила 2 % лаурилсульфату натрію, промивали дистильованою водою і кип’ятили в 4%-му водному розчині NaOH 1,5 год для видалення залишків мікробної культури і напівпродуктів. Сухі зразки БЦ отримували зневодненням гелів-плівок за 130–140 °С протягом 24 год. Для отримання композитної мембрани гідрогель БЦ витримували в 50%-му водному розчині іонної рідини 24 год, після чого сушили за 100–130 °С до сталої маси.

Топографію поверхні плівок БЦ досліджували за допомогою атомного силового мікроскопа NT-206 фірми “Микротестмашины” (Гомель, Білорусь) зі стандартним зондом CSC37 із жорсткістю консолі 0,3–0,6 Н/м. Сканування проводили в контактному статичному режимі зі швидкістю 10 мкм/с і кроком 0,3 нм.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) іонної рідини і композиту БЦ/ТЕА-ТФ виконували на дериватографі Q-1500D в діапазоні температур 20–1000 °С за швидкості нагрівання 10 °С/хв у повітрі. Маса зразка становила 100 мг.

Електропровідність мембрани БЦ/ТЕА-ТФ вимірювали двоконтактним методом на частотах 0,1; 1,0 і 10 кГц з використанням вимірювача імітансу E7-14 в температурному інтервалі 20–160 °С. Комплексну електропровідність $\sigma^* = \sigma' + i \sigma''$ визначали за допомогою імпедансного спектрометра Solartron SI 1260 в діапазоні частот $10^{-1} - 10^6$ Гц.

Результати досліджень та їх обговорення

Рис. 1 ілюструє гідрогель БЦ, виділений у вигляді еластичної плівки. Маса сухого залишку після зневоднення такої плівки становила близько 1 % від маси гідрогелю.

На рис. 2 зображено топографію поверхні вихідного зразка БЦ, що має вигляд переплетення волокон різного діаметра. Окремі волокна зібрані в жмутки. Із 3D-зображення видно, що шорсткість поверхні становила 10,4 нм (рис. 2, а), товщина волокон – від 115 до 151,6 нм. В деяких випадках спостерігали переплетення волокон завтовшки до 256 нм.

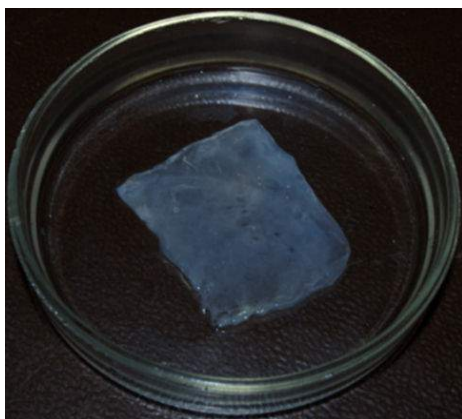


Рис. 1. Зразок гелі-плівки бактерійної целюлози

Плівку БЦ, набряклу в іонній рідині ТЕА-ТФ зображено на рис. 3. Гідрогель БЦ після зневоднення містив близько 1 % сухої целюлози, в той час як маса плівки БЦ, набряклої в іонній рідині, після зневоднення становила 5–6 % вихідної маси. Отже, вміст іонної рідини в композиті БЦ/ТЕА-ТФ досягав 83–85 %.

Згідно з даними ТГА, іонна рідина ТЕА-ТФ має температуру початку деструкції в повітрі 320 °С (втрата маси – 5 %). Композитна плівка на основі БЦ, насиченої іонною рідиною, термічно стійка до 260 °С, найвищу швидкість деструкції спостерігали в інтервалі 350–420 °С (рис. 4).

Частотну залежність дійсної і уявної складових комплексної питомої електропровідності композитної плівки БЦ/ТЕА-ТФ ілюструє рис. 5.

Залежність провідності від частоти вказує на наявність у плівці іонної провідності. На низьких частотах 10^{-1} Гц вона знижується через накопичення зарядів на електродах, унаслідок чого відбувається блокування провідності подвійним електричним шаром. Внесок електронної складової в загальну провідність розраховували моделюванням еквівалентної електричної схеми мембрани за допомогою програмного забезпечення ZView 2. Згідно з отриманими даними, електронна

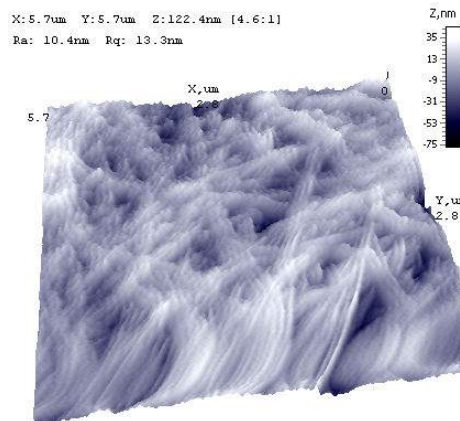
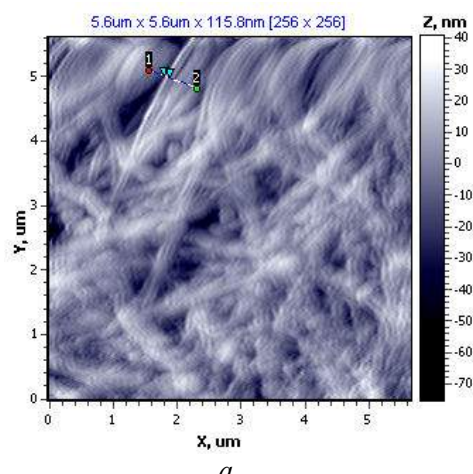


Рис. 3. Зразок композитної плівки бактерійна целюлоза / трифторметилсульфонат триетиламонію

провідність нижча від протонної більш як на 3 порядки і становить близько $1 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Залежність логарифму питомої електропровідності композиту БЦ/ТЕА-ТФ від температури наведено на рис. 6. За кімнатної температури іонна провідність плівки становила $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ й зростала до $1 \cdot 10^{-3}$ і $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ з підвищенням температури відповідно до 110 і 170 °С. Незначний гістерезис кривої температурної залежності електропровідності при охолодженні вказує на відсутність значного впливу на електропровідність домішок води в електроліті. За рівнянням Арреніуса розраховано енергію активації процесу перенесення заряду в композиті, яка становила 0,42 еВ. Отже, композитна плівка БЦ/ТЕА-ТФ має достатньо високу іонну провідність у температурному діапазоні 100–170 °С і є перспективною для використання як протоннопровідної мембрани в паливних елементах, що експлуатуються за підвищених температур.

Таким чином, отримано протоннопровідну мембрану насиченням бактерійної целюлози іонною рідиною трифторметилсульфонатом триетиламонію. Термогравіметричним аналізом встановлено, що композит БЦ/ТЕА-ТФ термічно стійкий до 260 °С. Досліджено електрофізичні властивості композитної мембрани ме-



б

Рис. 2. Зображення топографії поверхні 2D (а) і 3D (б) бактерійної целюлози, отримане за допомогою атомного силового мікроскопа

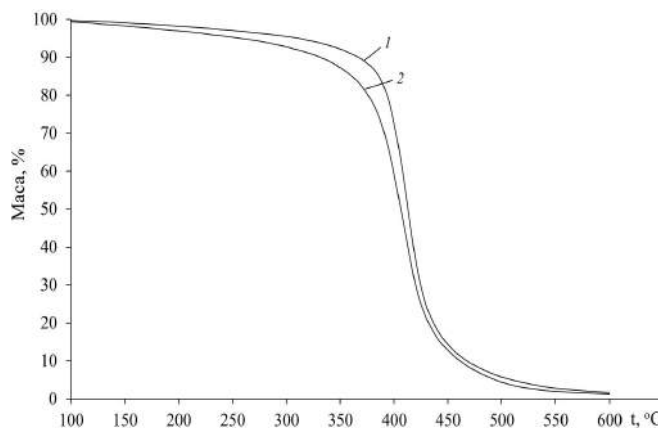


Рис. 4. Криві термогравиметричного аналізу іонної рідини ТЕА – ТФ (1) і композиту БЦ/ТЕА-ТФ (2)

тодом імпедансної спектроскопії в діапазоні температур 25–170 °С. Встановлено, що питома іонна провідність плівки БЦ/ТЕА-ТФ досягає значень порядку 10^{-3} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ за температур понад 100 °С. Композитна мембрана на основі бактерійної целюлози і протонної іонної рідини має вагомні переваги над традиційними протоннообмінними мембранами типу Nafion, зокрема високий рівень протонної провідності за підвищених температур і відсутності вологи, а також доступність, простоту та екологічність виготовлення.

1. Kordesch K., Simader G., *Fuel cells and their applications*, Weinheim, Wiley-VCH, 1996, 9–23.
2. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В. и др., *Рос. хим. журн.*, 2006, **50** (6), 95–104.
3. Осетрова Н.В., Скундин А.М., *Электрохим. энергия*, 2007, **7** (1), 3–16.
4. Saito M., Arimura N., Hayamizu K., Okada T., *J.*

Phys. Chem., 2004, **108**, 16064–16070.

5. Eisman G.A., *J. Power Sources*, 1990, **29**, 389–398.

6. Li Q., He R., Jensen Q.O., Bjerrum N.J., *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4896–4915.

7. Wannek C., *High-Temperature PEM Fuel Cells: Electrolytes, Cells and Stacks*, D. Stolten (Ed.). Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, 17–40.

8. Greaves T., Drummond C., *Chem. Rev.*, 2008, **108** (1), 206–237.

9. Susan M.A.B.H., Noda A., Mitsushima S., Watanabe M., *Chem. Commun.*, 2003, 938–939.

10. Noda A., Susan M.A.B.H., Kudo K., Mitsushima S., *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4024–4033.

11. Nakamoto H., Watanabe M., *Chem. Commun.*, 2007, 2539–2541.

12. Lee S.-Y., Ogawa A., Kanno M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132** (28), 9764–9773.

13. Swier S., Sung Chun Y., Gasa J. et al., *Polymer Eng. Sci.*, 2005, **45**, 1081–1091.

14. Lufano F., Squadrito G., Patti A., Passalacqua E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **77**, 1250–1256.

15. Deligöz H., Vatanser S., Öksüzömer F. et al., *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, **19**, 1126–1132.

16. Fang J., Guo X., Harada S. et al., *Macromolecules*, 2002, **35**, 9022–9028.

17. Lee S.-Y., Yasuda T., Watanabe M., *J. Power Sources*, 2010, **195**, 5909–5914.

18. Deligöz H., Yilmazoglu M., *Ibid.*, 2011, **196**, 3496–3502.

19. Chen B.-K., Wu T.-Y., Kuo C.-W. et al., *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2013, **38** (26), 11321–11330.

20. Langevin D., Nguyen Q.T., Marais S., et al., *J. Phys. Chem. C.*, 2013, **117** (30), 15552–15561.

21. Yamanaka S., Watanabe K., Kitamura N. Et al., *J.*

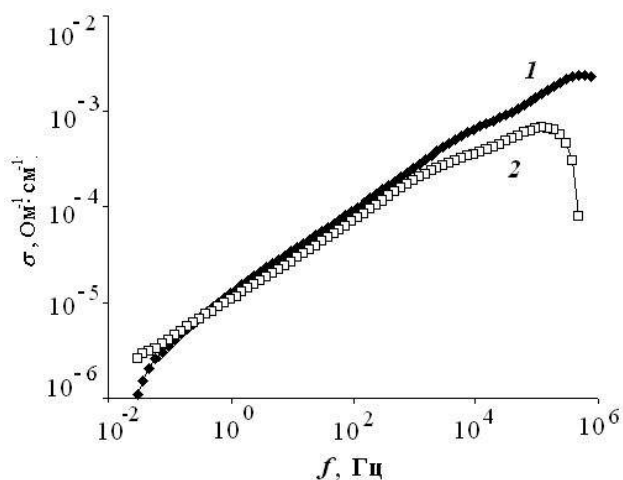


Рис. 5. Частотні залежності дійсної σ' (1) та уявної σ'' (2) складових комплексної питомиї електропровідності композитної плівки БЦ/ТЕА-ТФ за температури 15 °С

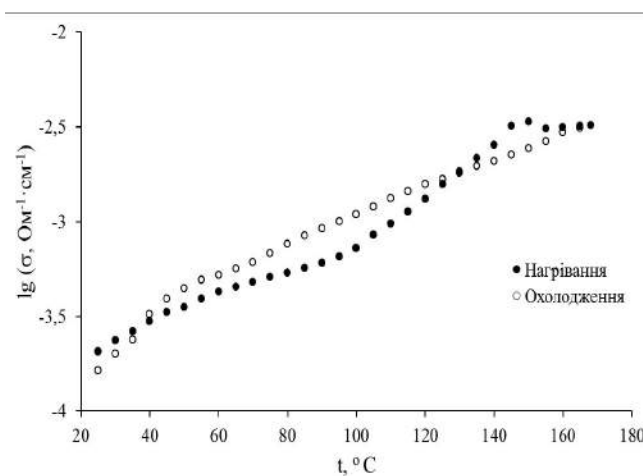


Рис. 6. Температурні залежності іонної провідності плівки БЦ/ТЕА-ТФ на частоті 1 кГц

Mater. Sci., 1989, **24**, 3141–3145.

22. Czaja W., Krystynowicz A., Bielecki S., Brown R.M., *Biomaterials*, 2006, **27**, 145–151.

23. Ul-Islam M., Khan T., Park J.K., *Carbohydr. Polym.*, 2012, **88**, 596–603.

24. Sakairi N., Asano H., Ogawa M., Nishi N., *Carbohydr. Polym.*, 1998, **35**, 233–237.

Надійшла до редакції 15.12.2014 р.

Электрофизические свойства композитной мембраны на основе бактериальной целлюлозы и протонной ионной жидкости

С.Н. Махно¹, Т.В. Чернявская¹, Е.В. Шелудько², О.Е. Кухаренко³, Л.В. Петрус¹, О.П. Тарасюк², Н.О. Козыровская³, С.П. Рогальский²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 17; тел.: (044) 422-96-10;

²Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1; тел.: (044) 559-46-22;

³Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, Украина, 03143 Киев, ул. Академика Заболотного, 150; тел.: (044) 526-55-96

Получена новая полимер-электролитная мембрана на основе бактериальной целлюлозы, насыщенной протонной ионной жидкостью трифторметилсульфонатом триэтиламмония. Термогравиметрическим анализом установлено, что композит бактериальная целлюлоза / трифторметилсульфонат триэтиламмония является термически устойчивым до 260 °С. Удельная электропроводность мембраны, определенная методом электрохимического импеданса, составляла $(2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в диапазоне температур 25–170 °С. Результаты исследований подтвердили перспективность композитных мембран на основе бактериальной целлюлозы и протонных ионных жидкостей для использования в топливных элементах, функционирующих при температурах выше 100 °С при отсутствии влаги.

Electrophysical properties of composite membrane based on bacterial cellulose and protic ionic liquid

S.M. Makhno¹, T.V. Cherniavska¹, E.V. Sheludko², O.E. Kukharenko³, L.V. Petrus¹, O.P. Tarasyuk², N.O. Kozyrovska³, S.P. Rogalsky²

¹Chuiiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, 17, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, Tel.: (044) 422-96-10;

²Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, 1, Murmanska Str., Kyiv 02660, Ukraine, Tel.: (044) 559-46-22;

³Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine, 150, Acad. Zabolotnoho str., Kyiv 03680, Ukraine, Tel.: (044) 526-55-96

A novel polymer-electrolyte membrane based on bacterial cellulose saturated with protic ionic liquid triethylammonium trifluoromethylsulfonate was obtained. The thermogravimetric analysis revealed that bacterial cellulose/triethylammonium trifluoromethylsulfonate composite is thermally stable up to 260 °C. The specific conductivity of the membrane determined by electrochemical impedance method was $(2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ within the temperature range 25–170 °C. The obtained results indicate that the composite membranes based on bacterial cellulose and protic ionic liquids are promising for the use in fuel cells operating at temperatures that exceed 100 °C in water-free conditions.

Конверсія сорбіту в пропіленгліколь на Cu-вмісних оксидах

М.Є. Шаранда, С.І. Левицька, В.В. Брей

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

Досліджено процес гідрогенлізу 20% водно-етанольного розчину сорбіту на мідьвмісних оксидах у проточному реакторі при 200–230 °С та 4,0 МПа. Встановлено, що цей процес найефективніше відбувається на каталізаторі Cu/MgO-ZrO₂, де мідь нанесено на сильноосновний оксид (H₊ = + 27). Основним продуктом перетворення сорбіту є пропіленгліколь, який утворюється внаслідок дегідратації гліцеринового альдегіду до гідроксіацетону та його наступного гідрування. Визначено, що каталізатор Cu/MgO-ZrO₂ забезпечує продуктивність за пропіленгліколем 1 ммоль г⁻¹_{кат} год⁻¹ при 88 % конверсії сорбіту. Ретроальдольну схему перетворення сорбіту підтверджено відповідними експериментами з гідрогенлізу 20 % розчинів глюкози та фруктози при 220 °С.

Сорбіт належить до базових біовідновлюваних сполук, на основі яких можливе виробництво широкого асортименту продуктів хімічної промисловості [1, 2]. На основі сорбіту насамперед можна виробляти ізосорбіт, 1,4-сорбітан, гліцерин, пропілен- та етиленгліколі [1]. Останні три поліоли можна одержати через ретроальдольне розщеплення сорбіту з наступним гідруванням продуктів (гідрогенізація сорбіту). Останнім часом значна увага приділяється розробці ефективних каталізаторів цього процесу з метою одержання пропілен- та етиленгліколів [3–7]. Традиційно ці багатотоннажні продукти нафтохімії виробляють через гідроліз етилен- і пропілен оксидів відповідно [8].

Гідрогенізація сорбіту досліджували [3–6] переважно на металах, нанесених на оксиди, в стаціонарних умовах із застосуванням автоклавів з перемішуванням. Так, Ru (мас. частка 5 %), нанесений на оксиди (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂), застосували як каталізатор гідрогенізації 20%-го водного розчину сорбітолу в автоклаві при 220 °С, 4,0 МПа H₂, 4 год [4]. При цьому найвищу (19 %) сумарну селективність за гліколями зафіксовано на Ru/Al₂O₃ при 74 % конверсії сорбіту.

На Ru (мас. частка 3 %), нанесеному на різном оброблені вуглецеві матеріали на основі графіту, селективність за пропіленгліколем та етиленгліколем становила 20–40 % за переробки 20%-го водного розчину сорбіту з додаванням основних промоторів (мас. частка 2–5 % CaO або NaOH) в автоклаві при 220 °С, 8,0 МПа H₂, 8 год, проте конверсія сорбіту не перевищувала 68 % [3].

У роботі [5] було досліджено Ni-NaY фозазит (мас. частка 2, 4, 6 % Ni) з та без додавання 1 мас. % Pt. Через 6 год гідрогенізації 15%-го розчину сорбіту за додавання Ca(OH)₂ при 220 °С та тиску водню 6,0 МПа досягалась конверсія 59–75 %. Основним продуктом

на Ni-NaY був 1,2-пропандіол (~70 %), на Pt-NaY – гліцерин.

Низку фосфідів металів (Ni₂P, CoP, Cu₃P, Fe₂P, WP), нанесених на активоване вугілля, досліджено як каталізатори гідрогенізації поліспиртів із застосуванням Ba(OH)₂ як промотора [6]. Найактивнішим серед досліджених виявився каталізатор 2 % Ni₂P/AC, який за температури 200 °С і тиску водню 4,0 МПа забезпечував вихід етиленгліколю до 17 %, пропіленгліколю – до 29 % після 30–90 хв реакції в автоклаві. Проте концентрація сорбіту у вихідному розчині становила лише 5 %.

Автори [7], на відміну від вищезгаданих посилань, досліджували процес гідрогенізації сорбіту у середовищі азоту (1,0 МПа), а не водню. Серед досліджених каталізаторів (2 % Re/C, 10 % Ni/C, 8 % Ni–2 % Re/C, 8 % Ni–2 % Ir/C, 8 % Ni–2 % Ru/C, 8 % Ni–2 % Pt/C, 9 % Ni–1 % Re/C, 6 % Ni–4 % Re/C) найефективнішим виявився 8 % Ni–2 % Re/C, на якому в присутності Ba(OH)₂ конверсія 10%-го розчину сорбіту при 250 °С через 30 хв становила 92 % із селективністю 16 % за етиленгліколем та 31 % – за пропіленгліколем.

У згаданих вище дослідженнях використовували водні розчини сорбіту. При цьому застосовували тиск 4–14 МПа через малу розчинність водню у воді. Відомо [9], що за однакових тиску і температури розчинність водню в спиртах приблизно на порядок вища, ніж у воді (наприклад, при 2,5 МПа/100 °С у воді – 0,4 мл H₂/г, у метанолі – 4,0 мл H₂/г). Тому в експериментах ми використовували 20%-й розчин сорбіту у водно-етанольній суміші. Рідиннофазний гідрогенізація сорбіту здійснювали не в стаціонарних умовах, а в проточному реакторі за тиску 4,0 МПа.

Експериментальна частина

Реакційною сумішшю слугував 20%-й розчин сор-

біту (харчовий, Китай) в 70%-му обводненому етанолі.

Зразки оксидних мідь-алюмінієвих катализаторів синтезували двома методами: співсадженням із розчинів нітратів алюмінію і міді та нанесенням оксиду міді на гранули оксиду алюмінію. Катализатор $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (атомне співвідношення $\text{Cu} : \text{Al} = 3 : 4$) синтезували методом співсадження за методикою, детально описаною у праці [10].

Зразок $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ з мас. часткою нанесеної фази CuO 35 % синтезували просочуванням гранульованого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Алвіго, $S_{\text{шт}} = 280 \text{ м}^2/\text{г}$) водним розчином нітрату міді з подальшою термообробкою за $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 год. Аналогічно синтезували зразок Cu/SiO_2 , використовуючи кремнезем (NewSil, $S_{\text{шт}} = 130 \text{ м}^2/\text{г}$) для нанесення міді.

Катализатор Cu-MgO (атомне співвідношення $\text{Cu} : \text{Mg} = 1 : 10$) синтезували методом співсадження, використовуючи розчини $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ та стехіометричну кількість 2,5н КОН. Після старіння протягом 20 год за температури $80 \text{ }^\circ\text{C}$ осад відфільтровували, екструдували і висушували при $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Висушені гранули прожарювали на повітрі при $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 год.

Зразок $\text{Cu/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ($\text{Zr} : \text{Si} = 1 : 2$) з масовою часткою нанесеної фази CuO 35 % синтезували за методикою [11].

Катализатор Cu/MgO-ZrO_2 з 35 мас. % вмістом CuO був одержаний просочуванням змішаного оксиду цирконію й магнію водним розчином нітрату міді з наступним висушуванням при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ і кальцинуванням при $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 год. Для просочування використовували фракцію 0,5–2,0 мм зразка MgO-ZrO_2 , синтезованого методом співсадження розчинів $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ за методикою [12] з кінцевою температурою термообробки $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 год. Як осаджувач застосовували 13,6 М розчин гідроксиду амонію з метою виключення наявності калію в синтезованому зразку.

Протестовано також промисловий зразок катализатора синтезу метанолу СНМУ ($\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$), що є змішаним оксидом міді, цинку та алюмінію з мольним співвідношенням $\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 10 : 5 : 1$.

Каталітичні експерименти проводили на установці підвищеного тиску з термостатованим реак-

тором із нержавіючої сталі (діаметр 12 мм), регулюючими вентилями і сепаратором розділення рідинного та газового потоків. Мідь-вмісні катализатори (6 см^3) попередньо відновлювали в потоці 30 мл/хв воднево-азотної суміші (1 : 3 за об'ємом) протягом 4 год за лінійного підвищення температури від 150 до $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$) й атмосферного тиску. Далі встановлювали задану температуру в межах $200\text{--}240 \text{ }^\circ\text{C}$. В реакторі створювали тиск 4МПа подачею 100 % водню з балона. За допомогою хроматографічної помпи Water Systems model 590 в реактор подавали 20%-й розчин сорбіту в суміші спирт:вода (70:30 за масою). Розчин подавали зі швидкістю 0,1–0,4 мл/хв, що відповідає об'ємній швидкості 1–4 год⁻¹. Розчин і водень подавали крізь нерухомий шар катализатора в однаковому напрямку згори вниз. На виході з реактора потоки розділялись і через вентилі виводились з реактора.

Продукти реакції аналізували методами газової хроматографії (Chrom 5 з 30 м капілярною колонкою) та ¹³C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400). Для ідентифікації продуктів реакції за їх ¹³C ЯМР спектрами використовували базу даних (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp).

Результати дослідження та їх обговорення

Склад і текстурні параметри синтезованих катализаторів, які було визначено з ізотерм низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту (Quantachrome NovaWin-2), наведено в табл. 1.

На дифрактограмах досліджених мідь-вмісних катализаторів після фінішної термообробки ($350 \text{ }^\circ\text{C}$ 4 год) фіксували піки при $2\theta = 32,5; 35,5; 38,7; 48,7; 53,5; 58,2; 61,5; 66,2; 68,1; 71,7$ та $75,53^\circ$, характерні для фази CuO (JCPDS). На рентгенограмі зразка Cu/MgO-ZrO_2 який у досліджуваному процесі виявився найактивнішим (рис. 1), крім вищезазначених піків є піки з $2\theta = 36,8; 42,9; 62,2; 74,7$ та $78,6^\circ$ фази MgO (периклаз) і широкі піки з максимумами при $30,3^\circ$ та $50,9^\circ$, що відповідають положенням найінтенсивніших піків ZrO_2 .

Після відновлення зразків у потоці водню фаза CuO зникла, натомість на рентгенограмах фіксувались піки ($2\theta = 43,3; 50,4$ та $74,1^\circ$) міді (Cu^0).

Таблиця 1. Склад і текстурні параметри мідь-вмісних оксидів

Катализатор	Склад	$S_{\text{шт}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}, \text{ нм}$
$\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$	Атомне співвідношення $\text{Cu} : \text{Al} = 0,75$	160	0,3	7,9
$\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$	Масова частка CuO 35 %	180	0,4	10,2
Cu/SiO_2	Масова частка CuO 30 %	120	0,4	14,4
$\text{Cu/ZrO}_2\text{-SiO}_2$	Атомне співвідношення $\text{Zr} : \text{Si} = 0,5$; масова частка CuO 35 %	290	0,2	2,4
Cu-MgO	Атомне співвідношення $\text{Cu} : \text{Mg} = 0,1$	190	0,6	13,0
Cu/MgO-ZrO_2	Атомне співвідношення $\text{Mg} : \text{Zr} = 7,5$; масова частка CuO 35 %	50	0,2	13,8
$\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (СНМУ)	$\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 10 : 5 : 1$	60	0,30	21,4

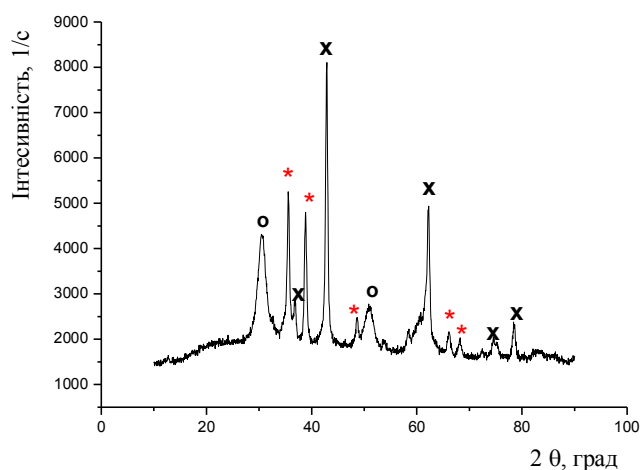


Рис. 1. Дифрактограма невідновленого катализатора Cu/MgO-ZrO₂: * – CuO, x – MgO, o – ZrO₂

Проведені експерименти підтвердили, що за відсутності катализатора сорбіт у водно-етанольному розчині не зазнає некаталітичного термічного розпаду при 220 °С, оскільки не утворювались жодні продукти. У ¹³C ЯМР-спектрі фіксувались лише сигнали сорбіту (62,4; 63,3; 68,7; 71,3; 72,2; 73,6 м. д.) і етанолу (18,1; 57,8 м. д.). На сильноосновному змішаному оксиді MgO-ZrO₂ (H ≤ +27, [B] = 0,7 ммоль/г) сорбіт теж практично не перетворювався, проте в разі нанесення міді на цей оксид конверсія сорбіту підвищувалась до 88 %. При цьому основними продуктами перетворення сорбіту на катализаторі Cu/MgO-ZrO₂ були пропіленгліколь (18,8; 67,8; 68,3 м. д.), етиленгліколь (63,7 м. д.) та гліцерин (63,1; 72,4 м. д.) (табл. 2). Також утворювались гідроксиацетон (25,4; 68,7; 208,2 м. д.) і невелика кількість смолоподібних продуктів. Газоподібні продукти пропускали крізь розчин Ca(OH)₂ для фіксації CO₂. Встановлено, що вихід CO₂ становить лише 0,3 % сорбіту, що прореагував.

На зразках співосаженного Cu-Al₂O₃ та нанесеного Cu/Al₂O₃ конверсія сорбіту становила 79 і 49 % відповідно, проте селективність за пропіленгліколем не перевищувала 47 % і утворювалась значна кількість побічних продуктів, в основному ацеталів (90–110 м.д.) (табл. 2). Конверсія сорбіту на зразках Cu/SiO₂, Cu/ZrO₂-SiO₂, Cu/ZnO-Al₂O₃ (CHMY), Cu/MgO не перевищувала 10 %. При цьому на Cu/MgO утворювались смолоподібні продукти.

Найактивніший катализатор Cu/MgO-ZrO₂ працював доволі стабільно без зменшення конверсії і селективності за пропілен- та етиленгліколями протягом 9 год (рис. 2).

Слід зазначити, що цільові пропілен- та етиленгліколі утворювались у доволі вузькому температурному інтервалі – 220 ± 10 °С. При 200 °С конверсія сорбіту зменшувалась до 20 %, а при 240 °С – значно зростає вміст смолоподібних продуктів.

Зі збільшенням навантаження на катализатор Cu/MgO-ZrO₂ від 1,9 до 7,6 ммоль г⁻¹ кат год⁻¹, конверсія сорбіту

Таблиця 2. Конверсія сорбіту (X) і селективність продуктів на різних катализаторах (20%-й розчин сорбіту в 70%-му обводненому етанолі, 220 °С; 4 МПа; 1,9 ммоль г⁻¹ кат год⁻¹)

Катализатор	X, %	Селективність, моль %				
		ПГ	ЕГ	Гл	ГА	Інші
Cu/MgO-ZrO ₂	88	57	25	7	6	5
Cu-Al ₂ O ₃	75*	40	16	8	21	14
Cu-Al ₂ O ₃	79	26	12	9	18	35
Cu/Al ₂ O ₃	49**	47	21	9	8	15

Примітка. Тут і у табл. 3: ПГ – пропіленгліколь, ЕГ – етиленгліколь, Гл – гліцерин, ГА – гідроксиацетон.

* У потоці Ar; **240 °С.

зменшувалась від 88 до 60 %. При цьому селективність за пропіленгліколем знижувалась, а за етиленгліколем і гліцерином – підвищувалась (рис. 3).

Відомо [14–16], що на мідь-оксидних катализаторах гліцерин перетворюється на гідроксиацетон і пропіленгліколь. Щоб перевірити цей маршрут, ми пропустили 20% водний розчин гліцерину над Cu/MgO-ZrO₂ катализатором при 220 °С. Спостерігалась лише 20 % конверсія гліцерину із селективністю 95 % за пропіленгліколем. При цьому гідроксиацетон не утворювався. За таких самих умов на катализаторі Cu/Al₂O₃ відбувалась майже 100 % конверсія гліцерину й утворювалась суміш пропіленгліколю та гідроксиацетону. Отже, процес дегідратації-гідрування гліцерину не є основним шляхом утворення пропіленгліколю на катализаторі Cu/MgO-ZrO₂. Ймовірно, більша частина пропіленгліколю утворюється через дегідратацію первинних продуктів ретроальдольного розпаду фруктози – гліцералю й дигідроксиацетону до гідроксиацетону з його наступним гідруванням.

Порівнянням продуктів гідрогенлізу 20 % водного і 20% спиртового розчинів сорбіту, одержаних за однакових умов експерименту на катализаторі Cu/MgO-ZrO₂, доведено, що конверсія сорбіту знижується у водному розчині до 79 % порівняно з 88 % конверсією у розчині етанолу (табл. 3). Також, у водному розчині вміст пропіленгліколю є нижчим, а вміст гліцерину вищим ніж в етанольному розчині, що можна пояснити більшим вмістом розчиненого водню в етанолі, ніж у воді.

Таблиця 3. Порівняння продуктів перетворення сорбіту на Cu/Mg-Zr в водному і етанольному розчинах (220 °С; 1,9 ммоль г⁻¹ кат год⁻¹)

Розчинник	Конверсія сорбіту, %	Селективність, моль %			
		ПГ	ЕГ	Гл	Інші
70%-й обводнений етанол	88	57	25	7	11
Вода	79	36	24	23	17

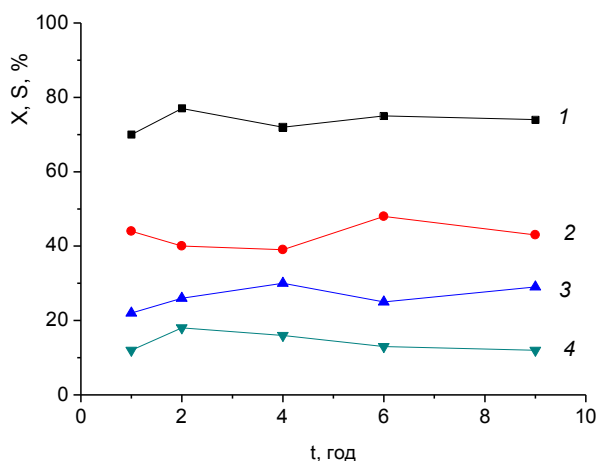


Рис. 2. Конверсія сорбіту (1) і селективність продуктів пропіленгліколю (2), етиленгліколю (3), гліцерину (4) залежно від тривалості роботи каталізатора Cu/MgO-ZrO₂ (220 °C; 3,8 ммоль г⁻¹ кат год⁻¹)

Слід зазначити, що гідрогеноліз сорбіту є досить повільним процесом. Конверсія сорбіту на рівні 80–90 % спостерігається за незначних навантажень на каталізатор (1–2 ммоль C₆H₁₄O₆ г⁻¹ кат год⁻¹), коли тривалість контакту рідкої фази з каталізатором становить ~1 год (рис. 3). Скорочення тривалості контакту призводить до зменшення конверсії (рис. 3). Про багатостадійний послідовний процес гідрогенолізу сорбіту може свідчити зростання вмісту гліцерину як проміжної сполуки в продуктах реакції зі збільшенням навантаження на каталізатор (рис. 3).

Загально визнано, що гідрогеноліз сорбіту ґрунтується на ретроальдольному розщепленні моносахаридів [3–7, 17, 18]. Отримані нами результати також підтвердили це положення. Так, за однакових умов гідрогеноліз сорбіту і гідрогеноліз глюкози та фруктози приводить до однакових основних продуктів – пропіленгліколю, етиленгліколю та гліцерину (табл. 4). При цьому конверсія сорбіту нижча, ніж глюкози і фруктози. Також селективність за пропіленгліколем із сорбіту

Таблиця 4. Порівняння продуктів перетворення водних 20%-х розчинів вуглеводів на Cu/MgO-ZrO₂ каталізаторі (220 °C; 1,9 ммоль г⁻¹ кат год⁻¹)

Субстрат	Конверсія, %	Селективність, моль%					
		ПГ	ЕГ	Гл	МК	ПК	Інші
Сорбіт	80	36	24	23	–	–	17
Глюкоза	100	42	24	17	13	4	–
Фруктоза	100	52	21	14	10	3	–

Примітка. ПГ – пропіленгліколь, ЕГ – етиленгліколь, Гл – гліцерин, МК – молочна кислота, ПК – пропіонова кислота.

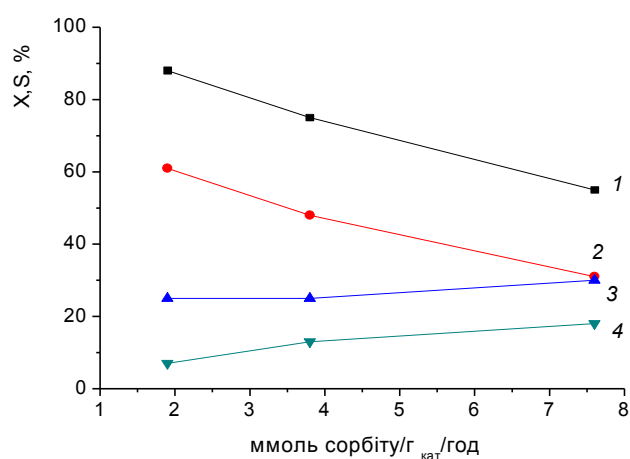


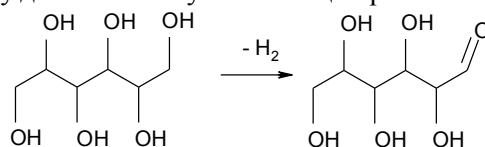
Рис. 3. Конверсія сорбіту (1) і селективність продуктів пропіленгліколю (2), етиленгліколю (3), гліцерину (4) за різних навантажень на каталізатор

нижча, а за гліцерином – вища, ніж із глюкози.

Отже, на каталізаторі Cu/MgO-ZrO₂ моносахариди перетворюються значно швидше, ніж сорбіт, і процес починається за набагато нижчої температури. Більше того, глюкоза перетворюється також на сильноосновному оксиді MgO-ZrO₂, тобто навіть за відсутності міді.

Звідси можна зробити висновок, що першою стадією гідрогенолізу сорбіту є його дегідрування на металічній міді до глюкози або фруктози. Тому каталізатор, що не містить міді, не є активним у перетворенні сорбіту. При зниженні температури до 200 °C ефективність дегідрування сорбіту на міді спадає і, як наслідок, знижується конверсія сорбіту.

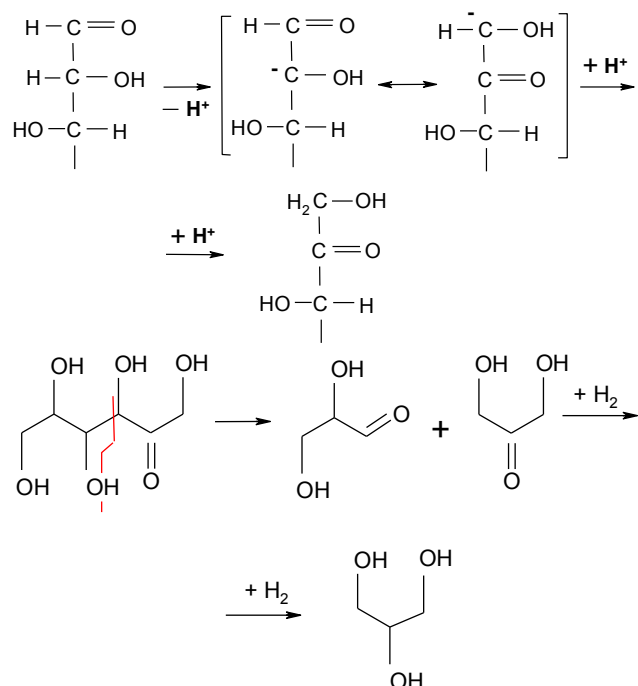
Як уже зазначалось, гідрогеноліз сорбіту відбувається через його альдольну деконденсацію. Відповідні схеми перетворення сорбіту на C₃₋₂-поліоли наведені в працях [3–7]. Проте, на нашу думку, ці схеми потребують уточнення, особливо щодо утворення етиленгліколю з сорбіту. Взнявши до уваги відомі перетворення вуглеводів із перенесенням протона [17, 18], схему гідрогенолізу сорбіту можна подати у вигляді послідовних реакцій. Спочатку відбувається дегідрування сорбіту до глюкози за участю Cu-центрів каталізатора:



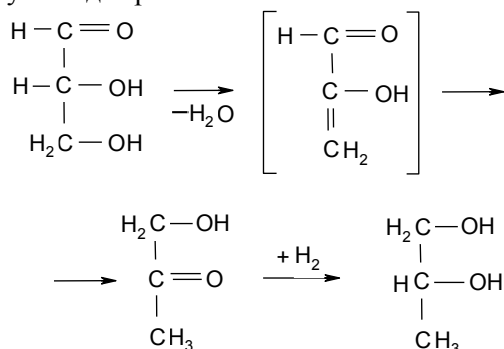
Зважаючи на більшу нуклеофільність атома кисню в –CH₂OH-групі порівняно з >CHOH-групою [19], можна очікувати на переважне утворення саме глюкози, а не фруктози.

Далі під впливом основних центрів каталізатора Cu/MgO-ZrO₂ відбувається перегрупування Лобрі де Брюїна–ван Екенштейна моносахаридів. При цьому глюкоза епімеризується до фруктози, яка здатна розщеплюватись на гліцириновий альдегід і дигідроксі-

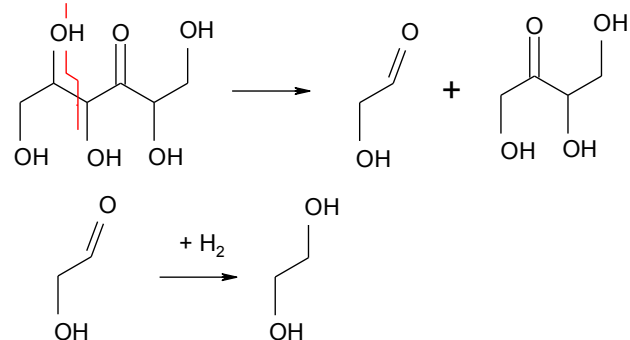
ацетон на основних центрах катализатора. Подальше гідратування цих тріоз на Cu-центрах приводить до утворення гліцерину:



Проте експериментально підтверджено, що конкурентною, більш вірогідною реакцією є дегідратація гліцеринового альдегіду до гідроксіацетону, який далі гідрується до пропіленгліколю:



Наявність етиленгліколю в продуктах реакції можна пояснити проміжним утворенням епімеру з карбонільною групою в С₃-положенні. Альдольна декоонденсація такого моносахариду супроводжується утворенням гліколевого альдегіду, який далі гідрується до етиленгліколю:



Отже гідрогеноліз сорбіту найефективніше відбувається на катализаторах, на яких мідь нанесено на основний оксид. Селективність за пропіленгліколем як основним продуктом перетворення сорбіту на катализаторі Cu/MgO-ZrO₂ сягає 57 % при 88 % конверсії сорбіту. Підтверджено ретроальдолюну схему гідрогенолізу: сорбіт → глюкоза (фруктоза) → гліцериновий альдегід (дигідроксіацетон) → гідроксіацетон → пропіленгліколь.

1. *Top Value Added Chemicals From Biomass*, Vol. 1, ed. by Werpy T., Petersen G., PNNL NREL, 2004.

2. Bozell J.J., Petersen G.R., *Green Chem.*, 2010, **12**, 539–554.

3. Zhou J.H., Zhang M.G., Zhao L. et al., *Catal. Today*, 2009, (147S), 225–229.

4. Leo I.M., Granados M.L., Fierro J.L.G., Mariscal R., *Chinese J. Catal.*, 2014, (35), 614–621.

5. Banu M., Sivasanker S., Sankaranarayanan T.M., Venuvanalingam P., *Catal. Commun.*, 2011, (12), 673–677.

6. Sotak T., Schmidt T., Hronec M., *Appl. Catal. A*, 2013, (459), 26–33.

7. Zhang J., Lu F., Yu W. et al., *Catal. Today*, 2014, (234), 107–112.

8. Babler P., Gobbel Y.G., Teles J.H., Rudolf P., *Pat. 2006/0025637 USA*, Publ. 02.02.2006.

9. *Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака*, под ред. Е.Я. Мельникова – 2-е изд., Москва, Химия, 1986.

10. Шаранда М.Е., Сонцев В.В., Прудіус С.В., Иньшина Е.И., Брей В.В., *Химия, физика и технология поверхности*, 2012, (1), 61–65.

11. Брей В.В., Варварін А.М., Прудіус С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2014, (23), 1–5.

12. Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В., *Там же*, 2012, (21), 35–38.

13. Sato S., Akiyama M., Takahashi R. et al., *Appl. Catal. A*, 2008, (347), 186–191.

14. Akiyama M., Sato S., Takahashi R. et al., *Ibid.*, 2009, (371), 60–66.

15. Wawrzetz A., Peng B., Hrabar A. et al., *J. Catal.*, 2010, (269), 411–420.

16. Schidt S., Tanielyan S.K., Martin N. et al., *Top. Catal.*, 2010, (53), 1214–1216.

17. Неницеску К.Д., *Органическая химия, Том 2*, Москва, Изд-во иностр. лит., 1963.

18. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А. и др., *Химия углеводов*, Москва, Химия, 1967.

19. Gulkova D., Kraus M., *Collect. Grech. Chem. Commun.*, 1992, (57), 2215–2226.

Надійшла до редакції 25.06.2015 р.

Конверсия сорбита в пропиленгликоль на Cu-содержащих оксидах

М.Е. Шаранда, С.И. Левицкая, В.В. Брей

*Институт сорбции и проблем эндоекологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17,
E-mail: brei@ukr.net*

Исследован процесс гидрогенолиза 20 % водно-спиртового раствора сорбита на медьсодержащих оксидах в проточном реакторе при 200–230 °С и 4,0 МПа. Установлено, что данный процесс наиболее эффективно протекает на катализаторе Cu/MgO–ZrO₂, на который медь нанесена на сильноосновный оксид (H = + 27). Основным продуктом превращения сорбита является пропиленгликоль, который образуется вследствие дегидратации глициринового альдегида до гидроксиацетона и его последующего гидрирования. Определено, что катализатор Cu/MgO–ZrO₂ обеспечивает продуктивность по пропиленгликолю 1 ммоль г_{кат}⁻¹ ч⁻¹ при 88 % конверсии сорбита. Ретроальдольная схема превращения сорбита подтверждена соответствующими экспериментами по гидрогенолизу 20 % растворов глюкозы и фруктозы при 220 °С.

Conversion of sorbitol into propylene glycol over Cu-containing oxides

M.Ye. Sharanda, S.I. Levytska, V.V. Brei

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, Tel.: (044) 452-54-17,
E-mail: brei@ukr.net*

The hydrogenolysis of 20 % sorbitol aqueous-alcohol solution over the Cu-containing oxides in a flow reactor at 200–230 °C under 4.0 MPa was studied. It was shown that the highest efficiency of this process was achieved over Cu/MgO–ZrO₂ catalyst with copper supported on strongly basic oxide (H = + 27). It was found that the main product of sorbitol conversion was propylene glycol which was formed as a result of dehydration of glycerol aldehyde to hydroxyacetone with its subsequent hydrogenation. It was shown that Cu/MgO–ZrO₂ catalyst ensured the propylene glycol productivity of 1 mmol/g_{cat}/h at 88 % conversion of sorbitol. A retro-aldol scheme of sorbitol conversion was confirmed by the hydrogenolysis of 20 % glucose and fructose solutions at 220 °C.

Кінетичні закономірності обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту біс(саліцилальдимінатами) міді

О.О. Божко¹, Р.С. Жила², Є.В. Шелудько¹, Є.В. Полункін¹

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02260 Київ, Харківське шосе, 50; e-mail: yelena_bozhko@ukr.net;
²Національний університет біоресурсів і природокористування України,
Україна, 03041 Київ, вул. Героїв Оборони, 17

Описано синтез основ Шиффа та їхніх комплексів з міддю. Вивчено особливості інгібуючої активності біс[N-(саліциліден-2-фурил-2-морфолілетил)]альдимінату міді та біс[N-(саліциліден-4-октилоксифеніл)]альдимінату міді в реакції ініційованого окиснення бензилового спирту (323 К, ініціатор – 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил). Виявлено, що запропоновані біс(саліцилальдимінати) міді багаторазово (каталітично) беруть участь в актах обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту. Обрив ланцюгів відбувається по реакції інгібітора тільки з пероксильними радикалами $C_6H_5CH(OO^\bullet)OH$. За інгібуючою активністю (k_{ROO^\bullet}) комплекси на два порядки перевершують промисловий інгібітор іонол.

Незважаючи на більш як 150-річну історію синтезу і дослідження координаційних сполук азометинових лігандів, цей клас комплексів є найбільш досліджуваним об'єктом сучасної координаційної хімії. Інтерес до металохелатів зазначених лігандів пов'язаний з можливістю широкого варіювання тонкої будови азометинової лігандної системи, що істотно позначається на їх фізико-хімічних властивостях і структурі.

Дослідження останніх років засвідчили, що наявність неподіленої пари електронів в sp^2 гібридизованому стані орбіталі атома азоту азометинових групи має вирішальне значення за донорно-акцепторних взаємодій при утворенні металокомплексів. Основи Шиффа (ОШ) через особливу властивість $C=N$ -групи мають синтетичну гнучкість і їх легко одержувати. Вони, як правило, є відмінними хелатоутворювальними агентами, особливо за наявності функціональних груп $-OH$ або $-SH$ поблизу азометинового фрагмента, таким чином вони утворюють п'яти- або шестичленне кільце з іоном металу [1].

Детальні дослідження координаційної хімії азометинів забезпечують цілеспрямоване створення об'єктів, практично цікавих для отримання матеріалів з оптичними й магнітними властивостями, ефективних фотохромних систем, медичних засобів, біоміметичних моделей природних об'єктів, каталізаторів окиснення вуглеводневих систем, а також використовувати їх як металоплакуючі присадки до моторних масел [2–5].

Сполуки такого класу здатні як ініціювати процеси окиснення, так і інгібувати їх [6]. Після всебічного вивчення явища каталітичного обриву ланцюгів окиснення органічних речовин, а саме реакції окиснення рідких субстратів у присутності металокомплексів, ми провели кінетичні дослідження багаторазової (каталі-

тичної) участі металокомплексів в актах обриву ланцюгів окиснення. Доведено, що багаторазовий обрив ланцюгів окиснення відбувається в результаті одноелектронних перетворень, локалізованих на центральному атомі металу. При цьому інгібуюча ефективність залежить від багатьох чинників, таких як природа центрального атома, будова пероксильного радикалу, меншою мірою – від природи лігандного оточення. Крім того, на константу швидкості обриву ланцюгів окиснення органічних сполук із пероксильними радикалами k_{ROO^\bullet} впливає будова замісників у координуваних лігандах, здатність центрального атома комплексу до окисно-відновних перетворень, стереохімія координаційного вузла [7].

У цій статті наведено результати кінетичних досліджень реакції ініційованого окиснення бензилового спирту (БС) за наявності біс(саліцилальдимінатів) міді з різною будовою імінної компоненти.

Матеріали і методи досліджень

Досліджували ОШ, одержані шляхом взаємодії відповідного аміну із саліциловим альдегідом у киплячому етанолі впродовж 2 год. Співвідношення амін : альдегід становило 1 : 1. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури. Відокремлений ліганд тричі промивали етанолом і висушували. Після перекристалізації із суміші етанолу й метанолу одримували жовті кристали:

N-(саліциліден)-2-фурил-2-морфолілетиламін (**I**) – вихід 94,45 %, $T_{пл}$ 72–73 °С; елементний аналіз – ($C_{17}H_{20}O_3N_2$); обчислено N 9,32; знайдено N 9,44;

N-(саліциліден)-4-октилоксанілін (**II**) – вихід 95 %, $T_{пл}$ 68–70 °С; елементний аналіз – ($C_{21}H_{27}NO_2$); обчислено N 4,15; знайдено N 4,20;

N-(4-гідроксисаліциліден)-4-октилоксанілін (**III**) –

вихід 97,34 %, $T_{пл}$ 113 °C; елементний аналіз – ($C_{21}H_{27}O_3N$); обчислено N 4,0; знайдено N 4,33.

Комплекси Cu(II) синтезовано за загальною методикою [8]. До розчину відповідного ліганду (ОШ) у мінімальній кількості етанолу добавляли розчин гідроксиду натрію в етанолі. Під час постійного перемішування до цієї суміші додавали розчин солі металу (хлориду або ацетату) й кип'ятили протягом 3 год. Мольне співвідношення ОШ : гідроксид натрію : сіль металу становило 2 : 2 : 1. Осад відфільтровували, промивали водою, етанолом і висушували. Після перекристалізації з етанолу отримували забарвлені кристали:

bis[N-(саліциліден-2-фурил-2-морфолілетил)] альдимінат міді (**Ia**) – вихід 94,45 %, $T_{пл}$ 194 °C; елементний аналіз – ($C_{34}H_{28}N_4O_6Cu$); обчислено N 8,46, Cu 10,02; знайдено N 8,50, Cu 10,07;

bis[N-(саліциліден-4-октилоксифеніл)]альдимінат міді (**IIa**) – вихід 87,00 %, $T_{пл}$ 108–112 °C; елементний аналіз – ($C_{42}H_{52}N_2O_4Cu$); обчислено N 4,62, Cu 8,92; знайдено N 4,67, Cu 9,28.

Склад і будову отриманих продуктів підтверджено даними елементного аналізу ІЧ-, УФ-спектроскопії та рентгеноструктурним аналізом.

ІЧ-спектри синтезованих сполук знімали на ІЧ-Фур'є спектрометрі VERTEX 70 (Bruker) у таблетках з KBr. UV-Vis-спектри отримували на спектрофотометрі SPECORD M40 (розчинник – толуол та ацетон).

Монокристали **IIa** одержували повільним випаровуванням розчину етилового спирту. Кристали розміщували на голки дифрактометра Bruker SMART APEX II CCD, витримували за 120 К протягом знімання даних. Структури розшифровані olex2.solve [9, 10] із використанням алгоритму Charge Flipping і пакета програм ShelXIMP-2012 [11] з наступною мінімізацією методом найменших квадратів.

Інгібуєючи активність комплексів міді з ОШ досліджували на прикладі ініційованого окиснення БС за 323 К й постійної швидкості генерування вільних радикалів ($W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)), у кінетичній області протікання реакції.

Кінетику поглинання кисню при окисненні БС у присутності синтезованих *bis*(саліцилальдимінатів)міді досліджували волюмометричним методом на газометричній установці. За відсутності інгібітора швидкість поглинання кисню становила $W_0 = 3,5 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с). Константу швидкості ініціювання ($k_i = 1,63 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, 323 К) розраховували за даними [12].

Бензиловий спирт марки ч.д.а. висушували над K_2CO_3 й переганяли у середовищі аргону. Дистилят пропускали крізь хроматографічну колонку з активованим вугіллям та оксидом алюмінію і переганяли за пониженого тиску. Ініціатором вільних радикалів слугував 2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрил (АІБН) марки ч (фірма "Merck", Німеччина), очищений перекристалізацією з етанолу і висушений у вакуумі за кімнатної температури.

Результати досліджень та їх обговорення

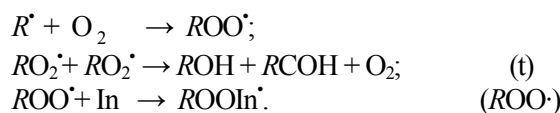
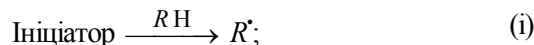
За даними ІЧ-спектрів **I** та **Ia**, при хелатуванні спостерігається низькочастотний зсув смуги поглинання азометинового фрагмента з 1636 до 1619 cm^{-1} і високо-частотний з 1276 до 1290 cm^{-1} , характерний для валентних коливань феноксигрупи ν Ph-O у хелатному кільці. Відсутня смуга поглинання OH-групи при утворенні комплексу, з'являються піки при 463,46 і 577,39 cm^{-1} , характерні для зв'язків Me-N і Me-O відповідно у хелатному кільці.

УФ-спектри засвідчують, що пік при 318 нм, що відповідає π - π^* -переходу, характерний для азометинової групи, зсувається у довгохвильову область ($\lambda = 364$ нм), що також підтверджує утворення хелатного кільця.

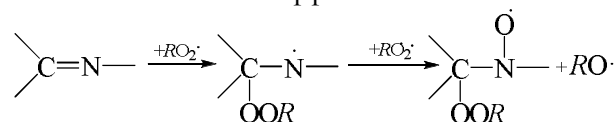
Аналогічні дані отримано й для інших сполук **II**, **IIa**, **III**, що засвідчує відповідність синтезованих сполук структурним формулам (рис.1).

Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, кристал комплексу міді **IIa** містить дві незалежні молекули (рис. 2): одна в загальному положенні (центральный атом Cu2) і одна з атомом Cu1, яка лежить на центрі симетрії ($Z'=1,5$). Обидва атоми міді мають плоску прямокутну координацію, але для атома Cu2 координований поліедр помітно деформований, з кутами між площинами N1A-Cu2-O1A і N1B-Cu2-O1B 29,03(16)° та кутами N1A-Cu2-N1B (161,17°) і O1A-Cu-O1B (157,57°), відмінними від 180°. Проте довжини зв'язків і кути в координованому поліедри Cu подібні. Координований фрагмент (зв'язок C7=N1 – фенольне кільце з O1) є площиною в усіх лігандах (середнє квадратичне відхилення від площини < 5 пм) з відхиленням атома Cu1 від площини ліганду 36,5(4), Cu2 62,2(3) і 28,8(4) пм. Бензолне кільце C8-C13 не спряжене зі зв'язком N1=C7 з відповідним торсійним кутом C7-N1-C8-C13 46–60°.

У процесі інгібування основами Шиффа ланцюгового окиснення органічних сполук головними є реакції [13]:



У праці [13] описано механізм інгібування окиснення олів основами Шиффа.



Вони є ефективними антиоксидантами для масел. При їх додаванні зменшуються кислотне число, кількість осаду після окиснення та зростає індукційний період окиснення оливи [14]. ОШ – інгібітори одноразової (стехіометричної) дії, нездатні каталітично обривати ланцюги окиснення органічних речовин.

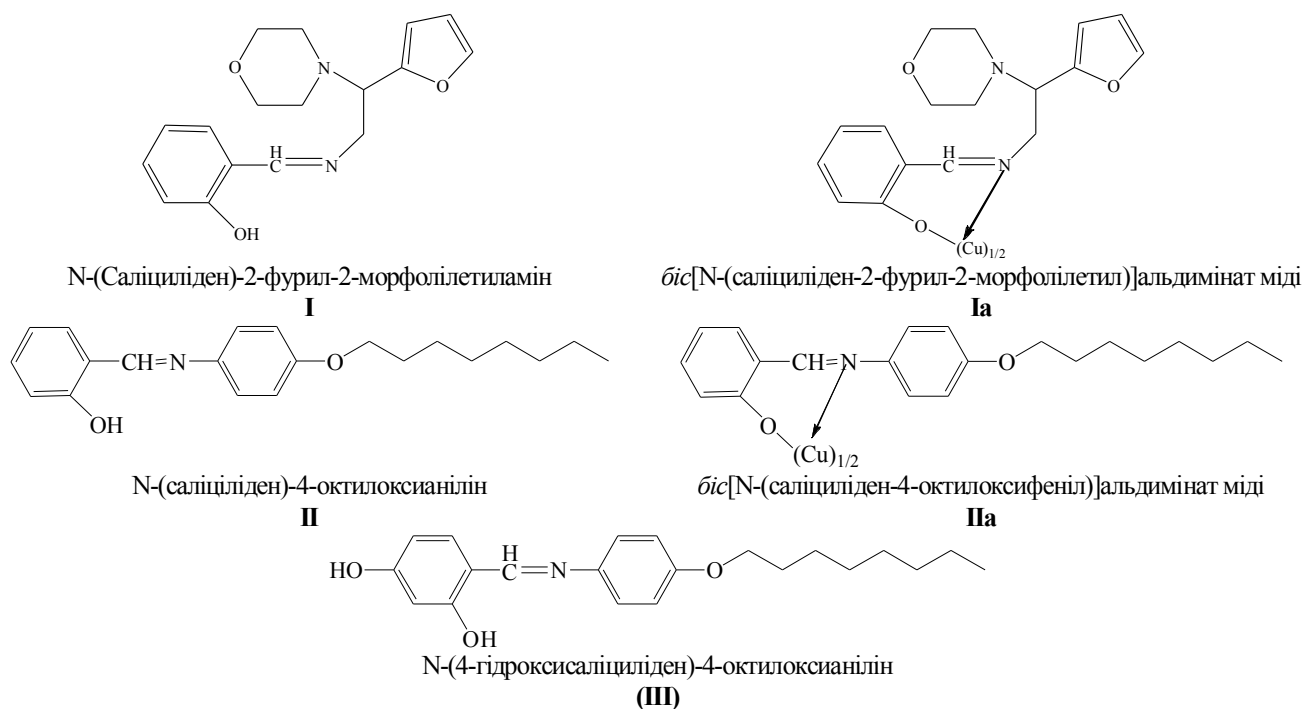


Рис. 1. Структури синтезованих основ Шиффа та їх комплексів з міддю

Доведено, що ОШ **III** є ефективним інгібітором окиснення БС. За своєю інгібувальною здатністю сполука **III** близька до відомого промислового інгібітора іонулу (таблиця). Обрив ланцюгів відбувається стехіометрично, тобто на одній молекулі ОШ обривається два радикали, так як і в Іонулу.

На відмінну від ОШ, *bis*(саліцилальдимінати) металів каталітично гальмують радикально-ланцюгові реакції окиснення БС. Згідно з даними експериментальних

досліджень, при інгібуванні відповідними металокомплексами швидкість окиснення БС не залежить від парціального тиску кисню в інтервалі 0,02–0,1 МПа (рис. 3, крива 4), тобто ланцюги обриваються в результаті реакції інгібітора тільки з пероксильними радикалами $C_6H_5CH(OO^{\cdot})OH$.

Експериментально визначену інгібувальну активність $f_{k_{ROO}}$ можна обчислити за залежністю ступеня гальмувальної дії інгібітора $(W_0/W - W/W_0)$ від його початкової концентрації:

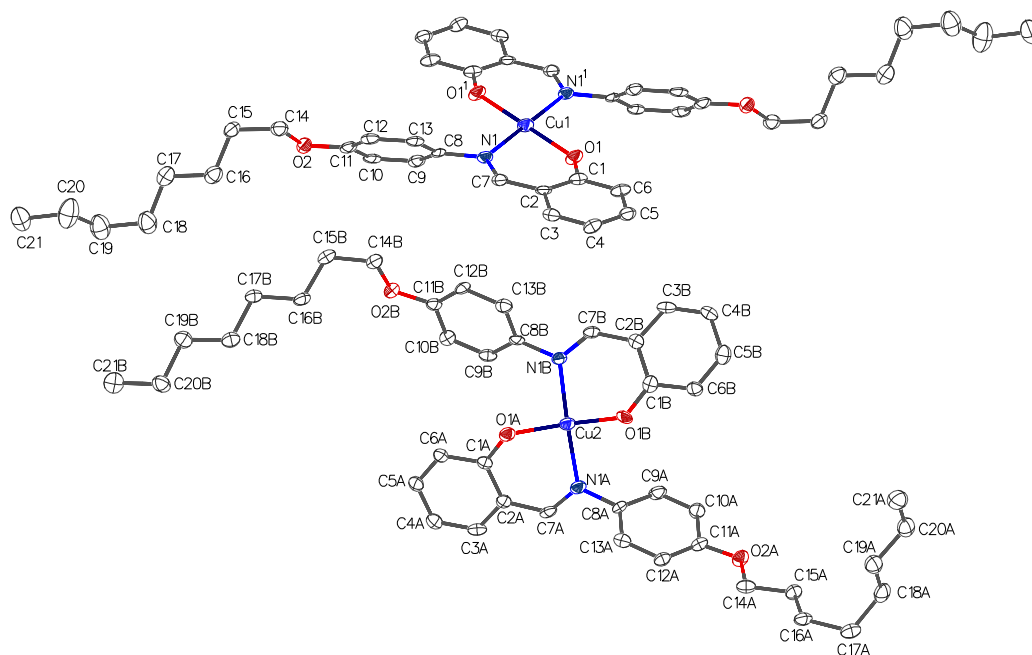


Рис. 2. Структура сполуки **IIa** в кристалі. Пронумеровано лише симетрично незалежні атоми та ті, що пов'язані з атомом міді. Верхній індекс 1 показує режим симетрії [1-X, Y, 1-Z]. Атоми представлено у вигляді анізотропічних зміщених еліпсоїдів ($p = 50\%$), атоми водню не показано

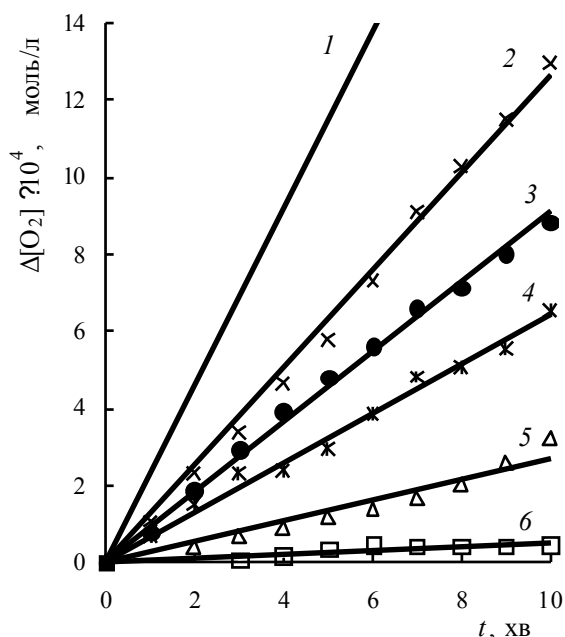


Рис. 3. Кінетика поглинання кисню бензиловим спиртом за 323 К і швидкості окиснення $2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) в присутності комплексу **Ia**, моль/л: 1 – 0; 2 – $0,24 \cdot 10^{-6}$; 3 – $0,48 \cdot 10^{-6}$; 4 – $0,73 \cdot 10^{-6}$; 5 – $1,21 \cdot 10^{-6}$; 6 – $6,04 \cdot 10^{-6}$ при $P_{O_2} = 0,02-0,1$ МПа

$$\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} = \frac{fk_{ROO\cdot} [InH]_0}{\sqrt{W_i k_t}}$$

де W , W_0 – експериментально обчислені швидкості окиснення БС відповідно у присутності та у відсутності інгібітора за методикою [15]; W_i – швидкість генерування вільних радикалів при термічному розпаді АІБН; k_t – константа швидкості обриву ланцюгів окиснення БС при взаємодії двох пероксильних радикалів (рівняння t) [5, 16].

Із даними залежності параметра $F \left(\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} \right)$ від

початкової концентрації **Ia** (рис. 4, б) за відомих значень швидкості ініціювання W_i і константи k_t обчислимо величину інгібувальної активності $fk_{ROO\cdot}$ (таблиця). Аналогічно визначимо значення інгібувальної активності і для металокомплексу **IIa**.

Ефективні константи інгібування окиснення бензилового спирту *bis*(саліцилальдімінатами) міді

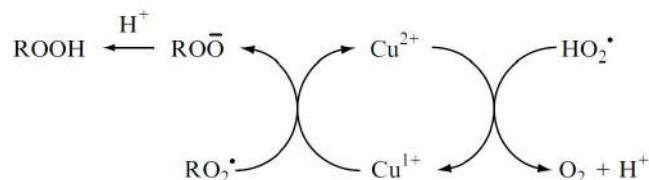
Інгібітор		$fk_{ROO\cdot}, 10^5$, л/(моль·с)
N-(4-гідроксисаліциліден)-4-октилоксанілін	III	0,07
<i>Bis</i> [N-саліциліден-2-фурил-2-морфолілетил]альдімінат міді	Ia	24,7
<i>Bis</i> [N-саліциліден-4-октилоксифеніл] альдімінат міді	IIa	9,8
2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол (іонол)		0,26

Експериментально доведено, що за інгібувальною активністю **Ia** на два порядки, а **IIa** – на один порядок перевершує відомий промисловий акцептор пероксильних радикалів 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол – іонол (таблиця).

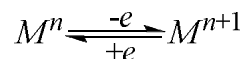
В присутності металокомплексів **Ia** або **IIa** спостережуваний брутто-стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення БС $f = \tau W_i / [(Ia)] \gg 350$. Це означає, що комплекси міді з ОШ (як ліганди) є ефективними антиоксидантами каталітичної дії обриву ланцюгів окиснення БС.

У разі додавання комплексу перехідного металу до окиснювального субстрату на тривалий час уповільнюється ініційоване окиснення внаслідок повторного обриву ланцюгів окиснення. Це явище вперше було виявлене при вивченні окиснення циклогексанолу в присутності солі міді [17].

У низці публікацій наведено дані щодо обриву ланцюгів окиснення органічних речовин комплексами міді. Наприклад, мідні комплекси *bis*(саліцилальдімінатів) гальмують ініційоване окиснення циклогексиламіну [18], *n*-октанолу, α -фенілстиролу, *n*-бутилметакрилату, фенілацетилену, тетрагідронафталіну, циклогекса-1,4-дієну [15]. Іони міді й марганцю також гальмують ініційоване окиснення 1,2-циклогексادیєну [19], аліфатичних амінів [20], 1,2-дизаміщених етерів [21]. Автори наведених статей пояснюють це наявністю подвійного окисно-відновного потенціалу пероксильних радикалів і здатністю іонів та комплексів перехідних металів приймати й віддавати електрон. Обрив ланцюгів окиснення органічних речовин перехідними металами (на прикладі іонів міді) [22] відбувається за схемою:



У нашому випадку при окисненні спирту (БС) утворюються α -оксипероксильні радикали. Особливість пероксильних радикалів полягає в тому, що вони мають як окиснювальні, так і відновлювальні властивості. Центральний атом міді (перехідний метал) також здатний до одноелектронних перетворень:



Отже за каталіз обриву ланцюгів окиснення відповідальні одноелектронні перетворення як носіїв ланцюгів окиснення, так і валентні форми металокомплексів. При цьому лігандне оточення комплексу металу не зазнає змін [15], а α -оксипероксильний радикал віднов-

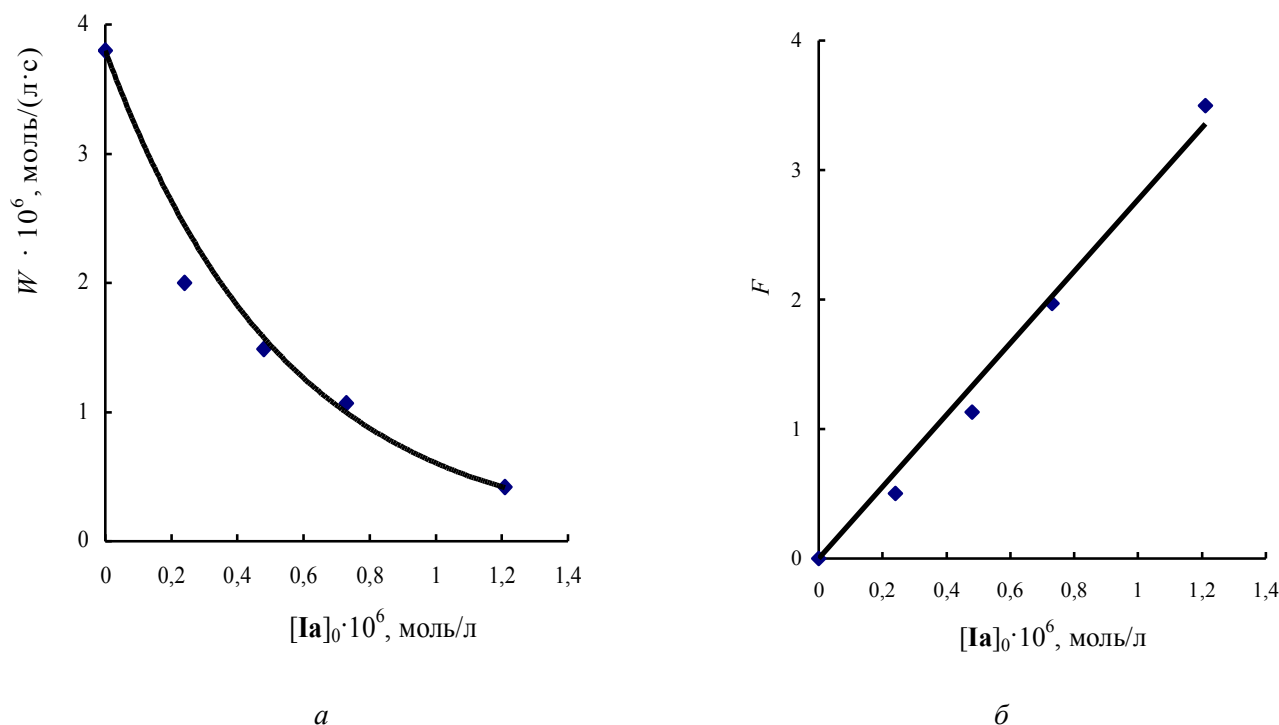
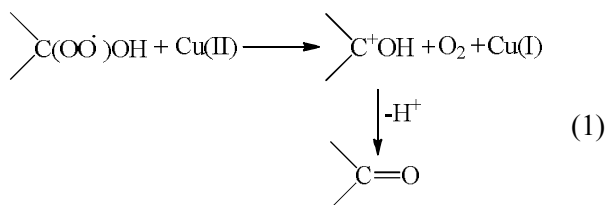


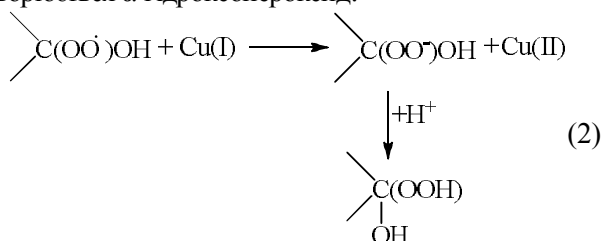
Рис. 4. Залежність швидкості окиснення бензилового спирту (W) від початкових концентрацій *bis*[N-(саліциліден-2-фурил-2-морфолілетил)альдимінату міді за швидкості ініціювання вільних радикалів $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) і 323 К (а); залежність параметра $F (W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1})$ від початкових концентрацій металокомплексу (б)

лює окиснену форму металокомплексу відповідно до реакції:



Перебігу цієї реакції сприяє наявність у α -положенні відносно пероксигрупи гідроксигрупи, яка стабілізує проміжний карбокатион. Основним молекулярним продуктом інгібованого окиснення БС є бензальдегід (метод газоріднинної хроматографії). Характерно, що бензойної кислоти та інших кисневмісних сполук – продуктів подальшого окиснення бензальдегіду – не виявлено.

Другим етапом є прояв α -оксипероксильним радикалом окиснювальних властивостей, у результаті чого окиснюється одновалентна форма металокомплексу й утворюється α -гідроксипероксид:



У результаті чергування реакцій (1) і (2) ланцюги обриваються багаторазово без витрачання металоком-

плексу. Реакції (1) і (2) обговорено у [23].

Вплив структурної будови металокомплексів на ефективність обриву ланцюгів окиснення органічних речовин киснем проаналізовано у [24]. Ефективність металокомплексу **Ia** можна пояснити менш сприятливою стереохімією координаційного вузла металокомплексу **IIa**. Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу, кут повороту між спряженими ланками металоциклів становить 30° . До цього додається виведення бензольного кільця зі спряження (торсійний кут $\sim 50^\circ$) з лігандом, що, у свою чергу, виключає вплив електродонорного замісника.

Отже, меншу ефективність обриву ланцюгів окиснення у присутності металокомплексу **IIa** можна пояснити просторово більш ускладненою стереохімічною будовою координаційного вузла.

Висновки

Синтезовано ОШ та їхні комплекси з міддю, які відрізняються за будовою імінної складової. Досліджено інгібуючу активність *bis*[N-саліциліден-2-фурил-2-морфолілетил]альдимінату міді та *bis*[N-саліциліден-4-октилоксибеніл]альдимінату міді в реакції ініційованого окиснення БС. Зазначені комплекси мають каталітичний характер обриву ланцюгів окиснення й за інгібуючою активністю відповідно на два (**Ia**) та на один (**IIa**) порядки перевершують промисловий інгібітор іонол.

Отримані результати вказують на можливість використання цих сполук як антиоксидантів при окисненні органічних речовин.

1. Price C., Elsegood M.R.J., Clegg W., Houlton A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2285.
2. Fernández G.J.M., Acevedo-Arauz E., Cetina-Rosado R. et al. *Transition Met. Chem.*, 1999, 24, 18–24.
3. Zhao G., Hu X., Zhang P., *Synthesis, Asian J. Chem.*, 2008, 20 (4), 2774–2780.
4. Jin X., Jin Y., Zou Z. et al., *J. Coord. Chem.*, 2011, 64 (9), 1533–1543.
5. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др., *Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы*, Киев, Наук. думка, 2002.
6. Gupta K.C., Sutar A.K., *Coordination Chem. Rev.*, 2008, 252, 1420–1450.
7. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Координац. химия*, 1983, 9, 1155–1181.
8. Божко О.О., Полункін Є.В., Пилявський В.С., Жила Р.С., Пільо С.Г., Кондратюк К.М., *Пат. 105868* Україна, Опубл. 25.06.2014.
9. Allen F., *Acta Crystallogr. Sect. B*, 2002, 58, 380–388.
10. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, 42, 339–341.
11. Sheldrick G., *Acta Crystallogr. Sect. A*, 2008, 64, 112–122.
12. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
13. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Ленинград, Химия, 1985.
14. Пахомова Л.Ф., Бабель В.Г., Бебих Г.Ф., Проскряков В.А., *Журн. прикл. химии*, 1976, 8, 1841–1847.
15. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
16. Денисов Е.Т., *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*, Москва, Наука, 1971.
17. Александров А.Л., Денисов Е.Т., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1969, 652–657.
18. Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Беренблом А.С., Моисеев И.И., *Там же*, 1979, 293–296.
19. Варданян Р.Л., Денисов Е.Т., *Там же*, 1971, 2818–2820.
20. Александров А.Л. *Дис. ... д-ра хим. наук.*, Черноголовка, 1987.
21. Плисс Е.М., *Дис. ... д-ра хим. наук.*, Черноголовка, 1990.
22. Denisov E.T., Afanas'ev I.B., *Oxidation and anti-oxidants in organic chemistry and biology*, London, Taylor & Francis, 2005.
23. Ковтун Г.А., Александров А.Л., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1973, 11, 2611–2613.
24. Ковтун Г.А., Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Лысенко Д.Л., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1994, 11, 2611–2613.

Надійшла до редакції 24.06.2015 р.

Кинетические закономерности обрыва цепей окисления бензилового спирта бис(салицилальдиминатами) меди

Е.А. Божко¹, Р.С. Жила², Е.В. Шелудько¹, Е.В. Полункин¹

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Украина, 02260 Киев, Харьковское шоссе, 50; e-mail: yelena_bozhko@ukr.net;

²Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, Украина, 03041 Киев, ул. Героев Оборона, 17

Описан синтез оснований Шиффа и их комплексов с медью. Изучены особенности ингибирующей активности бис[N-(салицилиден-2-фурил-2-морфолилэтил)] альдимината меди и бис[N-(салицилиден-4-октилксифенил)] альдимината меди в реакции инициированного окисления бензилового спирта (323 К, инициатор – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил). Выявлено, что предложенные бис(салицилальдиминаты) меди многократно (каталитически) участвуют в актах обрыва цепей окисления бензилового спирта. Обрыв цепей происходит по реакции ингибитора только с пероксильными радикалами $C_6H_5CH(OO^{\bullet})OH$. По ингибирующей активности ($f_{k_{ROO^{\bullet}}}$) комплексы на два порядка превосходят промышленный ингибитор ионол.

Kinetic regularities of the chain termination of benzyl alcohol oxidation by salen-type copper(II) complexes

Ye.O. Bozhko¹, R.S. Zhyla², Ye.V. Sheludko¹, Ye.V. Polunkin¹

¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, Ukraine, 02260, Kyiv, Kharkivske shosse, 50;

e-mail: yelena_bozhko@ukr.net;

²National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Ukraine, 03041, Kyiv, Geroyev Oborony Str., 17

The synthesis of Schiff bases and their complexes with copper is described. The features of inhibitory activity of bis[N-salicylidene-2-furyl-2-morpholylethyl] aldiminate copper (II) and bis[N-salicylidene-4-octyloxyphenyl] aldiminate copper (II) in the initiated oxidation reaction of benzyl alcohol (323 K, initiating agent – 2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile) were studied. It was found that the proposed salen-type copper (II) complexes repeatedly participate (catalytically) in the acts of chain termination of benzyl alcohol oxidation. The chain termination occurs only by the reaction of inhibitor with peroxy radicals $C_6H_5CH(OO^{\bullet})OH$. In terms of inhibition efficiency ($f_{k_{ROO^{\bullet}}}$) the complexes exceed the industrial inhibitor Ionol two-fold.

Plasma bromination as pre-treatment of carbon fiber for acid-base catalyst preparation

L.M. Grishchenko¹, T.M. Bezugla¹, V.V. Trachevskiy², A.V. Vakaliuk¹,
O.A. Byeda¹, V.Ye. Diyuk¹

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,

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

²National Aviation University,

1, Kosmonavt Komarov ave., Kyiv 03680, Ukraine, Tel.: (044) 406-74-04

The samples of carbon fibers were brominated in low-temperature gas discharge and their physico-chemical properties were studied. It was shown that the concentration of graft bromine depended on processing time and reached 0.9 mmol/g at 20 min of treatment. Thermal desorption properties of synthesized samples were studied. It was shown that temperature range of bromine desorption from the surface of the samples was more narrow as compared to the samples obtained by liquid phase bromination, indicating that the reaction of bromination involved energetically more homogeneous surface centers. Oxidation of the fiber surface during bromination in the gas discharge was much lower compared to the modification in the liquid phase. It was shown that the synthesized materials can be used as precursors for preparing of fibers with acid SO₃H-groups in the surface layer. SO₃H-containing carbon fibers showed catalytic activity in the reaction of isopropanol dehydration. They were characterized by higher stability under reaction conditions in comparison with the samples obtained from precursors that had been brominated by liquid phase method.

1. Introduction

Acid-base catalysts are widely used in commercially important processes of chemical and petrochemical synthesis such as esterification, hydrolysis, dehydration, alkylation, isomerisation [1, 2]. Nowadays a promising trend in heterogeneous catalysis is chemical modification of carbon sorbents to manufacture the low-temperature acid-base catalytic systems. High concentration of active acidic centers can be achieved by impregnation of carbon materials with strong acids but such systems are inconvenient to use in liquid-phase reactions especially at high temperature [3, 4]. Grafting of acidic functional groups is preferable but this is rather difficult due to chemical inactivity of carbon surface. Plasma bromination of carbon materials is known to be a way to produce chemically reactive anchoring groups onto surface for covalent grafting of organic molecules [5]. Covalent bonded bromine is a reactive leaving group in nucleophilic substitution reaction and well suited for grafting of organic molecules with –NH₂, –OH or –SH groups.

Carbon fiber (CF) sorbents are microporous materials with high thermal and mechanical stability. Their structural features and physico-chemical properties made them promising materials for producing of catalysts and catalyst carriers with needed adsorption characteristics [6, 7]. Chemical specificity of CF surface layer can be improved by grafting of different functional groups. Pre-halogenation of carbon fibers and treatment of the active precursors with sub-

stances containing required functional groups were performed to prepare heterogeneous catalysts with graft acidic functional groups that are active catalytic centers [5, 8].

As it was previously found, bromination of carbon fibers in a liquid phase (liquid bromine or aqueous solution of Br₂-KBr) was accompanied with significant oxidation of surface layer [9, 10]. In this work we used plasma bromine treatment to obtain bromine-containing CF samples.

2. Experimental

Commercial Polyacrylonitrile-based carbon fibers (CFs) with S_{BET}=900 m²/g were brominated in a low-temperature gas discharge. Surface bromine was substituted by SO₃H-functional groups and obtained catalysts were tested in a model reaction of isopropanol dehydration. Physico-chemical properties of the synthesized materials were studied by chemical analysis (CA) [11], thermogravimetric analysis (TGA), and temperature-programmed desorption mass spectrometry (TPD-MS).

Bromination of CF samples: CFs (2 g) were treated with bromine in electrodeless high-frequency plasma discharge at a frequency of 27,12 MHz and under a pressure of 10,1 mm Hg. Time of treatment was 5, 10, 15 or 20 min. Before modifying the samples were dried at 120 °C for 1 h and evacuated. Bromine was purified by distillation over concentrated sulfuric acid.

Substitution of surface bromine by S-containing functional groups: Brominated CFs (1 g) were immersed in 5 ml of an aqueous solution of 25% NaSCH₂COONa or

20% Na₂S in an autoclave and heated for 12 h at 90 °C. Then the samples were boiled in 25% HCl for 2 h, washed with distilled water and treated with 30% H₂O₂ for 3 h. All samples were washed and dried in air at 120 °C.

3. Results and discussion

According to the CA data the concentration of bromine in a surface layer depends on treatment time and reaches 0,9 mmol/g when samples are brominated for 20 min under mentioned conditions. Analysis of the TPD-MS data shows that decomposition of bromine-containing samples occurs with HBr evolution in the temperature range 180–430 °C. This interval is essentially more narrow (per 80–150 °C) compared with similar data for samples brominated in a liquid phase [10]. This indicates that bromination runs with involving more energetically homogeneous surface sites. The signals corresponding to carbon monoxide and carbon dioxide are characterized by low intensity and observed at temperatures close to HBr desorption and also above 600 °C, indicating the decrease of the surface oxidation impact into bromination process compared to bromination in the liquid phase.

The TGA data demonstrate weight loss at 180–350 °C and at higher temperatures. A low temperature range corresponds to bromine desorption but its amount is only 40–60 % of the total bromine in the samples. The concentration of bromine which evolves in a high temperature range can not be determined using the TGA data because simultaneous desorption of carbon oxides from the CF surface occurs.

These TGA data confirm the covalent binding of bromine and indicate rather high thermal stability of the samples obtained. Nevertheless, some graft bromine that desorbs in the range 180–350 °C can be substituted with other types of functional groups. Thus, the treatment of the brominated active carbons with S-containing substances (H₂S, NaSCH₂COONa, etc.) followed by hydrolysis and oxidation provides obtaining samples with SO₃H-groups in the surface layer [12]. Accordingly to the TPD-MS data, desorption of SO₃H-groups from the surface occurs as SO₂ (m/z 64) at 60–550 °C. There are signals (m/z 48) that correspond to SO desorption. They are essentially less intensive than SO₂ ones. Thermodesorption curves of SO evolution are synchronous to SO₂ indicating SO₂ dissociation in mass-spectrometer but not decomposition of some S-containing surface groups. The temperature interval of SO₂ desorption is rather wide. After mathematical treatment by Gauss function it can be divided into two parts with maxima at 230 and 330 °C. This may be due to existence of SO₃H-groups in macro/mesopores and micropores and thus different rate of desorption [12].

According to the TGA data, there are significant effect of weight loss at 150–340 °C for carbon fibers treated with S-containing reagents. Chemical analysis demonstrates the absence of bromine in these samples (or it is present in trace amounts) so this effect is proved to be a result of desorption of S-containing surface groups (according to TPD-MS).

The concentration of SO₃H-groups was calculated from the weight loss data at 150–340 °C considering CO₂ that also evolves in this temperature range. Brominated samples are revealed to be more efficient precursors than the original CFs for preparation of SO₃H-containing materials. Their weight loss in the temperature range 150–340 °C is essentially greater in comparison with non-brominated samples. The greatest concentration of graft SO₃H-groups (0.7 mmol/g) was registered for the pre-brominated CFs (20 min) that were treated with NaSCH₂COONa.

Investigation of the catalytic activity of SO₃H-containing CFs in isopropanol dehydration shows that complete conversion of isopropanol to propylene occurs at 210–260 °C. Samples obtained by using NaSCH₂COONa as S-containing reagent are more active in comparison with Na₂S. Pre-halogenation of CFs provides the lowest temperatures of dehydration; the complete conversion occurs at 210 °C. The catalytic activities of CF samples that were brominated in a gas discharge and in a liquid phase (liquid bromine or aqueous solution of Br₂·KBr) are almost similar but the catalytic activities of the first ones does not decrease with heating up to 260 °C (CFs treated with NaSCH₂COONa) and 300 °C (CFs treated with Na₂S).

When the catalysts were heated above the temperature of complete conversion of isopropanol to propylene (t_{100%}) the activity of samples obtained from plasma brominated CFs did not change being the same at temperatures that exceed t_{100%} per 40–50 °C. The activity of catalysts obtained without pre-bromination abruptly decreased at temperatures above t_{100%}. Thus, the SO₃H-containing samples that were treated with bromine in a low-temperature gas discharge are high stable under reaction conditions in comparison with non-brominated ones, so there is a possibility of using them for a longer time.

4. Conclusions

Bromination in low-temperature gas discharge is a promising technique for preparation of bromine-containing CF precursors which can be converted into materials with other surface chemical properties. Concentration of graft bromine depends on the time of treatment and reaches 0,9 mmol/g after 20 min of bromination. Surface bromine can be easily substituted by another functional groups. SO₃H-containing CF samples are active catalysts in isopropanol dehydration. They are more stable in comparison with ones prepared by brominating in a liquid phase.

1. Лебедев М.Н., *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*, Москва, Химия, 1982.
2. Крилов О.В., *Гетерогенный катализ*, ИКЦ: Академкнига, 2004.
3. Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A., *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43** (22), 2955–2958.

4. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A., Hara M., *Nature*, 2005, **438** (10), 178.
5. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hanelt S., Mach R., Mix R., Zeinalov E.B., Meyer-Plath A., *Carbon*, 2010, **48** (13), 3884–3894.
6. Zverev M.P., *Fibre Chemistry*, 2002, **34** (6), 456–465.
7. 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.
8. Wettmarshausen S., Kühn G., Hidde G., Mittmann H.U., Friedrich J.F., *Plasma Processes and Polymers*, 2007, **4** (9), 832–839.
9. Diyuk V.E., Grishchenko L.M., Zaderko A.N., Bezugla T.M., Yatsimirsky V.K. *Ukrainian chemical journal*, 2011, **77** (1), 34–39.
10. Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Muzychuk B.O., Vakaliuk A.V., Zaderko O.M., Mischanchuk B.G. *Ukrainian chemical journal*, 2013, **79** (5), 32–36.
11. ISO 1841-1:1996.
12. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V., *Catalysis-Communications*, 2012, **27**, 33–37.

Received to the editors 22.12.2014

Плазмохимическое бромирование углеродного волокна как метод получения кислотно-основных катализаторов

Л.Н. Грищенко¹, Т.Н. Безуглая¹, В.В. Трачевский², А.В. Вакалиук¹,
А.А. Беда¹, В.Е. Диук¹

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

²Национальный авиационный университет,
Украина, 03680 Киев, пр-т Космонавта Комарова, 1; тел: (044) 406-74-04

Получены образцы и исследованы физико-химические свойства бромированного в низкотемпературном газовом разряде углеродного волокна. Показано, что концентрация привитого брома зависит от времени обработки и достигает 0,9 ммоль/г при бромировании в течение 20 мин. Исследованы термодесорбционные свойства синтезированных образцов. Показано, что температурный интервал десорбции брома с поверхности образцов является более узким по сравнению с образцами, полученными обычным жидкофазным бромированием, что свидетельствует о прохождении реакции с участием энергетически более однородных центров поверхности. Установлено, что окисление поверхности при бромировании в газовом разряде значительно меньше, чем при модифицировании в жидкой фазе. Показано, что синтезированные материалы могут быть использованы как прекурсоры для получения волокон, содержащих на поверхности кислотные SO₃H-группы. Образцы с SO₃H-группами проявляют каталитическую активность в реакции дегидратации изопропанола и характеризуются более высокой стабильностью в условиях данной реакции по сравнению с образцами, полученными на основе прекурсоров, бромированных жидкофазным методом.

Плазмохімічне бромовання вуглецевого волокна як метод отримання кислотно-основних каталізаторів

*Л.М. Грищенко¹, Т.М. Безугла¹, В.В. Трачевський², А.В. Вакалюк¹,
О.А. Бєда¹, В.Є. Діюк¹*

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

²Національний авіаційний університет,
Україна, 03680 Київ, пр-т Космонавта Комарова; 1; тел: (044) 406-74-04

Отримано зразки та досліджено фізико-хімічні властивості бромованого в низькотемпературному газовому розряді вуглецевого волокна. Показано, що концентрація прищепленого броду залежить від часу обробки та досягає 0,9 ммоль/г при бромованні протягом 20 хв. Досліджено термодесорбційні властивості синтезованих зразків. Показано, що температурний інтервал десорбції броду з поверхні зразків є значно вужчим, порівняно із зразками, отриманими звичайним рідкофазним бромованням, що свідчить про перебіг реакції бромовання за участю більш енергетично однорідних центрів поверхні. Встановлено, що окиснення поверхні при бромованні в газовому розряді є значно меншим, порівняно з модифікуванням у рідкій фазі. Показано, що синтезовані матеріали можуть бути використані як прекурсори для отримання волокон, що містять на поверхні кислотні SO₃H-групи. Зразки з SO₃H-групами проявляють каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропанолу та характеризуються вищою стабільністю в умовах перебігу даної реакції порівняно із зразками, отриманими на основі прекурсорів, бромованих рідкофазним методом.

Functionalization of carbon fibres with Br- and S-containing groups

L.M. Grishchenko¹, T.M. Bezugla¹, A.V. Vakaliuk¹, V.Z. Radkevich²,
O.A. Byeda¹, V.E. Diyuk¹

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine, Tel.: (044) 239-34-38;
²Institute of Physical Organic Chemistry, NAS of Belarus,
13, Surganov Str., Minsk, 220072, Belarus, Tel.: (375 17) 284-16-32

Bromination of Busofit carbon fiber with liquid bromine was carried out and chemical and thermal desorption properties of the samples obtained were studied. It was established that bromination resulted in grafting 1 mmol/g of bromine onto the superficial layer of the fiber. It was demonstrated that thermal desorption of bromine was observed as hydrogen bromide in the temperature range 150–650 °C with maxima at 390 °C and 470 °C. Treatment of the brominated samples with sulfur-containing compounds under heating led to grafting S-containing groups onto the superficial layer. The pre-bromination conditioned higher concentration of sulfo groups on the surface of Busofit as compared to the non-brominated samples. Oxidation of S-containing groups enabled obtaining fiber samples with concentration of sulfo groups up to 0.5 mmol/g. Desorption of sulfo groups from the fiber surface occurred in the temperature range 170–450 °C with maximum at 250±10 °C. The materials synthesized exhibit sufficient thermal stability for use in acid-base catalysis.

Introduction

Carbon fibers (CFs) are known to have a very large surface area and a high thermal and mechanical stability. They can be used not only in adsorption processes, but also in catalysis as carriers and heterogeneous catalysts [1, 2]. Their properties can be varied considerably by means of functionalization of CFs surface with functional groups of different chemical nature [3, 4]. Unlike other methods of synthetic chemistry, bromination is a convenient procedure for further nucleophilic substitution of bromine for organic functional groups.

This paper is focused on the bromination of carbon fibers and explores the possibility to use Br-containing precursors for the synthesis of S-containing fibers.

Experimental

Commercial Busofit carbon fibers with BET specific surface area 1380 m²/g and total pore volume 0.63 cm³/g were used as initial material. The source material for Busofit CFs manufacturing is viscose.

Bromination with liquid bromine was carried out as follows: a sample of fibers (5 g) was treated with 10 ml of liquid Br₂ at room temperature for 1 h and then with 10 % solution of potassium oxalate (200 ml) until carbon dioxide evolution ceased. The sample was filtered and washed with distilled water until no Br⁻ ions were detected in the washing waters. The brominated sample was air-dried at 120 °C for 10 h. The sample was designated as CF/Br.

Substitution of bromine for a sulfo group: Samples of the initial and brominated CFs (1 g) were filled with a concentrated solution (5 ml) of sodium mercaptoacetate or sodium sulfide, and were allowed to remain at 120 °C for

15 h. CFs samples that has been treated with sodium mercaptoacetate were hydrolyzed by boiling with 15 % HCl for 2 h and were washed to remove the acid. All S-containing samples were oxidized by 30 % H₂O₂ for 3 h, washed with distilled water and air-dried at 120 °C for 10 h. The samples obtained by treatment with sodium mercaptoacetate were designated as CF/S1 and CF/Br/S1 and those treated with sodium sulfide were designated as CF/S2 and CF/Br/S2.

All CFs samples were studied by chemical analysis (CA) [5], thermogravimetric analysis (TGA) and temperature-programmed desorption mass spectrometry (TPD-MS).

Results and discussion

According to the CA data, the concentration of bromine in brominated CF/Br sample was 1 mmol/g. Analysis of the TPD-MS data revealed that desorption of bromine from the surface occurred as hydrogen bromide in the temperature range 150–650 °C, and two maxima – at 390 °C and 470 °C – were registered on the experimental curves. The fragments with m/z 80 and 82 (HBr) were observed in an equal amount that corresponded to the natural ratio of isotopes of bromine. Signals of the fragments with m/z 79 and 81 (Br) were 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 a result of decomposition of the Br-containing groups of the CFs surface.

As it was shown in [4], the treatment of brominated active carbon with S-containing compounds followed by oxidation with hydrogen peroxide enabled obtaining samples

with sulfo groups in the surface layer. Analysis of the TPD-MS data of carbon fibers CF/Br/S1 (CF/S1) and CF/Br/S2 (CF/S2) revealed that desorption of S-containing groups occurred as SO₂ (m/z 64) in the temperature range from 60 °C to 550 °C. That was due to the presence of sulfo groups in the surface layer. The signals m/z 48 that corresponded to SO desorption were also registered in TPD-MS spectra, but their intensity was much lower than that of SO₂. Thermo desorption curves of SO evolution were completely synchronous to SO₂ evolution, indicating the formation of SO as a result of SO₂ dissociation in the mass spectrometer, but not as a result of decomposition of other S-containing surface groups.

The sulfo group concentration was calculated by TGA method according to the weight loss in the temperature range 170–450 °C (usually, the interval of SO₂ desorption registered by TGA is 50–100 degrees narrower than that obtained by TPD-MS due to different experimental conditions). According to the data obtained, the concentrations of sulfo groups for pre-brominated samples CF/Br/S1 and CF/Br/S2 were 0.37–0.53 mmol/g, and for the samples synthesized by S2 method those concentrations were higher. For all S-containing carbon fibers desorption of SO₂ occurred with a maximum at 250 ± 10 °C. The temperature dependences of mass loss for non-brominated samples CF/S1 and CF/S2 were similar to those described above but concentrations of sulfo groups for those samples were less and equaled 0.30–0.33 mmol/g.

Thus, bromination of carbon fibers Busofit with liquid Br₂ enabled obtaining active bromine-containing precursors,

in which bromine could be substituted by S-containing groups. It was demonstrated that pre-bromination led to synthesis of CFs samples with higher concentration of surface sulfo groups as compared to those obtained without such treatment. It was found that sodium sulfide was preferable in preparation of intermediate S-containing CFs samples compared to sodium mercaptoacetate. The synthesized samples with surface sulfo groups were much more thermally stable. They seem to be promising materials in selective adsorption and acid-base catalysis.

This work was carried out owing to support provided by the educational program of the Cabinet of Ministers of Ukraine "100 + 100 + 100" (according to the Resolution of the Cabinet of Ministers of Ukraine № 411 dd. 13.04.2011 and № 546 dd. 16.05.2011).

1. Zverev M.P., *Fiber Chem.*, 2002, **34** (6), 456–465.
2. Linkov V.M., Sanderson R.D., Lapidus A.L. and Krylova A.J., *Catal. Lett.*, 1994, **27**, 97–101.
3. Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishenko L.M., Zaderko A.N. Diyuk V.Y., *Appl. Catal. A: Gen.*, 2008, **335** (2), 241–251.
4. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V., *Catal. Commun.*, 2012, **27**, 33–37.
5. ISO 1841-1:1996.

Received to the editor 10.04.2015

Функціоналізація вуглецевого волокна Br- та S- вмісними групами

Л.М. Гріщенко¹, Т.М. Безугла¹, А.В. Вакалюк¹, В.З. Радкевіч²,
О.А. Беда¹, В.Є. Діюк¹

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

²Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі,
Білорусь, 220072 Мінськ, вул. Сурганова, 13; тел.: (375 17) 284-16-32

Проведено бромовання вуглецевого волокна Бусофіт рідким бромом та досліджено хімічні і термодесорбційні властивості отриманих зразків. Встановлено, що бромовання приводить до введення в поверхневий шар волокна до 1 ммоль/г бромом. Показано, що термодесорбція бромом спостерігається в температурному інтервалі 150–650 °C у вигляді бромоводню з максимумами при 390 та 470 °C. Обробка бромованих зразків сірковмісними сполуками при нагріванні приводить до введення в поверхневий шар S-вмісних груп. Попереднє бромовання приводить до отримання більшої кількості сульфогруп на поверхні Бусофіту порівняно з небромованими зразками. Окиснення S-вмісних груп дозволяє отримати зразки волокна з концентрацією сульфогруп до 0,5 ммоль/г. Десорбція сульфогруп з поверхні волокна відбувається у температурному інтервалі 170–450 °C з максимумом при 250±10 °C. Синтезовані матеріали характеризуються достатньою термічною стійкістю для використання їх у кислотно-основному каталізі.

Функционализация углеродного волокна Br- и S- содержащими соединениями

*Л.Н. Грищенко¹, Т.Н. Безуглая¹, А.В. Вакалюк¹, В.З. Радкевич²,
О.А. Беда¹, В.Е. Дюок¹*

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

²*Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
Беларусь, 220072 Минск, ул. Сурганова, 13; тел: (375 17) 284-16-32*

Проведено бромирование углеродного волокна Бусофит жидким бромом и исследованы химические и термодесорбционные свойства полученных образцов. Установлено, что бромирование приводит к введению в поверхностный слой волокна до 1 ммоль/г брома. Показано, что термодесорбция брома наблюдается в температурном интервале 150–650 °С в виде бромоводорода с максимумами при 390 и 470 °С. Обработка бромированных образцов серосодержащими соединениями при нагревании приводит к введению в поверхностный слой S-содержащих групп. Предварительное бромирование приводит к получению большего количества сульфогрупп на поверхности Бусофита по сравнению с небромированными образцами. Окисление S-содержащих групп позволяет получить образцы с концентрацией сульфогрупп до 0,5 ммоль/г. Десорбция сульфогрупп с поверхности волокна происходит в температурном интервале 170–450 °С с максимумом при 250±10 °С. Синтезированные материалы характеризуются достаточной термической стойкостью для использования их в кислотно-основном катализе.

Functionalization of carbon fibres with S-containing groups

L.M. Grishchenko¹, T.M. Bezugla¹, A.V. Vakaliuk¹, V.Z. Radkevich²,
O.A. Byeda¹, V.E. Diyuk¹

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,

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

²Institute of Physical-Organic Chemistry National Academy of Science of Belarus,

13, Surganov Str., Minsk, 220072, Belarus, Tel.: (375 17) 284-16-32

Surface modification of Busofit carbon fiber with sulfur vapors in the temperature range 500–800 °C with subsequent oxidation of the resulting materials with hydrogen peroxide was carried out. Samples of carbon fiber that had S-containing acidic groups on their surface were obtained. Method of temperature-programmed desorption mass spectrometry revealed that desorption of the sulfur-containing groups occurred as SO₂ in the temperature range 85–550 °C. The concentrations of S-containing groups were calculated by thermogravimetric method. It was demonstrated that quantity of the acidic groups depended on the synthesis temperature: the concentration was the highest for the sample obtained via treatment with sulfur vapors at 500 °C and it declined as synthesis temperature increased. The catalytic activity of the fibers obtained was studied in the reaction of propan-2-ol dehydration. It was demonstrated that the materials synthesized had sufficiently high catalytic activity – a complete conversion of propan-2-ol to propylene was observed for all samples modified. The temperatures of full conversion of the reagent to the resultants of reaction were 155–230 °C. It was established, that all modified carbon fibers could be arranged in order by their catalytic activity and that that sequence was analogical to the range of their sulfur group concentrations. The samples synthesized can be used as active acid-base catalysts when the reactions proceed at temperatures up to 200 °C.

Introduction

Acid-base catalysts are widely used in industrially important processes such as esterification, hydrolysis, dehydration, alkylation, isomerization [1, 2]. The development of new low-temperature active heterogeneous catalysts with thermally and hydrolytically stable acidic centers is very important and attracts the attention of scientists worldwide [3, 4].

Nowadays the preparation of the carbon catalytic system with high concentration of acidic groups is carried out by impregnation of carbon materials (active carbons, carbon fibers, etc.) with acids, sulfonation of carbonized natural organic materials or carbonization of sulfur-containing compounds, in particular S-containing aromatic hydrocarbons [5–7]. These methods of synthesis of carbon-based catalysts often resulted in obtaining products that were inconvenient to use or were unusable due to their mechanical or thermal properties. Particularly, difficulties arose when those materials were used in liquid-phase reactions, especially under heating, because of rapid inactivation and decrease in catalytic activity [6, 7].

This paper proposes a method for obtaining the carbon fibers with S-containing surface groups. Acid-base catalysts were prepared by oxidation of modified materials and their catalytic activity as well as their thermal properties was

tested.

Experimental

Busofit commercial carbon fiber obtained by carbonization and activation of viscose was used as initial material. Its specific surface area determined by the BET method and its total pore volume were: $S = 1380 \text{ m}^2/\text{g}$, $V = 0.63 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively.

Functionalization of carbon fibers (Cfs) with S-containing groups was performed by treatment of the initial material with sulfur vapor at 500, 600, 700 and 800 °C. The reaction was carried out under an argon atmosphere for 1 h. Then the samples were allowed to remain for 1 h at the temperature of synthesis to remove physically adsorbed sulfur and cooled to room temperature without disconnecting the argon feeding line. Thereafter, the materials obtained were oxidized by 30 % H₂O₂ solution to prepare acidic catalysts. The temperature of sulfur vapor treatment is indicated in the sample title.

All modified carbon fibers were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and temperature-programmed desorption mass spectrometry (TPD-MS). Catalytic activity of the synthesized acidic catalysts was studied in the reaction of propan-2-ol dehydration. The temperature of 100% conversion of propan-2-ol to propylene was used as a measure of catalytic activity.

Results and discussion

The treatment of carbon fibers with sulfur vapors and H₂O₂ solution enabled obtaining samples with acidic S-containing surface groups. Analysis of the TPD-MS data revealed that desorption of these groups occurred with SO₂ evolution (m/z 64) in the temperature range 85–550 °C. That range was rather wide and could be divided into two parts: the low-temperature (85–250 °C) and the high-temperature (250–550 °C) ranges with maxima at 190±10 and 300±10 °C, respectively. Functional groups desorbed in the low-temperature interval could be identified as graft sulfo-ether groups and/or sulfuric acid adsorbed on the CFs surface [8]. Functional groups which decomposed in the high-temperature range could be identified as sulfo groups [8].

Analysis of the TGA data revealed that all modified samples demonstrated a significant increase in weight loss as compared to the initial samples. Also, in contrast to initial CFs, there were maxima in the temperature range 150–470 °C on the differential weight loss curves. In accordance with the TPD-MS data, those maxima could be related to desorption of S-containing groups from the modified CFs surface.

The concentration of S-containing groups was calculated from the TGA data. For all modified samples the concentrations of these groups were 0.26–0.88 mmol/g and the highest value was found for the CFs treated with sulfur vapors at 500 °C. According to concentrations of S-containing groups, all samples could be arranged in the order as follows: CFs/S/500 > CFs/S/600 > CFs/S/700 > CFs/S/800. The concentration of surface acidic groups declined as the synthesis temperature increased. Maximum desorption of the acidic surface groups occurred at 245±5 °C and slightly differed for all samples obtained.

The investigation of the catalytic activity revealed that 100 % conversion of propan-2-ol to propylene was observed for all samples modified. The temperature of 100 % conversion was 155–230 °C. The catalytic activity of the samples completely corresponded to the concentrations of oxidized S-containing groups on the surface and the highest value was observed for sample CFs/S/500. All modified

CFs could be arranged in order by their catalytic activity and this sequence was analogical to the one given above. Catalytic activity of these catalysts was preserved during repeated use. Initial fibers appeared to be inactive in the propan-2-ol dehydration when tested at temperature up to 240 °C.

Thus, the treatment of carbon fibers with sulfur vapor followed by oxidation with hydrogen peroxide ensured obtaining samples with acidic S-containing groups in the surface layer. These materials have a sufficiently high thermal stability and can be used as effective low-temperature acid-base catalysts in the reactions that proceed at temperatures up to 200 °C.

1. Стайлз Э. Б., *Носители и нанесенные катализаторы*, Москва, Химия, 1991.

2. Танабе К., *Катализаторы и каталитические процессы*, Москва, Мир, 1993.

3. Егизаров Ю.Г., Потапова Л.Л., Радкевич В.З., Солдатов В.С., Шункевич А.А., Черчес Б.Х., *Химия в интересах устойчивого развития*, 2001, (9), 417–431.

4. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsmyrskiy A.V., Lisnyak V.V., *Catal. Commun.*, 2012, (27), 33–37.

5. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Тарковская И.А. *Каталитические свойства активных углей, пути их регулирования и использования*, Киев, 1995.

6. Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A., *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43** (22), 2955–2958.

7. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A., Hara M., *Nature*, 2005, **438** (10), 178.

8. Діюк В.С., Гріщенко Л.М., Савицька А.М., Яцимирський В.К. *Вопросы химии и химической технологии*, 2008, (2), 96–101.

Received to the editor 10.04.2015

Функционалізація вуглецевого волокна S-вмісними групами

*Л.М. Гріщенко¹, Т.М. Безугла¹, А.В. Вакалюк¹, В.З. Радкевич²,
О.А. Беда¹, В.Є. Діюк¹*

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

²*Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі,
Білорусь, 220072 Мінськ, вул. Сурганова, 13; тел.: (375 17) 284-16-32*

Проведено модифікування поверхні вуглецевого волокна Бусофіт парами сірки в температурному інтервалі 500–800 °С з подальшим окисненням отриманих матеріалів пероксидом водню, в результаті чого отримано зразки вуглецевого волокна, що містять на поверхні S-вмісні кислотні групи. Методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії показано, що десорбція сірковмісних груп відбувається у вигляді SO₂ в температурному інтервалі 85–550 °С. Методом термогравіметричного аналізу розрахована концентрація S-вмісних груп. Показано, що кількість кислотних груп залежить від температури синтезу зразка: вона є найбільшою для зразка, отриманого при обробці парами сірки при 500 °С, і зменшується при підвищенні температури синтезу. Досліджено каталітичну активність отриманого волокна в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Показано, що синтезовані матеріали характеризуються досить високою каталітичною активністю – при використанні всіх модифікованих зразків відбувається повне перетворення ізопропілового спирту в пропілен. Температура повного перетворення реагенту в продукти реакції складає 155–230 °С. Встановлено, що ряд каталітичної активності повністю узгоджується з рядом по концентрації сірковмісних груп. Показано, що синтезовані зразки можуть бути використані як активні кислотно-основні каталізатори при проведенні реакцій в інтервалі температур до 200 °С.

Функционализация углеродного волокна S-содержащими группами

*Л.Н. Грищенко¹, Т.Н. Безуглая¹, А.В. Вакалюк¹, В.З. Радкевич²,
О.А. Беда¹, В.Е. Диук¹*

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

²*Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
Беларусь, 220072 Минск, ул. Сурганова, 13; тел.: (375 17) 284-16-32*

Проведено модифікування поверхні вуглецевого волокна Бусофіт парами сірки в температурному інтервалі 500–800 °С з подальшим окисненням отриманих матеріалів пероксидом водню, в результаті чого отримано зразки вуглецевого волокна, що містять на поверхні S-содержащіе кислотні групи. Методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії показано, що десорбція сірковмісних груп відбувається у вигляді SO₂ в температурному інтервалі 85–550 °С. Методом термогравіметричного аналізу розрахована концентрація S-содержащих груп. Показано, що кількість кислотних груп залежить від температури синтезу зразка: вона є найбільшою для зразка, отриманого при обробці парами сірки при 500 °С, і зменшується при підвищенні температури синтезу. Досліджено каталітичну активність отриманого волокна в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Показано, що синтезовані матеріали характеризуються досить високою каталітичною активністю – при використанні всіх модифікованих зразків відбувається повне перетворення ізопропілового спирту в пропілен. Температура повного перетворення реагенту в продукти реакції складає 155–230 °С. Встановлено, що ряд каталітичної активності повністю узгоджується з рядом по концентрації сірковмісних груп. Показано, що синтезовані зразки можуть бути використані як активні кислотно-основні каталізатори при проведенні реакцій в інтервалі температур до 200 °С.

Вплив активаторів на сульфуровування естерів вищих жирних кислот олій

Ю.С. Бодачівський, Г.С. Поп, С.П. Рогальський

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1, Тел./Факс: (044) 559-60-59*

Використанням активаторів вулканізації синтезовано низку сульфуровмісних етилових естерів вищих жирних кислот ріпакової і соняшникової олій. Встановлено, що найефективніші активатори знижують температуру і скорочують тривалість перебігу реакції сульфуровування. Розроблені мастила й оливи за використання синтезованих сульфанив вирізняються поліпшеними трибологічними, захисними та антиокиснювальними властивостями.

Зношування рухомих частин механізмів конструкційних матеріалів, тривалість і ефективність їхньої роботи залежать від навантаження та інтенсивності процесів тертя. Для захисту поверхонь від передчасного зношування використовують мастильні матеріали (ММ), які істотно збільшують довговічність роботи різноманітних машин і механізмів. Загалом ММ – це складна система, що містить базову оливу (дисперсійне середовище) і функціональні присадки, які врегульовують численні експлуатаційні властивості композицій, а з боку трибології відповідають за антифрикційні (АФ) та антизадирні (АЗ) характеристики. Хоча між останніми не існує чіткої межі, оскільки в різних умовах вони можуть виконувати як АФ, так і АЗ функції, їхня відмінність простежується за механізмом дії [1]. АФ добавки сорбуються на поверхні й розширюють межу еластично-гідродинамічного режиму, АЗ знижують коефіцієнт тертя у граничному режимі внаслідок перебігу трибохімічних реакцій з поверхнею за підвищених навантажень і/або температур [2].

Універсальними присадками, що не тільки забезпечують високі трибологічні характеристики, а й поліпшують антиокиснювальні властивості ММ, є синтетичні сульфуровмісні олефіни, естери, кислоти та їх чисельні похідні [1]. Ці присадки, що мають дещо кращі АЗ і токсикологічні властивості, поступово витіснили з ринку хлорозаміщені парафіни та фосфоровмісні сполуки [1, 3, 4]. Дедалі зростаюча вартість і дефіцит нафтової сировини разом із незадовільними токсиколого-екологічними властивостями сприяли пришвидшеному переходу галузі ММ на відновлювану рослинну сировину, зокрема олій й численні продукти олеохімії. Осірковані олії порівняно з нафтохімічними алкенами мають поліпшені змащувальні, а сульфуровмісні естери низькомолекулярних спиртів і вищих жирних кислот (ВЖК) олій – ще й антиокиснювальні властивості.

Нині найширше використовують чотири основні шляхи синтезу сульфуровмісних речовин і матеріалів. Серед них – взаємодія ненасичених вуглеводнів з еле-

ментним сульфуром (пряме сульфуровування) чи сірководнем під тиском, сульфохлорування дитіохлоридом або хлорування з наступним дехлоруванням сульфідом натрію [1]. Сірководневий метод вирізняється складністю апаратурного оснащення для забезпечення високого тиску (1,5–2,0 МПа для естерів чи 5–6 МПа для низькокиплячих алкенів) і довготривалістю процесу (6–7 год) [1, 5]. Сульфохлорування і хлорування – процеси двостадійні, потребують проведення дехлорування сульфідом натрію та наступної утилізації побічних продуктів реакції.

У працях [6–8] наведено приклади застосування пришвидшувачів процесів сульфуровування ненасичених сполук різного походження. Зокрема автори [6] описали каталітично-активувальний вплив амінів, неорганічних солей, що містять аніони S^{2-} , OH^- , CN^- , Γ , $S_2O_3^{2-}$, кислот Льюїса, деяких металів, активованого вугілля. Професор Г.О. Сіренко та співавт. [7, 8] вивчили використання як каталізаторів сульфуровування ВЖК олій дифенілтіосечовини й дитіодиморфоліну. Насправді, оскільки за температури проведення процесу (180–200 °С) ці речовини розкладаються, наприклад дитіоморфолін із виділенням чадного газу, оксидів сульфурову та нітрогену, вони виконують роль не каталізаторів, а активаторів сульфуровування й, можливо, інгібіторів корозії.

З техніко-економічних і екологічних міркувань найприйнятнішим способом сульфуровування залишається дія на ненасичені сполуки елементним сульфуром. Як і для широковідомих процесів вулканізації каучуків та гумово-технічних сумішей пряме сульфуровування проводять також із використанням активаторів [9]. Їхні тип і природа визначають умови зв'язування сульфурову, структуру і властивості кінцевого продукту, тобто активатори не тільки пришвидшують перебіг реакції, а й безпосередньо впливають на хімізм процесу і склад вулканізату. На сьогодні неорганічні пришвидшувачі маловідомі, тоді як активатори органічної природи, зокрема дитіокарбамати, ксанто-

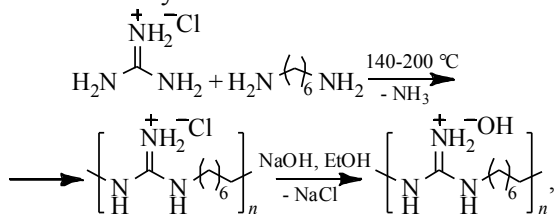
генати, гуанідини, тіурами, тіазоли, набули широкого використання [9].

Метою нашої роботи було дослідження впливу активаторів на процес сульфуровання етилових естерів вищих жирних кислот (Ет-ВЖК) та встановлення взаємозв'язку будови і властивостей отриманих продуктів.

Експериментальна частина

Вибір основного реагенту ґрунтувався на результатах наших попередніх досліджень [10], в яких доведено технологічну та екологічну доцільність використання Ет-ВЖК ріпакової і соняшникової олій. Масова частка сульфуру в основній серії синтезів становила 10 %, що відповідає продукту Dailube GS-230S фірми DС, розробленому на основі синтетичних естерів ВЖК нафтохімічного походження [11].

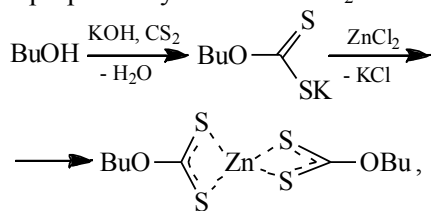
Активаторами слугували оксид цинку, гуанідин, полігексаметиленгуанідин (ПГМГ), бутилксантогенат цинку (БК-Zn) та дибутилдитіокарбамат цинку (ДБД-Zn) за варіювання їх масової частки в межах 2–5 %. Оксид цинку та гуанідин використовували марки х.ч., ПГМГ синтезували за методикою [12] і виділяли з гідрохлориду ПГМГ (ПГМГ-НСl) нейтралізацією NaOH у розчині етанолу.



де Et – C₂H₅.

Для цього ПГМГ-НСl розчиняли в етанолі (мас. частка 10 %), добавляли еквімолярну кількість NaOH і перемішували впродовж 60 хв. Утворений NaCl відфільтровували, отриманий спиртовий розчин ПГМГ-основи (ступінь полімеризації $n = 110$) змішували з естером.

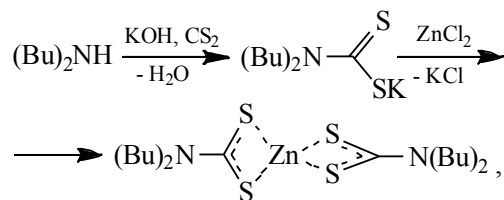
БК-Zn одержували за реакцією обміну бутилксантогенату калію з хлоридом цинку у водному розчині. Для цього до розчину KOH в бутанолі поступово добавляли CS₂ за охолодження до 0–5 °С і постійного перемішування впродовж 30 хв. Після завершення подачі CS₂ за зазначених умов суміш витримували ще 40 хв. Утворену масу жовтого кольору розчиняли у воді й добавляли розраховану кількість ZnCl₂.



де Bu – C₄H₉.

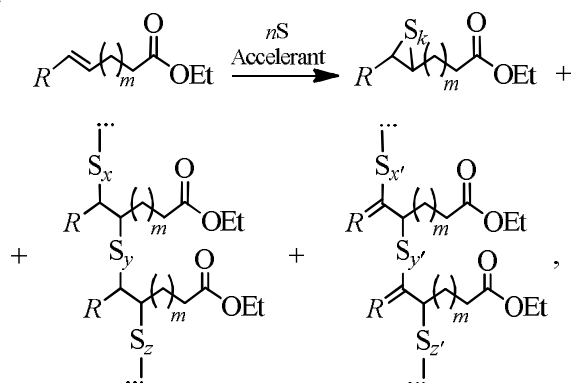
Білі кристали БК-Zn відфільтровували, кілька разів промивали діетиловим етером і висушували у вакуум-сушильній шафі. Вихід – 92 %.

ДБД-Zn синтезували за методикою, описаною в [13], за такою схемою:



Для цього 0,12 моль KOH розчиняли у 3–5 см³ води і змішували з 0,12 моль сірковуглецю в бензолі. До цієї суміші за температури 0–5 °С і постійного перемішування добавляли 0,1 моль дибутиламіну впродовж 60 хв. Утворений дибутилдитіокарбамат калію осаджували петролейним етером, розчиняли у воді й змішували з водним розчином ZnCl₂. При цьому отримували нерозчинний у воді ДБД-Zn, який відфільтровували, промивали водою та діетиловим етером і висушували у вакуум-сушильній шафі. Вихід ДБД-Zn – 89 %.

Процеси сульфуровання Ет-ВЖК залежно від типу, природи та концентрації активатора дещо відрізняються. Однак загалом перебіг реакції відповідає такій схемі:



де R – вуглеводневий ланцюг; n – масова частка S (10 і 30 % від загальної маси); $k = n - (x + y + z + x' + y' + z')$; $m = 6-12$.

Для проведення синтезу в реактор завантажували розраховані кількості Ет-ВЖК та активатора. Температуру плавно підвищували до повного розчинення або диспергування каталізатора в естері, після чого добавляли сульфур. Нагрівали суміш у два або три етапи з витриманням за температури 130–150, 151–(155–165) і 166–180 °С. Температура і тривалість витримання залежали від природи й механізму дії активатора. Перебіг реакції контролювали за зміною концентрації вільного сульфуру в реакційній масі. Момент, коли сульфур переставав викристалізовуватися з розчину продукту реакції у гептані після охолодження до кімнатної температури, вважали часом закінчення реакції. Після остигання реакційної суміші активатори (окрім гуанідинів) відокремлювали на центрифугі за підтримання режиму 6000 об/хв упродовж 5 хв. Сульфурований естер декантували, активатор переносили на фільтр, видаляли рештки продукту і промивали петролейним етером.

Таблиця 1. Співвідношення вихідних реагентів, умови та результати сульфування естерів

Номер зразка	Мас. частка вихідного реагенту, %		Активатори		Умови сульфування		Результати синтезу	
	Ет-ВЖК	Сульфур	Назва або формула	Мас. частка, %	Температура, °С	Тривалість, хв	Мас. частка S, %	Вихід мас. частки, %
1	90	10	–	–	130–150 160–165	20 20	10,0	100
2	90	10	ZnO	2,0	130–150 160–165 166–180	20 25 20	9,6	96,0
3	90	10	БК-Zn	2,0	130–150 160–165 166–180	20 20 10	9,5	95,0
4	90	10	БК-Zn	5,0	130–150 151–165 166–180	20 20 25	9,3	93,0
5	90	10	(NH ₂) ₂ CNH	2,0	130–150 151–160	20 15	10,0	100
6	90	10	ПГМГ	2,0	130–150 151–160	20 20	9,2	92,0
7	90	10	ДБД- Zn	2,0	130–150 151–155	20 15	9,7	97,0
8	90	10	ДБД- Zn	5,0	130–150 151–155	20 20	9,4	94,0
9	70	30	ДБД- Zn	2,0	130–150 151–155	20 30	28,5	95,0
10	90	10	ДБД- Zn ZnO	1,5 0,5	130–150 151–155	20 10	9,6	96,0

Співвідношення вихідних реагентів, концентрація й тип активаторів, умови і результати синтезу сульфування Ет-ВЖК зведено в табл. 1.

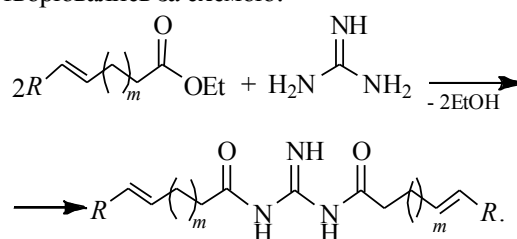
Будову синтезованих речовин встановлювали методами ІЧ-спектроскопії та елементним аналізом, властивості ММ на їхній основі визначали за стандартами: антиокиснювальні – за ГОСТ 5734-76, трибологічні – за ГОСТ 9490-75, вплив на корозію металів – за ГОСТ 9.080-77.

Результати досліджень та їх обговорення

З аналізу результатів синтезів, наведених у таблиці 1, чітко простежується вплив досліджених речовин на перебіг процесу сульфування естерів ВЖК олій відносно зразка 1, отриманого без активатора реакції. Так, оксид цинку (зразок 2) не тільки не пришвидшував, а й відчутно гальмував сульфування – температура і тривалість процесу зростали на 15 °С і 25 хв відповідно за зменшення виходу продукту на 4 %.

Бутилксантогенат цинку (зразки 3, 4) також погіршував умови сульфування естерів, причому негативний вплив його зростає з підвищенням концентрації активатора. Так, якщо при додаванні масової частки БК-Zn 2 % (зразок 3) тривалість процесу відносно зразка 1 збільшувалась на 10 хв, то при додаванні масової частки 5 % – вже на 25 хв (зразок 4) за одночасного підвищення температури сульфування до 166–180 °С і зменшення виходів на 5–7 %.

Гуанідин (зразок 5, табл. 1) та ПГМГ (зразок 6, табл. 1) пришвидшували перебіг процесу, однак цей вплив виявлявся опосередковано через продукти амідування, що утворювались за схемою:



З'ясувалося, що гуанідин реагує з Ет-ВЖК вже за кімнатної температури, а ПГМГ – за 65–75 °С. При цьому колір суміші змінювався з жовтого на червоний, а в ІЧ-спектрах виділених зразків з'являлися смуги, характерні для амідів. З підвищенням температури з реакційної суміші спочатку відганявся етанол, а за 151–160 °С упродовж 15–20 хв процес завершувався кількісним утворенням цільового продукту. Вихід 92 % у випадку ПГМГ зумовлений утворенням наприкінці процесу нерозчинних у системі сульфуровмісних амідів полігуанідину. Цей осад диспергується у водних розчинах кислот і не має практичного застосування.

Оптимальним активатором виявився дибутилдитіокарбамат цинку (зразки 7–9), який забезпечував високі виходи і задовільну якість продуктів за пом'якшених умов перебігу реакції сульфування естерів. Разом з

тим, як і для БК-Zn, з підвищенням концентрації ДБД-Zn вихід сульфурованого продукту зменшувався, що зумовлено подібним механізмом їх дії.

Ксантогенати, як і дитіокарбамати, належать до ультрапришвидшувачів. У процесах вулканізації каучуків вони працюють за мінімальних кількостей сульфору (мас. частка 2–3 %) і температури 80–125 °С [9]. Проте в разі сульфуровання естерів їхня активність знижується, а за збільшення масової частки сульфору до 10 % взагалі виключається активувальна дія ксантогенатів. Водночас ДБД-Zn пришвидшує перебіг сульфуровання естерів. За концентрації 2 % виходи перевищують 95 %. Цікавим і важливим є той факт, що висока ефективність його зберігається і за масової частки сульфору $\geq 30\%$ (зразок 9, табл. 1).

Нарешті, незважаючи на інгібувальну дію оксиду цинку в складі комплексного пришвидшувача сульфуровання естерів з дитіокарбаматом цинку і ZnO (зразок 10), останній виявився ефективним промотором. Вихід 96 % досягався в разі зменшення тривалості високотемпературної стадії сульфуровання у 2 рази.

Оцінивши результати синтезів, у цілому можна констатувати, що основним недоліком апробованих пришвидшувачів процесу сульфуровання Ет-ВЖК олій (окрім гуанідинів) є виділення сірководню. Основною причиною цього, згідно з дослідженням механізму вулканізації каучуків за наявності дитіокарбаматів цинку [14], є хімізм дії пришвидшувача, що відбувається за схемою.

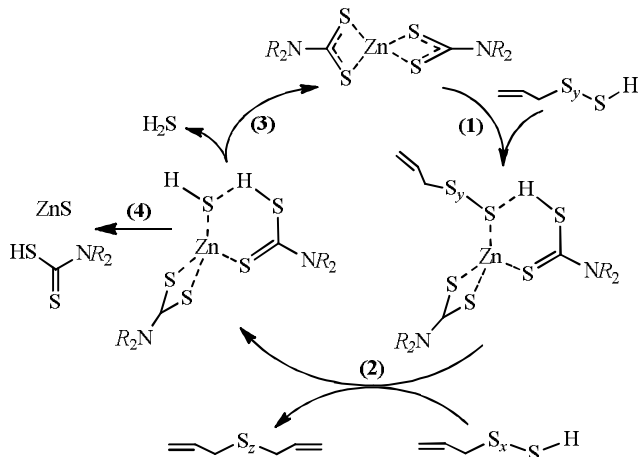


Схема активування і розкладання діалкілдитіокарбаматів цинку в процесі сульфуровання ($z = x + y + 1$)

Із наведеної схеми видно, що на стадії (1) дитіокарбамати взаємодіють з тіолами, які утворюються при заміщенні водню метильної групи біля подвійного зв'язку. Наступне приєднання до каталітичного комплексу іншої молекули тіолу зумовлює утворення полісульфанів (2) з вивільненням сірководню під час регенерації активатора (3). Крім того, активатор частково розкладається до сульфиду цинку й дитіокарбамінової кислоти (4). Останнє ми підтвердили спектральними дослідженнями і даними елементного аналізу твердої фази, що залишається після сульфуровання.

ІЧ-спектроскопією також доведено, що будова сульфурованих естерів залежить від природи активатора. Як уже зазначалося, в спектрах продуктів, отриманих із використанням гуанідинів, ідентифікуються смуги, характерні для амідів.

Спектри зразків, одержаних без активаторів та з ZnO і БК-Zn, практично ідентичні, однак дещо відрізняються від продуктів, добутих з ДБД-Zn. Основна їхня відмінність полягає у різному співвідношенні інтенсивності смуг коливань в інтервалі 990–960 см⁻¹, притаманних дизаміщенням, і 840–800 см⁻¹ – тризаміщенням похідним алкенів [15]. Попередніми дослідженнями [10] ми довели, що поява таких смуг зумовлена утворенням побічних продуктів унаслідок заміщення атомів водню метиленової групи в α -положенні (990–960 см⁻¹) або біля подвійного зв'язку (840–800 см⁻¹). Для продукту, отриманого з використанням ДБД-Zn, менша інтенсивність цих смуг вказує на сповільнення перебігу побічних реакцій, тоді як висока інтенсивність смуг валентних S–S-коливань за 550–450 см⁻¹ підтверджує утворення переважно основного продукту.

Крім синтезів і доведення будови сульфуровмісних Ет-ВЖК порівняльними дослідженнями властивостей ММ, отриманих на їхній основі (табл. 2), виявлено низку цікавих закономірностей, які, з одного боку, вказують на вагомий роль присадки і можливість цілеспрямованого керування експлуатаційними властивостями, а з іншого, дозволяють пришвидшити їх практичне застосування.

Зокрема встановлено, що в жорстких умовах – після витримування зразків за 120 °С упродовж 10 год – їхні кислотні числа (КЧ) практично не змінюються, тобто антиокиснювальні характеристики усіх розроблених ММ (зразки 3–6), на відміну від вихідного зразка 1, залишаються високими.

Сульфуровмісні естери мають добрі захисні властивості щодо чорних металів. На чавуні та сталі ШХ-15 не помічено навіть слідів корозії. Водночас зразок 2, отриманий сульфурованням без використання жодних активаторів, як з часом, так і за підвищення температури, спричинює потемніння поверхні мідних пластин. Детальним аналізом встановлено, що це пов'язано з дією на мідь активного сульфору нестійких полісульфанових ланцюгів, що супроводжується утворенням сульфідів міді.

На прикладі розроблених ММ ми переконливо довели, що продукти, синтезовані з використанням пришвидшувачів типу дитіокарбаматів або ксантогенатів (зразки 3 і 4, табл. 2), зменшують вплив активного сульфору, а в присутності оксиду цинку чи гуанідинів (зразки 5, 6) – взагалі запобігають корозії. Антикорозійний вплив БК-Zn або ДБД-Zn очевидно зумовлений розкладанням активатора й появою у складі ММ інгібіторів – ксантогенатових чи дитіокарбамінових кислот. Не виключений і безпосередній захист міді ксан-

Таблиця 2. Властивості мастила літол із синтезованими сульфуровмісними присадками

Номер зразка	Активатор сульфурування	Мас. частка присадки у мастилі, %	Стійкість до окиснення за КЧ, мг КОН/г		Стійкість до корозії		Трибологічні характеристики	
			до випробування	після випробування	на сталі	на міді	$P_{кр}$, Н	$P_{зв}$, Н
1	Немає	Немає	0,51	1,91	витримує	витримує	657	1568
2	Немає	2,5	0,53	0,53	витримує	не витримує	657	2323
3	БК-Zn	2,5	0,38	0,40	витримує	не витримує	784	2067
4	ДБД- Zn	2,5	0,33	0,36	витримує	не витримує	823	1960
5	(NH ₂) ₂ CNH	2,5	0,26	0,26	витримує	витримує	657	2195
6	ZnO	2,5	0,49	0,50	витримує	витримує	696	2450

Примітка: $P_{кр}$ – критичне навантаження; $P_{зв}$ – навантаження зварювання

тогенатами й дитіокарбаматами, частково розчинені в продукті.

Виявлений антикорозійний вплив пояснює деякі закономірності погіршення АЗ властивостей сульфанив, синтезованих в присутності активаторів. Якщо сульфуровмісний Ет-ВЖК олій (зразок 2) через активну взаємодію сульфуру виявляє потужну трибохімічну активність на поверхні металу [1, 3], то часткова сорбція і слабка вандерваальсова взаємодія сульфуровмісних амідів гуанідину та ксантогенатових або дитіокарбамінових кислот – продуктів розкладення БК-Zn і ДБД-Zn – екранує поверхню, ослаблює взаємодію сульфанив із металом і унеможливує виявлення ними трибологічних функцій. Однак у продуктів, отриманих в присутності оксиду цинку (зразок 6) – індиферентного активатора реакції сульфурування, навпаки, поліпшуються як антикорозійні, так і АЗ властивості. З'ясування природи цього неординарного факту потребує подальших поглиблених досліджень.

Висновки

1. Досліджено вплив різного типу активаторів на процес сульфурування етилових естерів ВЖК ріпакової і соняшникової олій. Найефективнішими серед них виявилися дибутилдитіокарбамат цинку та його суміш з оксидом цинку, за добавлення яких знижується температура і скорочується тривалість перебігу реакції на 6 і 13–25 % відповідно.

2. На основі синтезованих продуктів розроблено мастила з поліпшеними трибологічними, захисними та антиокиснювальними характеристиками.

3. Встановлено, що ММ, отримані з використанням сульфуровмісних естерів ВЖК олій, не спричинюють корозії чавуну і сталі, а в присутності оксиду цинку та сумішей сульфанив з амідами гуанідинів ще й запобігають корозії міді.

4. Доведено, що трибологічні характеристики мастил на базі синтезованих сполук неоднозначні й істотно залежать від типу і природи використаного активатора. Серед продуктів з найкращими антикорозійними і протизадирними властивостями несподівано було виявлено сульфани, отримані з використанням оксиду

цинку – пасиватора реакції сульфурування естерів ВЖК олій, що потребує подальших досліджень.

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

2. Пасальский Б., Родж'єрс М., Жмудь Б., *Товари і ринки*, 2011, (1), 158–169.

3. Calhoun S.F., *Antiwear and extreme pressure additives for greases*, ASLE Trans., 3 (1960), 208–214.

4. Cristano A., *Requirements for environmentally acceptable greases according to "Blue Angel Regulation"*, NLGI Spokesman, 2000, 64 (8), 22–29.

5. The Lubrizol Corporation, *Pat. EU*, Publ. 07.06.1995.

6. Кравчук Г.Г., Поп Г.С., Главаті Л.О., *Каталіз і нефтехімія*, 2001, (9–10), 67–71.

7. Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Литвин Б.Л., *Фізика і хімія твердого тіла*, 2009, 1 (10), 189–192.

8. Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Мідак Л.Я. та ін., *Там само*, 2007, 8 (3), 641–650.

9. Гофманн В., *Вулканизация и вулканизирующие агенты*, Москва, Химия, 1968.

10. Bodachivskiy Yu.S., Pop G.S., *Каталіз і нефтехімія*, 2014, (23), 27–35.

11. <http://www.dicglobal.com/eu/en/products/additive/sulfur/>

12. Рогальський С.П., Каменєва Т.М., Бардо Ж-Ф. та ін., *Каталіз і нефтехімія*, 2012, (20), 58–63.

13. Бьрько В.М., *Дитіокарбаматы*, Москва, Наука, 1984.

14. Nieuwenhuizen P.J., Ehlers A.W., Haasnoot J.G. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, 121, 163–168.

15. Pretsch E., *Structure Determination of Organic Compound*, Berlin, Springer, 2009.

Надійшла до редакції 08.05.2015 р.

Влияние активаторов на сульфурирование сложных эфиров высших жирных кислот растительных масел

Ю.С. Бодачевский, Г.С. Поп, С.П. Рогальский

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1, Тел./Факс: (044) 559-60-59*

Использованием активаторов вулканизации синтезирован ряд сульфурсодержащих этиловых эфиров высших жирных кислот рапсового и подсолнечного масел. Показано, что наиболее эффективные активаторы снижают температуру и сокращают продолжительность протекания реакции сульфурирования. Разработанные смазки и масла при использовании синтезированных сульфанов отличаются улучшенными трибологическими, защитными и антиоксидантными свойствами.

Effect of accelerators on oil higher fatty acid esters sulfurization

Yu.S. Bodachivskiy, G.S. Pop, S.P. Rogalskiy

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv, Ukraine, Tel./Fax: (044) 559-60-59*

Sulfur-containing higher fatty acid ethyl esters of rapeseed and sunflower oils were synthesized using vulcanization accelerators. It was demonstrated that the most effective accelerants decreased the temperature and duration of sulfurization. The lubricants and oils developed with the use of synthesized sulfanes exhibit better tribological, protective and antioxidant properties.

Розробка і впровадження високоєфективних антимікробних засобів для сільського господарства та медицини

*Л.М. Шкаранута¹, В.І. Степаненко², Л.М. Сасинович¹, М.М. Доля³,
Р.Ф. Пиєничук⁴, Л.О. Тищенко¹, В.В. Даниленко¹,
Я.В. Цехмістер², Л.Г. Яковичин⁵, Л.А. Шевченко¹*

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, Харківське шосе, 50; тел.: (044) 559-98-00;

²Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця,
Україна, 01601 Київ, бул. Шевченка, 13;

³Національний університет біоресурсів і природокористування України,
Україна, 03041 Київ, вул. Героїв Оборони, 15;

⁴Інститут біоенергетичних культур і цукрових буряків,
Україна, 03141 Київ, вул. Клінічна, 25;

⁵ТОВ "Земля і воля",

Україна, 17400 Чернігівська обл., Бобровиця, вул. Чернігівська, 34

Вперше сформульовано закономірності процесу амінування 3-тіолен-1,1-діоксиду, визначено лімітуючу стадію, запропоновано низку ефективних каталізаторів, створено адекватну математичну модель процесу, визначено оптимальні умови, радикально спрощено процес отримання 3-амінотіолен-1,1-діоксиду. Доведено неспроможність відомих уявлень щодо ролі етилат-іонів у ході приєднання сірковуглецю до амінів, запропоновано й кількісно описано адекватний механізм процесів дитіокарбамінування. Вперше сформульовано принципи форсованого високоселективного отримання дитіокарбаматів, що дало змогу створити наукові засади раціонального промислового виробництва N-(1,1-діоксотіолен-3-іл)дитіокарбамату калію – діючої речовини високоєфективних вітчизняних оригінальних препаратів: фунгіциду для обробки насіння Сульфокарбатиону-К та лікарського засобу для лікування і профілактики грибкових захворювань шкіри – Теобону-дитіомікоциду. У результаті дослідження гострої пероральної, дермальної, інгаляційної токсичності, подразнювальної дії на шкіру, слизові оболонки, сенсibiliзуючої дії, кумулятивних властивостей, мутагенної, тератогенної, ембріотоксичної, гонадотоксичної та канцерогенної дії обґрунтовано гігієнічні нормативи застосування Сульфокарбатиону-К при вирощуванні сільськогосподарської продукції. В ході клінічних досліджень розроблено схеми лікування грибкових уражень шкіри за допомогою Теобону-дитіомікоциду, доведено його переваги над широкоспектряними антимікотиками.

Незважаючи на роботи високого рівня з синтезу новітніх сполук, із часів СРСР Україна, витрачаючи десятки мільйонів доларів, є незмінним імпортером сучасних хімічних засобів захисту рослин та антимікотиків. Так, було розроблено і зареєстровано лише один оригінальний вітчизняний антигрибковий лікарський засіб і жодного вітчизняного протруйника насіння. Серед головних причин імпортозалежності – вкрай недостатні обсяги і рівень робіт щодо розробки наукових засад раціонального виробництва (технології) високоєфективних препаратів. Отже, розробка і впровадження вітчизняних антимікробних засобів для сільського господарства й медицини, які б не поступалися кращим світовим зразкам, безумовно є актуальними.

Технологія N-(1,1-діоксотіолен-3-іл)дитіокарбамату калію. Спираючись на відомі засади отримання дитіокарбаматів, на початку 1980-х років у Відділенні нафтохімії Інституту фізико-органічної хімії та вугле-

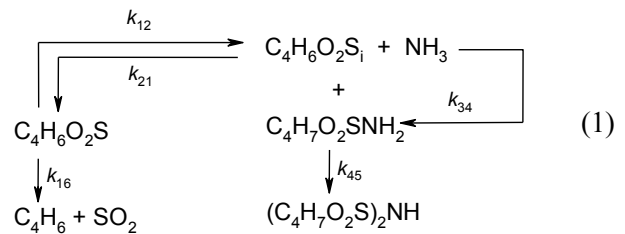
хімії АН УРСР було добуто N-(1,1-діоксотіолен-3-іл)дитіокарбамат калію – сполуку, яка згодом стала діючою речовиною високоєфективних вітчизняних оригінальних препаратів: протруйника насіння Сульфокарбатиону-К (СКК) та антимікотика Теобону-дитіомікоциду (ТД). У подальшому, тому що з багатьох тисяч синтезованих сполук лише одиниці успішно долають біологічні, токсикологічні та екологічні тести, є економічно конкурентоспроможними, знаходять практичне застосування і врешті-решт здобувають власну назву. Так, створення нового пестициду (від синтезу до реєстрації) вимагає 2–3 тис. людино-років і капіталовкладень понад 100 млн. дол. США. За даними американської Асоціації розробників і виробників лікарських засобів з 10 тис. препаратів – кандидатів на стадію доклінічних досліджень виходить лише 250, з них на стадію клінічних випробувань – 5, і тільки одна сполука стає лікарським засобом, знаходить місце в медичній

практиці. З 1979 по 2005 роки вартість створення лікарського препарату в Америці зростає з 100 млн. до 1,3 млрд. дол. США. Зараз розробка інноваційного препарату займає в середньому 10–12 років і коштує 0,8–1,2 млрд. дол. США.

Синтез N-(1,1-діоксотіолан-3-іл)дитіокарбамату калію принципово зводиться до двох стадій: амінування 3-тіолан-1,1-діоксиду та подальшої взаємодії отриманого аміну з сірковуглецем і гідроксидом калію.

Відомі способи [1–4] амінування передбачали синтез упродовж кількох десятків годин під тиском до 30 атм і за 5–10 кратного надлишку аміаку (“в реактор завантажують 5,67 кг сульфолану-3, реактор і сульфолан-3 охолоджують до $-35...-40$ °C рідким азотом і додають 4,06 кг рідкого аміаку. Реакційну суміш за температури $60-65$ °C перемішують 50 год”). Після багаторазового очищення вихід аміну не перевищував 75–85 %, селективність процесу становила 85–90 %. Низька ефективність, потреба утилізації решток аміаку, неможливість використання стандартного обладнання виключали доцільність використання відомих способів синтезу в промислових умовах. Зазначені складнощі можна пояснити тим, що відомі способи спиралися лише на якісну картину взаємодії 3-тіолан-1,1-діоксиду з аміаком, ігнорували технологічні аспекти, були орієнтовані на отримання 3-амінотіолан-1,1-діоксиду “за всяку ціну”. Рациональне промислове виробництво може базуватись лише на кількісних співвідношеннях у ході хімічного перетворення.

На основі розроблених оригінальних методів ідентифікації інгредієнтів реакцій амінування 3-тіолан-1,1-діоксиду [5] нами доведено, що лімітуючою стадією процесу є отримання 2-тіолан-1,1-діоксиду, і вперше обґрунтовано можливість інтенсифікації амінування за рахунок основного каталізу. Встановлено, що ефективність катализаторів зростає в ряду $\text{NH}_4\text{OH} \leq \text{KOH} < \text{аніоніти} < \text{Ca}(\text{OH})_2$. Показано, що за умов використання основних катализаторів процес описується кінетичною схемою (1):



Розроблено ефективну процедуру визначення кінетичних констант, пояснено явища, що спостерігаються [6]. Показано незалежність k_{34} , k_{45} та E_1 , E_2 від вмісту катализатора. Визначено теплові ефекти реакцій, теплофізичні властивості реакційної суміші, ключові речовини і вперше розроблено адекватну математичну модель каталітичного процесу амінування (2).

Чисельно аналізуючи математичну модель (2) з позиції максимізації прибутку (ΔS), що отримується, виходячи з вартості інгредієнтів (W_i), за одиницю часу ($\tau_p + \tau_n$) в одиниці реакційної маси (M),

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta S}{M} = & \frac{-W_1 [\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}]_0 + W_3 ([\text{NH}_3] - [\text{NH}_3]_0)}{\tau_p + \tau_n} + \\
 & + \frac{W_4 ([\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{SNH}_2] - [\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2]_u)}{\tau_p + \tau_n},
 \end{aligned}$$

симплексним методом (табл. 1) визначено оптимальні умови отримання 3-амінотіолан-1,1-діоксиду – внесено якісні зміни в процес амінування: вихід цільового продукту збільшено з 75–85 до 93–98 %, селективність – з 85–90 до 95–99 %, тривалість синтезу скорочено до 1,5–2,0 год. Розроблено оригінальні способи виробництва аміну [7–10], детально відпрацьовано питання підготовки й використання катализатора, синтезу і виділення цільового продукту, регенерації аміаку, запропоновано алгоритми розрахунку режимів, створено та освоєно виробництво 12–15 т 3-амінотіолан-1,1-діоксиду на рік.

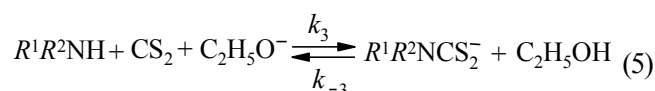
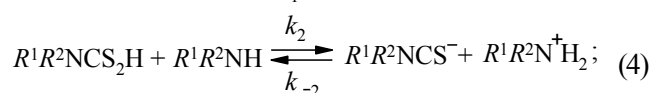
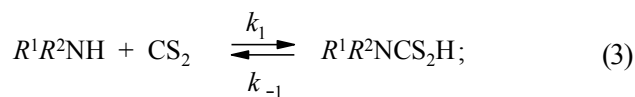
Незважаючи на понад 150-річну історію синтезу дитіокарбаматів, відомі способи [11–20] характеризуються невисокими показниками. Так, у ході отримання N-(1,1-діоксотіолан-3-іл)дитіокарбамату калію [21] дозуванням сірковуглецю у водно-діоксанову суміші

Таблиця 1. Оптимізація синтезу процесу амінування

Номер реалізації	Параметри оптимізації				$\frac{\Delta S}{M}$
	$\frac{T-373}{5}$	$\frac{\tau_p-8400}{1500}$	$\frac{C_{30}/C_{40}-3}{0,5}$	$\frac{m_{\text{кат.}}/M-0,01}{0,0025}$	
1	0,500	0,289	0,204	0,158	1,430
2	-0,500	0,289	0,204	0,159	1,454
3	0,000	-0,578	0,204	0,158	1,537
86	0,559	-1,886	0,038	0,654	1,650
87	0,585	-1,873	-0,086	0,868	1,650
88	0,590	-2,074	-0,109	0,721	1,652
89	0,424	-2,013	0,035	0,822	1,644

$$\begin{aligned}
\frac{d[C_4H_6O_2S]}{dt} = & - \left(22,5 \cdot 10^4 + \frac{[Ca(OH)_2] - 1,35 \cdot 10^{-4}}{8,19 \cdot 10^{-10} + [Ca(OH)_2] \cdot 1,78 \cdot 10^{-5}} \right) \exp\left(-\frac{6 \cdot 10^4}{RT}\right) [C_4H_6O_2S] + \\
& + \left(88,2 \cdot 10^3 + \frac{[Ca(OH)_2] - 1,35 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-9} + [Ca(OH)_2] \cdot 1,32 \cdot 10^{-4}} \right) \exp\left(-\frac{58,5 \cdot 10^3}{RT}\right) [C_4H_6O_2S]_i - 1,25 \cdot 10^{30} \exp\left(-\frac{24,8 \cdot 10^4}{RT}\right) [C_4H_6O_2S]; \\
\frac{d[C_4H_6O_2S]_i}{dt} = & \left(22,5 \cdot 10^4 + \frac{[Ca(OH)_2] - 1,35 \cdot 10^{-4}}{8,19 \cdot 10^{-10} + [Ca(OH)_2] \cdot 1,78 \cdot 10^{-5}} \right) \exp\left(-\frac{6 \cdot 10^4}{RT}\right) [C_4H_6O_2S] - \\
& - \left(88,2 \cdot 10^3 + \frac{[Ca(OH)_2] - 1,35 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-9} + [Ca(OH)_2] \cdot 1,32 \cdot 10^{-4}} \right) \exp\left(-\frac{58,5 \cdot 10^3}{RT}\right) [C_4H_6O_2S]_i - \\
& - 4 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{3,9 \cdot 10^4}{RT}\right) [C_4H_6O_2S]_i \left([NH_3]_0 - [C_4H_7O_2SNH_2] - [(C_4H_7O_2S)_2 NH] \right) - \\
& - 8 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{5 \cdot 10^4}{RT}\right) [C_4H_6O_2S]_i [C_4H_7O_2SNH_2]; \\
\frac{d[C_4H_7O_2SNH_2]}{dt} = & 4 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{3,9 \cdot 10^4}{RT}\right) [C_4H_6O_2S]_i \left([NH_3]_0 - [C_4H_7O_2SNH_2] - \right. \\
& \left. - [(C_4H_7O_2S)_2 NH] \right) - 8 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{5 \cdot 10^4}{RT}\right) [C_4H_6O_2S]_i [C_4H_7O_2SNH_2]; \\
\frac{d[(C_4H_7O_2S)_2 NH]}{dt} = & 8 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{5 \cdot 10^4}{RT}\right) [C_4H_6O_2S]_i [C_4H_7O_2SNH_2]; \\
m_p c_p \frac{dT}{dt} = & -m_p \left[\left(22,5 \cdot 10^4 + \frac{[Ca(OH)_2] - 1,35 \cdot 10^{-4}}{8,19 \cdot 10^{-10} + [Ca(OH)_2] \cdot 1,78 \cdot 10^{-5}} \right) \exp\left(-\frac{6 \cdot 10^4}{RT}\right) \times \right. \\
& \times [C_4H_6O_2S] (-600) + \left(88,2 \cdot 10^3 + \frac{[Ca(OH)_2] - 1,35 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-9} + [Ca(OH)_2] \cdot 1,32 \cdot 10^{-4}} \right) \exp\left(-\frac{58,5 \cdot 10^3}{RT}\right) \times \\
& \times [C_4H_6O_2S]_i (600) + 1,25 \cdot 10^{30} \exp\left(-\frac{24,8 \cdot 10^4}{RT}\right) [C_4H_6O_2S] (111 \cdot 10^3) + \\
& + 4 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{3,9 \cdot 10^4}{RT}\right) [C_4H_6O_2S]_i \left([NH_3]_0 - [C_4H_7O_2SNH_2] - [(C_4H_7O_2S)_2 NH] \right) \times \\
& \left. \times (-36,7 \cdot 10^3) + 8 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{5 \cdot 10^4}{RT}\right) [C_4H_6O_2S]_i [C_4H_7O_2SNH_2] (-56,3 \cdot 10^3) \right] - kF(T - T_T).
\end{aligned} \tag{2}$$

3-амінотіолан-1,1-діоксиду і луку при 0–25 °С вихід цільового продукту не перевищував 70 %, вміст діючої речовини – 75–80 %, кількість відходів становила 12–15 кг/кг цільової сполуки. Проблеми з регенерацією діоксану, необхідність складного промивання, низькі вихід і селективність, занадто велика частка відходів унеможлилювали промислово реалізацію способу, потребували докорінного вдосконалення. Вперше було знайдено альтернативу використанню токсичного діоксану – можливість і доцільність залучення спиртів [22]. На жаль, для вдосконалення процесу приєднання 3-амінотіолан-1,1-діоксиду до сірковуглецю в етанолі марною виявилась спроба застосування відомих уявлень Е.А. Castro про механізм процесу (3)–(5) [23, 24]:



Так, пряме визначення констант етанолізу піперидин- й морфоліндітіокарбаматів призвело до результатів, що відрізняються на порядок від величин, які визначені за механізмом Е.А. Castro (табл. 2), а досліди, проведені з піперидином, метиламіном, діетиламіном (рис. 1), морфоліном та 3-амінотіолан-1,1-діоксидом в

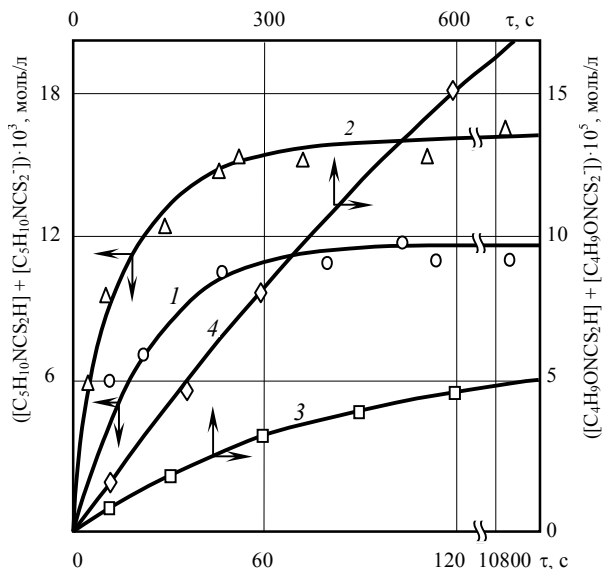


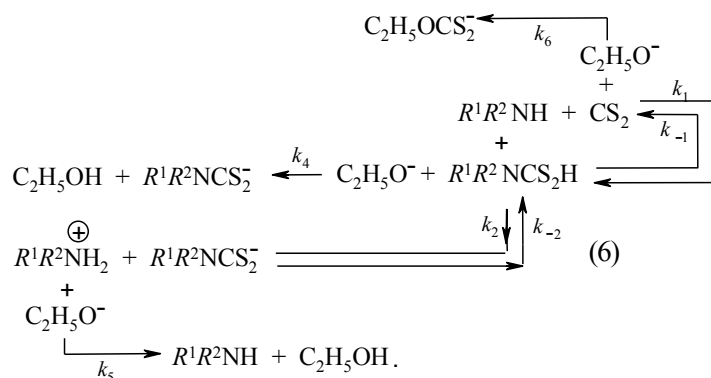
Рис. 1. Вплив етилат-іонів на швидкість взаємодії метиламіну й діетиламіну із сірковуглецем при 293 К: 1 – $[\text{CH}_3\text{NH}_2]_0 = 9 \cdot 10^{-3}$, $[\text{CS}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]_0 \sim 0$ моль/л; 2 – $[\text{CH}_3\text{NH}_2]_0 = 9 \cdot 10^{-3}$, $[\text{CS}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 – $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NH}]_0 = 2,4 \cdot 10^{-4}$, $[\text{CS}_2]_0 = 1,2 \cdot 10^{-4}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]_0 \sim 0$ моль/л; 4 – $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NH}]_0 = 2,4 \cdot 10^{-4}$, $[\text{CS}_2]_0 = 1,2 \cdot 10^{-4}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]_0 = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

присутності етилату калію, показали, що швидкість накопичення піперидиндитіокарбаматів збільшується лише в 3–5 разів, хоча, за існуючими уявленнями, вона за рахунок каталізу $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ мала б зрости майже на 8 порядків. Вперше було пояснено ці відмінності.

Показано, що важливу інформацію про роль етилат-іонів дає аналіз виразу

$$A = \frac{[\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}]_0 - [\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}]^*}{[\text{CS}_2]_0 - [\text{CS}_2]^*} = 1 + \frac{[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^+\text{H}_2]^*}{[\text{R}^1\text{R}^2\text{NCS}_2\text{H}]^* + [\text{R}^1\text{R}^2\text{NCS}_2^-]^*}$$

За $A = 2$ справедливе співвідношення $[\text{R}^1\text{R}^2\text{NCS}_2\text{H}]^* + [\text{R}^1\text{R}^2\text{NCS}_2^-]^* = [\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^+\text{H}_2]^*$. Це можливо лише за умови $[\text{R}^1\text{R}^2\text{NCS}_2^-]^* = [\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^+\text{H}_2]^*$. Інакше, рівність A двом однозначно засвідчує відсутність маршруту (5) і мізерно малу величину $[\text{R}^1\text{R}^2\text{NCS}_2\text{H}]^*$. Реалізація $A < 2$ може бути наслідком як основного каталізу, так і значущості



Таблиця 2. Етаноліз дитіокарбаматів при 25 °С

Дитіокарбамат	Константа швидкості реакції етанолізу, $k_3' \cdot 10^4$, с^{-1}	
	Дані Е.А. Castro	Експеримент
Піперидиндитіокарбамат натрію	0,3	7,7
Морфоліндитіокарбамат натрію	3,5	16

величини $[\text{R}^1\text{R}^2\text{NCS}_2\text{H}]^*$, у цьому разі має місце незначеність. Досліди, проведені з бензиламіном, метиламіном, 3-амінотіолан-1,1-діоксидом, дали $A = 2$. Прямий аналіз накопичення дитіокарбамінової кислоти і дитіокарбаматів в ході приєднання бензиламіну, піперидину, метиламіну і 3-амінотіолан-1,1-діоксиду до сірковуглецю у воді, діоксані й диметилформаміді підтвердив відсутність основного каталізу в ході перетворення, привів до перегляду загально визначених уявлень щодо механізму дитіокарбамінування в етанолі. Вперше доведено, що приєднання амінів до сірковуглецю в етанолі відбувається за схемою (6) [25].

Аналіз запропонованого механізму (6) засвідчив, що $k_1 < k_2$, $k_1 \ll k_4$ і k_5 , в разі $k_1 > k_6$ виправдано отримання дитіокарбаматів у реакторі періодичної дії. При $k_1 \leq k_6$ доцільне поступове введення основи в зону реакції ($[\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}] \gg [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$). З огляду на ускладнення синтезу через високу адгезивність $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^+\text{H}_2$ принциповою умовою селективного отримання є реалізація нерівностей (7) [26]:

$$[\text{CS}_2] \gg [\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}] \gg [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]. \quad (7)$$

Це істотно якісна зміна – вперше доведено необхідність програмованої подачі як аміну, так і основи в розчин сірковуглецю, хибність поширеної процедури крапання CS_2 в суміш аміну й основи. Виходячи з наведеного співвідношення, визначено, що швидкість подачі розчину основи (g_6) концентрацією $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]_1$ має не перевищувати швидкість утворення дитіокарбамінової кислоти, а умовою мінімізації часу синтезу при високій селективності процесів дитіокарбамінування при заданій масі реакційної суміші (m) є дотримання рівності

$$g_6^* [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]_1 = k_1 [\text{CS}_2] [\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}] m. \quad (8)$$

Взявши за ключові речовини сірковуглець, амін, етилат калію та етилксантогенат, розроблено узагальнену математичну модель процесів дитіокарбамінування, в якій враховано зміну маси рідкої фази не лише через введення аміну й основи, а й унаслідок обмеженої розчинності цільового продукту (9).

Розроблено процедуру розрахунку, визначено

$$\begin{aligned} \frac{d[C_2H_5O^-]}{d\tau} + \frac{[C_2H_5O^-]}{m} \frac{dm}{d\tau} &= \frac{g_6}{m} [C_2H_5O^-]_1 - k_4 [R^1R^2NCS_2H][C_2H_5O^-] - \\ &- k_5 [R^1R^2N^+H_2][C_2H_5O^-] - k_6 [CS_2][C_2H_5O^-]; \\ \frac{d[CS_2]}{d\tau} + \frac{[CS_2]}{m} \frac{dm}{d\tau} &= -k_1 [CS_2][R^1R^2NH] + k_{-1} [R^1R^2NCS_2H] - k_5 [CS_2][C_2H_5O^-] m; \\ \frac{d[R^1R^2NH]}{d\tau} + \frac{[R^1R^2NH]}{m} \frac{dm}{d\tau} &= \frac{g_2}{m} [R^1R^2NH]_1 - k_1 [CS_2][R^1R^2NH] + k_{-1} [R^1R^2NCS_2H] - \\ &- k_2 [R^1R^2NH][R^1R^2NCS_2H] + k_{-2} [R^1R^2NCS_2^-][R^1R^2N^+H_2] + k_5 [R^1R^2N^+H_2][C_2H_5O^-]; \\ \frac{d[C_2H_5OCS_2^-]}{d\tau} + \frac{[C_2H_5OCS_2^-]}{m} \frac{dm}{d\tau} &= k_6 [CS_2][C_2H_5O^-]; \\ (1-p\mu) \frac{dm}{d\tau} &= g_2 + g_6 - (k_4 [R^1R^2NCS_2H][C_2H_5O^-] + k_5 [R^1R^2N^+H_2][C_2H_5O^-]) m\mu; \\ [R^1R^2NCS_2H] &= 2 \left(\frac{[CS_2]_0 m_0}{m} - [CS_2] \right) - \frac{[R^1R^2NH]_1 g_2 \tau}{m} + [R^1R^2NH] - 2[C_2H_5OCS_2^-] - \\ &- \frac{m_0 + (g_2 + g_6)\tau - m}{m\mu} - p; \\ [R^1R^2N^+H_2] &= [C_2H_5OCS_2^-] + \frac{[R^1R^2NH]_1 g_2 \tau}{m} - [R^1R^2NH] - \frac{[CS_2]_0 m_0}{m} + [CS_2]; \\ [R^1R^2NCS_2^-] &= p + [R^1R^2N^+H_2]. \end{aligned} \tag{9}$$

кінетичні константи процесу отримання N-(1,1-діоксотіолан-3-іл)дитіокарбамату калію, його теплофізичні та термохімічні характеристики. З урахуванням зміни енергії реакційної системи в результаті введення аміну та етилату, їх розчинення, хімічних перетворень, кристалізації цільового продукту побудовано адекват-

ну (рис. 2) математичну модель.

Виходячи з вимог (7) і (8), доведено доцільність оптимізації процесу з позиції максимізації продуктивності за N-(1,1-діоксотіолан-3-іл)дитіокарбаматом калію, співвіднесеної з масою введеного в реактор 3-амінотіолан-1,1-діоксиду. Чисельний аналіз моделі (9) [25, 27] дозволив визначити найбільш раціональне співвідношення подачі етилату й аміну ($g_2/m_0 = (6 \div 8) \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$) (рис. 3), знайти оптимальні умови син-

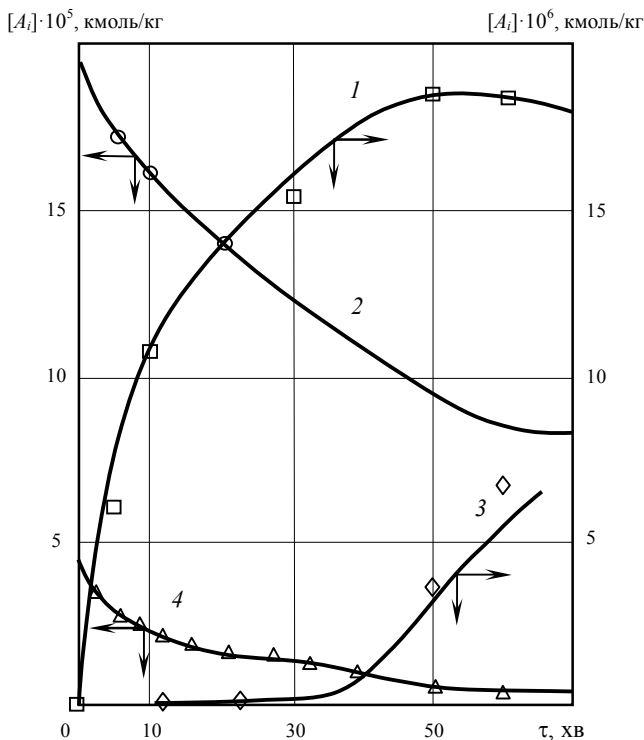


Рис. 2. Зіставлення розрахункових (лінії) і експериментальних (точки) значень концентрацій ключових речовин: 1 – $(C_4H_7O_2SNHCS_2H + C_4H_7O_2SNHCS_2^-)$; 2 – CS_2 ; 3 – $C_2H_5OCS_2^-$; 4 – $C_4H_7O_2SNH_2$

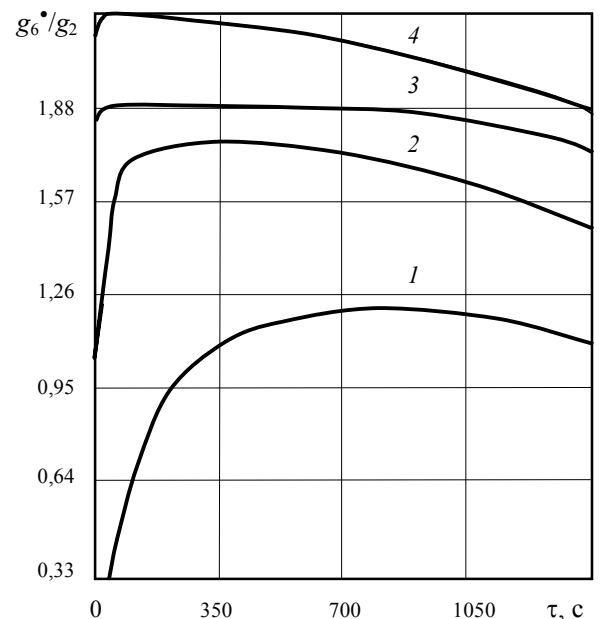


Рис. 3. Розподіл відношення витрат етилату й аміну в часі: 1 – $g_2/m_0 = 6,82 \cdot 10^{-3}$; 2 – $g_2/m_0 = 6,82 \cdot 10^{-4}$; 3 – $g_2/m_0 = 6,82 \cdot 10^{-5}$; 4 – $g_2/m_0 = 6,82 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$

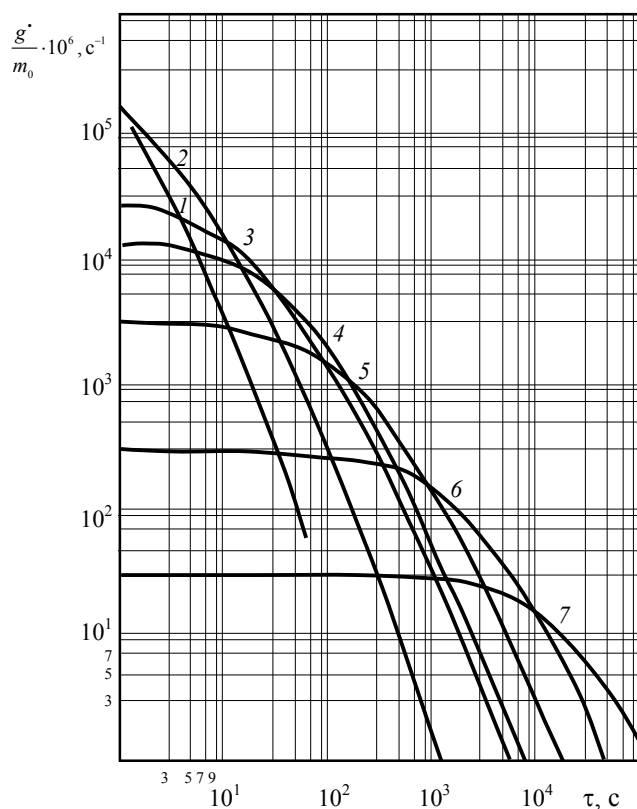


Рис. 4. Оптимальний розподіл у часі підведення етилату:
 1 – $k_1 = 1 \cdot 10^3$; 2 – $k_1 = 1 \cdot 10^2$; 3 – $k_1 = 1 \cdot 10$; 4 – $k_1 = 4,5$; 5 – $k_1 = 1$;
 6 – $k_1 = 1 \cdot 10^{-1}$; 7 – $k_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ кг/(кмоль·с)

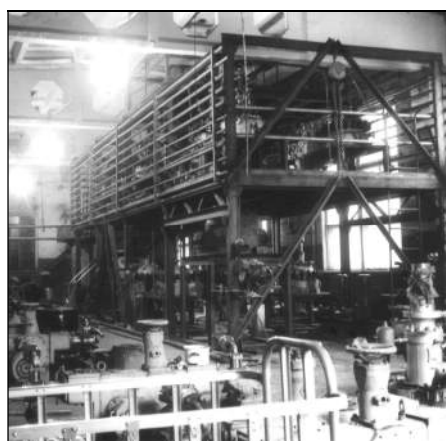
тезу, розробити оригінальні способи [28–34] одержання N-(1,1-діоксотіолан-3-іл)дитіокарбамату калію. Вихід цільового продукту зріс з 70 % до 85–90 %, вміст – з 75–80 % до 95–98 %, кількість відходів скорочено в 20–25 разів, до 0,5–0,7 кг на 1 кг СКК.

Аналіз продуктів взаємодії 3-амінотіолан-1,1-діоксиду з CS_2 за нехтування співвідношенням (7) показав, що через значну інкрустацію поверхні реактора внаслідок утворення адгезивного $R^1R^2N^+H_2$ процес істотно ускладнюється, вихід продукту зменшується. Для випадку, коли продукт $R^1R^2N^+H_2$ не утворює

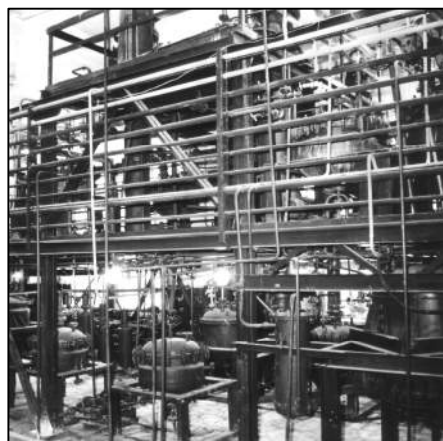
липкого осаду, є доцільним одномоментне завантаження всього аміну в реактор. Розроблено співвідношення, які зробили можливим визначення в загальному вигляді оптимального розподілу швидкості подачі етилату в зону реакції для ряду амінів із різною реакційною здатністю ($1 \cdot 10^{-2} \leq k_1 \leq 1 \cdot 10^3$ г/(моль·с)). Запропоноване сімейство функцій (рис. 4) зводить задачу оптимізації до знаходження константи швидкості реакції приєднання аміну до сірковуглецю і вибору відповідної кривої $g^*/m_0 = f(\tau)$.

Розроблено технологічний процес отримання N-(1,1-діоксотіолан-3-іл)дитіокарбамату калію; кількісно описано вузли фільтрування, сушіння, розчинення КОН в етанолі; визначено фізико-хімічні характеристики сумішей; проведено корозійні випробування; розроблено вихідні дані; спроектовано, побудовано (рис. 5, а) й освоєно комплекс установок потужністю до 20 т Сульфокарбатиону-К (СКК) на рік (рис. 5, б), виготовлено понад 17 т препарату. Розроблено вихідні дані для техніко-економічного розрахунку дослідно-промислового виробництва СКК потужністю 150 т/рік [6].

Протруйник Сульфокарбатион-К. Великої шкоди сільськогосподарським культурам завдають кореневі гнилі – група захворювань, що уражують корені, прикореневу частину стебла, підземні міжвузля, вузол кущіння [35]. Використання протруйників захищає насіння від комплексу збудників хвороб. Встановлено, що Сульфокарбатион-К активно пригнічує гриби родів *Pythium*, *Fusarium*, *Rhizoctonia*, *Phoma*; *Tilletia*, *Ustilago*, *Helminthosporium*, *Puccinia* та ін. У ході лабораторних і польових досліджень, виробничих і державних випробувань фахівці Інституту цукрових буряків, Інституту захисту рослин, Інституту землеробства, Національного аграрного університету, ВНДХЗЗР довели, що порівняно з контролем і низкою відомих препаратів Сульфокарбатион-К за істотно менших питомих витрат на обробку насіння ефективніший проти корневих гнилей, вірогідно пригнічує розвиток як летючої, так і кам'яної сажки, підвищує польову схожість, масу



а



б

Рис. 5. Комплекс установок виробництва СКК

Таблиця 3. Ефективність застосування СульфокARBATіОНУ-К на різних культурах

Культура (хвороба – спосіб застосування)	Норма витрати СКК, кг/т	Приріст урожаю до контролю, т/га (%)	Норма витрати еталона, кг/т (л/т)	Приріст урожаю порівняно з еталоном, т/га (%)
Буряки цукрові (кореневі гнилі – обробка насіння)	4,0	–	4	1,1–3,0 (4–50)
Пшениця яра (кореневі гнилі – сажка, обробка насіння)	0,25	0,60 (20)	0,5–2,0	0,16–0,50 (5–25)
Пшениця озима (кореневі гнилі, сажка – обробка насіння)	0,2–0,6	0,51–0,53 (14)	0,5–3,0	0,05–0,15 (3–10)
Ячмінь (кореневі гнилі, сажка – обробка насіння)	1,0–2,0	0,44–1,33 (24–39)	0,5–2,0	0,25–1,15 (19–30)
Кукурудза на зерно (сажка – об- робка насіння)	1,0	0,77–0,86 (16)	2,0–3,0	0,92–1,7 (3–18)
Кукурудза на силос (сажка – об- робка насіння)	1,0	12,85 (46)	2,0	9,70 (32)
Просо (сажка – обробка насіння)	1,0	1,42 (60)	2,0	0,08 (1,7)
Ріпак озимий (кореневі гнилі – обробка насіння)	0,25–0,4	0,27–0,67 (21–27)	2,0–2,5	0,05–0,42 (3–19)
Гречка (грибкові захворювання – обробка насіння)	0,25	0,4–1,0 (24–65)	–	–
Картопля (фітофтороз, макро- споріоз – обприскування рослин)	3 кг/га	15,13 (100)	3 кг/га	1,89 (7)

проростків, густоту насаджень, вирізняється високою біологічною ефективністю дії, забезпечує статистично достовірний приріст урожаю цукрових буряків, пшениці, ячменю, кукурудзи, проса, ріпаку, гречки, картоплі [6, 21, 36, 37] (табл. 3).

Дослідження гострої пероральної, дермальної, інгаляційної токсичності, подразнювальної дії на шкіру, слизові оболонки, сенсibiliзуючої дії, кумулятивних властивостей, мутагенної, тератогенної, ембріотоксичної, гонадотоксичної та канцерогенної дії показало [6, 38–41], що СульфокARBATіОНУ-К належить до 3-го класу небезпеки, в той час як значна кількість протруйників – до 2 класу. Доведено, що продукти розпаду СКК малостійкі, для теплокровних малотоксичні і в організмі не накопичуються. Визначено гігієнічні нормативи і встановлено, що вплив СКК на працівників не перевищує допустимого [42–45]. У ході досліджень при проведенні виробничих випробувань у зерні пшениці, проса, ячменю, кукурудзи, гречки, ріпаку, цукрових буряках і картоплі СКК не знайдено за максимальної чутливості методу визначення. Встановлено, що СКК не завдає шкоди нецільовим об'єктам: комахам-запилювачам, риbam, дафніям, водоростям, птахам, дичині, черв'якам тощо, дає змогу поліпшити умови праці, зменшити пестицидне навантаження на довкілля.

Вперше в історії України Міністерство охорони навколишнього середовища зареєструвало зі статусом “постійна реєстрація” вітчизняний препарат СульфокARBATіОНУ-К, який не поступається, а в багатьох випадках і переважає кращі світові зразки. Порівняно з відомими протруйниками низькі питомі витрати СКК для обробки насіння пшениці (0,2–0,6 кг/т), ячменю (1–2 кг/т), кукурудзи (1 кг/т), проса (0,5–1,0 кг/т), гречки (0,1–0,25 кг/т), ріпаку (0,25–0,4 кг/т), цукрових буряків (4 кг/т) та обробки сходів картоплі (1,5–3,0 кг/га) зменшують пестицидне навантаження на довкілля, негативний вплив на здоров'я людей, скорочують витрати на обробку насіння. Створено низку оригінальних способів застосування СКК при вирощуванні пшениці, буряків, гречки, проса, ріпаку, ячменю, кукурудзи, картоплі [46–54].

Згідно із затвердженим НПО “Укрцукор” економічним ефектом від застосування СКК як протруйника насіння цукрових буряків (46,4 руб/га \equiv 69,25 дол. США/га) замість тетраметилтіурамдисульфід (ТМТД), прямий прибуток від використання СКК на площі понад 400 тис. га перевищив 27 млн дол. США. У результаті співробітництва з італійською фірмою “Сер-Італія” за рахунок СКК в Україну залучено понад 100 тис. дол. США інвестицій.

Широке застосування СКК при вирощуванні цукрових буряків спричинило публікації виробниками одного з найкращих в світі протруйника Тачигарену (“Санкіо Ко., Лтд” і “Сумітомо Корпорейшн”, Японія) листівки й буклета, в яких стверджувалась неспроможність СульфокARBATіОНУ-К порівняно з Тачигареном. Детальний аналіз в Антимонопольному комітеті України та арбітражному суді м. Київ із залученням провідних фахівців довів безпідставність нарікань на адресу СКК. Рішенням Антимонопольного комітету

Детальний аналіз в Антимонопольному комітеті України та арбітражному суді м. Київ із залученням провідних фахівців довів безпідставність нарікань на адресу СКК. Рішенням Антимонопольного комітету

Таблиця 4. Результати клінічних досліджень

Показник	Клінічна база			Значення показника	
	Національна медична академія післядипломної освіти (КМАПО)	Національний медичний університет (НМУ)	Київський обласний шкірвендиспансер (КОШВД)		
Оцінка ефективності (1– найкраща за 4-бальною шкалою)	ТД	1,45 ± 0,24	1,32 ± 0,20	1,18 ± 0,16	1,32 ± 0,20
	Клотримазол	1,95 ± 0,32	1,80 ± 0,45	2,70 ± 0,34	2,15 ± 0,37
	Мікозолон	2,40 ± 0,50	2,10 ± 0,52	2,50 ± 0,38	2,33 ± 0,47
Тривалість лікування, діб	ТД	13,05 ± 2,18	12,28 ± 1,15	12,24 ± 0,85	12,52 ± 1,39
	Клотримазол	16,75 ± 1,73	16,90 ± 4,19	19,30 ± 3,22	17,65 ± 3,05
	Мікозолон	17,30 ± 1,72	17,20 ± 2,13	20,10 ± 3,68	18,20 ± 2,51
Переносність препарату (1 – найкраща за 5-бальною шкалою)	ТД	1,20 ± 0,29	1,04 ± 0,06	1,04 ± 0,08	1,09 ± 0,14
	Клотримазол	2,00 ± 0,26	1,60 ± 0,50	2,00 ± 0,58	1,87 ± 0,45
	Мікозолон	1,10 ± 0,23	1,05 ± 0,11	1,40 ± 0,37	1,18 ± 0,24

України фірми були оштрафовані та змушені довести до відома споживачів Сульфокарбатиону-К спростування, вибачитись перед ІБОНХ НАН України і сплатити кілька десятків тисяч дол. США Інституту за спробу принизити можливості СКК. Це один із небагатьох випадків за всю історію колишнього СРСР і України визнання високої спроможності української розробки [55].

З метою зменшення загрози формування стійких рас патогенів на базі Сульфокарбатиону-К було створено низку захисних засобів системно-контактної дії. Використання запропонованих бакових сумішей СКК + Фундазол, СКК + Бавестін та розробленої препаративної форми СКК + Карбендазим за питомої витрати в 3,1–6,2 раза меншої, ніж у разі застосування Вітаваксу 200 ФФ, забезпечує збільшення врожаю пшениці озимої на 0,09–0,53 т/га (2–11,5 %), ярої – на 0,404–0,546 т/га (19,5–26,3 %). Бакова суміш СКК + Фундазол порівняно з Вітаваксом 200 ФФ підвищує врожай кукурудзи на 5,6 %, а композиція СКК+ Карбендазим – на 8,7 %.

Антимікотик Теобон-дитіомікоцид. Було показано, що N-(1,1-діоксотіолан-3-іл)дитіокарбамат калію активно пригнічує як хвороботворні гриби *Candida albicans*, *Candida tropicalis*, *Trichophyton rubrum*, *Microsporum canis*, так і грампозитивні (*S. Aureus*) та малочутливі навіть до пеніциліну грамнегативні бактерії (*E. coli*, *S. flexneri*, *Kl. pneumoniae*, *P. aeruginosa*). Збільшення вмісту діючої речовини в СКК до 99,5–99,9 % за рахунок вдосконалення способу одержання дозволило створити оригінальний високоефективний антимікотик – Теобон-дитіомікоцид (ТД) [6, 56–58].

Проведено всебічне вивчення можливої шкідливої дії N-(1,1-діоксотіолан-3-іл)дитіокарбамату калію на організм лабораторних тварин з метою запобігання побічного несприятливого впливу на людину. В результаті дослідження гострої токсичності, кумулятивних властивостей, шкірно-резорбтивної, місцевої

подразнювальної дії на шкіру та слизові оболонки, алергенних властивостей, впливу на показники, що характеризують стан серцево-судинної, дихальної, центральної нервової системи, печінки, нирок, крові, можливості виникнення віддалених ефектів дії (мутагенного, канцерогенного, тератогенного, ембріотоксичного, впливу на репродуктивну функцію) встановлено, що ТД не чинить негативного побічного впливу [6, 38, 59].

Доведено доцільність використання ТД з вмістом N-(1,1-діоксотіолан-3-іл)дитіокарбамату калію 99,5–99,9 % у вигляді 3%-го водного розчину та 5%-ї мазі на основі вазеліну. Показники загальноклінічного аналізу крові і сечі, біохімічні показники крові до і після лікування відповідали нормі, що засвідчує відсутність загальнотоксичного впливу на організм пацієнтів і добре узгоджується з токсиколого-гігієнічною характеристикою ТД [6]. Дослідження показали, що за спектром антимікотичної дії, ефективністю, переносністю, тривалістю лікування ТД статистично вірогідно переважає всесвітньовідомі референтні препарати (табл. 4).

Розроблено схему лікування мікозів шкіри ТД, яку використовують у медичній практиці.

Теобон-дитіомікоцид у вигляді субстанції та мазі внесено до Державного реєстру лікарських засобів. За всю історію УРСР і України це лише другий вітчизняний оригінальний антимікотик. Застосування і виробництво ТД базується на низці винаходів [60–67].

Вперше розроблено й освоєно екологічно безпечне безвідходне виробництво, здатне забезпечити щорічний випуск 110–150 тис. туб мазі ТД. Виготовлено і передано до мережі аптек понад 65 тис. упаковок мазі (рис. 6).

Встановлено, що застосування 2–5%-го водного розчину ТД для просочення перев'язувальних матеріалів істотно скорочує термін загоювання ран і виразок. Застосування ТД для місцевого лікування хворих на пухирні дерматози та екземи сприяло швидшому при-



Рис. 6. Мазь Теобон-дифлюмікоцид, рекламна листівка

пиненню мокнення та епітелізації шкіри [68].

Отже, вперше сформульовано принципи форсованого високоселективного отримання 3-амінотіолан-1,1-діоксиду і дитіокарбаматів, що дозволило створити наукові засади раціонального промислового виробництва N-(1,1-діоксотіолан-3-іл)дитіокарбамату калію – діючої речовини вискоєфективних, вперше в історії України розроблених, зареєстрованих і впроваджених оригінальних вітчизняних імпортозаміщуючих фунгіциду для обробки насіння СКК (використано при вирощуванні сільськогосподарських культур на площі понад 400 тис. га) та антимікотика ТД (виготовлено й передано до мережі аптек понад 65 тис. туб мазі).

Про світовий рівень розробки свідчить перевага СКК при вирощуванні сільськогосподарської продукції порівняно з всесвітньо відомими Вітаваксом, Фундазолем, Раксиллом, ТМТД, визнання японськими фірмами “Санкіо Ко., Лтд” та “Сумітомо Корпорейшн” того факту, що СКК не поступається японському Та-чигарену, одному з найкращих у світі протруйників насіння цукрових буряків – обидва препарати “є вискоєфективними як у захисті сходів цукрових буряків від коренеїда, так і в збереженні врожаю коренеплодів”. Оригінальний вітчизняний антимікотик ТД за ефективністю і переносністю переважає відомі, найуживаніші закордонні антимікотики місцевого застосування.

Прямий прибуток від підвищення врожайності цукрових буряків на площі понад 400 тис. га перевищив 27 млн дол. США. Впровадження СКК забезпечило надходження в Україну понад 100 тис. дол. США інвестицій. СКК, ТД, технологія їх виробництва можуть стати предметом експорту наукоємної продукції.

1. Пархоменко П.И., *Методы получения реактивов и особо чистых веществ*, 1975, **28**, 5–7.
2. *Pat.* 2219006 USA, 1C3 C 07D 333/48, Detlef

Delfs, Leverkusen, Publ. 21.01.38.

3. *Pat.* 2291798 USA, 1C3 C 07D 333/48, Detlef Delfs, Leverkusen, Publ. 25.09.40.

4. *Pat.* 489974 GB, 1C3 C 07D 333/48, Carpmals and Ransford, Publ. 08.02.37.

5. Кононов А.В., Шкарапута Л.Н., Сидоренко В.М. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1988, **35**, 53–55.

6. Производные 3-тиолен-1,1-диоксида. Технология, опыт применения, перспективы, Л.Н. Шкарапута, Н.Н. Доля, В.И. Степаненко и др., Под ред. Л.Н. Шкарапуты, Киев, Наук. думка, 2014.

7. Шкарапута Л.Н., Даниленко В.В., Сидоренко В.М. и др., А.с. 1385557 СССР МКИЗС 07 D 333/48. Не публикуется.

8. Шкарапута Л.Н., Даниленко В.В., Сидоренко В.М. и др., А.с. 1335558 СССР МКИЗС 07 D 333/48. Не публикуется.

9. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Сидоренко В.М. та ін., *Пат. України* № 19942, 1997, Бюл. № 6.

10. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Сидоренко В.М. та ін., *Пат. України* № 19943, 1997, Бюл. № 6.

11. Debus H., *Annalen der Chemie und Pharmacia*, 1850, 26–34.

12. Бьрько В.М., *Дитиокарбаматы*, Москва, Наука, 1984.

13. Zahradnik R., *Chemische listy*, 1956, **50** (6), 1885–1891.

14. Bode H., *Zeitschrift fur analytische Chemie*, 1954, **142** (6), 414–423.

15. Zahradnik R., *Chemische listy*, 1956, **50** (5), 808–816.

16. Zahradnik R., Zuman P., *Ibid.*, 1958, **52** (2), 231–242.

17. Miller D.H., Latimer R.A., *Can. J. Chem.*, 1962, **40** (2), 246–255.

18. Hester W., *Pat.* 2.317.765 USA, (C1.167–22), Publ. 27.03.43.

19. Mugniev P., *Pat.* 2.855.418 USA, (C1.260-429), Publ. 07.10.58.

20. Schaefer F., Schmidt F., *Pat.* 1.118.186 ІК³ С 07 С (C1. 12017/02), Publ. 20.06.62.

21. Безменова Т.Э., Пшеничук Р.Ф., Пархоменко П.И. и др., А.с. 1098243 СССР, МКИЗС С07 D 333/48. Не публикуется.

22. Шкарапута Л.Н., Кононов А.В., Поляков А.Д., *Укр. хім. журн.*, 1994, **60** (2), 205–209.

23. Castro E.A., Cortes R., Santos J.G. et al., *J. Org. Chem.*, 1982, **47** (19), 3774–3777.

24. Castro E.A., Pena S.A., Santos J.G. et al., *J. Org. Chem.*, 1984, **49** (5), 863–866.

25. Шкарапута Л.М., Кононов О.В., Поляков О.Д., *Доп. АН УРСР. Сер. Б*, **12**, 1990, 31–36.

26. Шкарапута Л.Н., Кононов А.В., Поляков А.Д., *Укр. хім. журн.*, 1991, (9), 979–989.

27. Шкарапута Л.Н., Кононов А.В., Поляков А.Д.,

- Тищенко Л.А., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1993, **45**, 67–71.
28. Шкарапута Л.Н., Даниленко В.В., Поляков А.Д. и др., *А.с.* 1489145 СССР, МКИ³ С 0Г Д 333/48. Не публикується.
29. Шкарапута Л.Н., Кононов О.В., Поляков О.Д., *А.с.* № 1822146, 1992.
30. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Поляков О.Д. та ін., *Пат.* України № 19887, 1997, Бюл. № 6.
31. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Поляков О.Д. та ін., *Пат.* України № 19941, 1997, Бюл. № 6.
32. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Язловицький А.В., Кухар В.П., *Пат.* України № 30599 А, 2003, Бюл. № 1.
33. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Морозова І.П. та ін., *Пат.* України № 80208, 2007, Бюл. № 13.
34. Шкарапута Л.Н., Даниленко В.В., Поляков А.Д. и др., *А.с.* СССР № 1489145, зареєстр. 22 лютого 1989 г.
35. Доля М.М., Покозій Й.Т., Мамчур Р.М., *Фітосанітарний моніторинг*, Київ, ННЦ ІАЕ, 2004.
36. Шкарапута Л.Н., Даниленко В.В., Сасінович Л.М., *Защита и карантин растений*, 1997, (12), 15.
37. Шкарапута Л.М., Доля М.М., Даниленко В.В. та ін., *Карантин і захист рослин*, 2009, (1), 19–21.
38. Шкарапута Л.М., Сасінович Л.М., Даниленко В.В. та ін., *Соврем. пробл. токсикологии*, 2002, (2), 67–72.
39. Пельо І.М., Шкарапута Л.Н., Даниленко В.В. и др., *Там же*, 2008, (3), 37–42.
40. Пельо І.М., Шкарапута Л.М., Омельчук С.Т. та ін., *Мед. перспективи*, 2009, **14** (3), 104–109.
41. Шкарапута Л.М., Омельчук С.Т., Пельо І.М. та ін., *Пробл. екології та медицини*, 2011, **15** (1–2), 36–42.
42. Шкарапута Л.М., Сасінович Л.М., Тищенко Л.О. та ін., *Актуальні питання гігієни та екол. безпеки України*, Київ, **5**, 21–22.
43. Шкарапута Л.Н., Сасінович Л.М., Даниленко В.В. и др., *Гігієна населен. місць*, Київ, **49**, 114–121.
44. Шкарапута Л.М., Омельчук С.Т., Сасінович Л.М. та ін., *Пробл. військ. охорони здоров'я*, 2011, (30), 165–174.
45. Шкарапута Л.М., Омельчук С.Т., Сасінович Л.М. та ін., *Військ. медицина України*, 2011, (3).
46. Шкарапута Л.Н., Даниленко В.В., Скляр В.Т. и др., *А.с.* № 1492502, 1989.
47. Шкарапута Л.Н., Яшовский И.В., Овдеенко А.П., Денисюк Л.О. и др., *А.с.* № 1578860, 1990.
48. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Пархоменко П.І. та ін., *А.с.* № 1715277, Бюл. № 8, 1992.
49. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Пшеничук Р.Ф. та ін., *Пат.* України № 20528 А, Бюл. № 1, 1998.
50. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Чабан В.С., Пшеничук Р.Ф., *Пат.* України № 23291, Бюл. № 4, 1998.
51. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Чабан В.С., Доля М.М., *Пат.* України № 33572 А, Бюл. № 1, 2001.
52. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Скляр В.Т., *Пат.* України № 20510 А, 1997.
53. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Доля М.М. та ін., *Пат.* України № 84382, Бюл. № 19, 2008.
54. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Доля М.М. та ін., *Пат.* України на корисну модель № 30785, 2008, Бюл. № 5.
55. Шкарапута Л.М., *Каталіз і нефтехімія*, 2013, **22**, 67–73.
56. Медведь О.В., Шкарапута Л.М., В.Г. Коляденко та ін., *Укр. журн. дерматології, венерології, косметології*, 2011, **3** (42), 83–86.
57. Коляденко В.Г., Степаненко В.І., Глухенький Б.Т., Шкарапута Л.Н. та ін., *Там саме*, 2002, (4), 35–37.
58. Коляденко В.Г., Степаненко В.І., Шкарапута Л.М. та ін., *Вісн. фармакології та фармацевції*, 2006, (5), 17.
59. Шкарапута Л.Н., Сасінович Л.М., Баглий І.А. и др., *Соврем. пробл. токсикологии*, 2001, (2), 68–73.
60. Луйк О.І., Шкарапута Л.М., Кононов О.В., Могілевич С.Є., *Пат.* України № 23368 А, 1998, Бюл. № 4.
61. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Тищенко Л.О. та ін., *Пат.* України на корисну модель № 60476, 2011, Бюл. № 12.
62. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Тищенко Л.О., Кухар В.П., *Пат.* України № 38941 А, 2001, Бюл. № 4.
63. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Тищенко Л.О. та ін., *Пат.* України на корисну модель № 59343, 2011, Бюл. № 9.
64. Луйк О.І., Рудиченко В.Ф., Шкарапута Л.М., Коляденко В.Г., *Пат.* України № 23369 А, 1998, Бюл. № 4.
65. Шкарапута Л.М., Даниленко В.В., Тищенко Л.О. та ін., *Пат.* України на корисну модель № 60475, 2011, Бюл. № 12.
66. Шкарапута Л.М., Тищенко Л.О., Шевченко Л.А., Кухар В.П., *Пат.* України на корисну модель № 89605, опубл. 14.02.2014, Бюл. № 8.
67. Шкарапута Л.М., Тищенко Л.О., Шевченко Л.А., Кухар В.П., *Пат.* України, № 108310, опубл. 12.05.2014, Бюл. № 9.
68. Коляденко В.Г., Степаненко В.І., Шкарапута Л.М. та ін., *Укр. журн. дерматології, венерології, косметології*, 2006, **1** (20), 64–67.

Надійшла до редакції 12.10.2015 р.

Разработка и внедрение высокоэффективных антимикробных средств для сельского хозяйства и медицины

*Л.Н. Шкарапута¹, В.И. Степаненко², Л.М. Сасинович¹, Н.Н. Доля³,
Р.Ф. Пиеничук⁴, Л.А. Тищенко¹, В.В. Даниленко¹,
Я.В. Цехмистер², Л.Г. Яковичин⁵, Л.А. Шевченко¹*

¹*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-98-00;*

²*Национальный медицинский университет им. А.А. Богомольца,
Украина, 01601 Киев, бул. Шевченко, 13;*

³*Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины,
Украина, 03041 Киев, ул. Героев Обороны, 15;*

⁴*Институт биоэнергетических культур и сахарной свеклы,
Украина, 03141 Киев, ул. Клиническая, 25;*

⁵*ТОВ “Земля и воля”,*

Украина, 17400 Черниговская обл., Бобровица, ул. Черниговская, 34

Впервые сформулированы закономерности процесса аминирования 3-тиолен-1,1-диоксида, определена лимитирующая стадия, предложен ряд эффективных катализаторов, создана адекватная математическая модель процесса, определены оптимальные условия, радикально упрощен процесс получения 3-аминотиолен-1,1-диоксида. Доказана несостоятельность известных представлений о роли этилат-ионов в ходе присоединения сероуглерода к аминам, предложен и количественно описан адекватный механизм процессов дитиокарбаминирования. Впервые сформулированы принципы форсированного высокоселективного получения дитиокарбаматов, что дало возможность создать научные основы оптимального промышленного производства N-(1,1-диоксотиолен-3-ил)дитиокарбамата калия – действующего вещества высокоэффективных отечественных оригинальных препаратов: фунгицида для обработки семян Сульфокарбатиона-К и лекарственного средства для лечения и профилактики грибковых заболеваний кожи – Теобона-дитиомикоцида. В результате исследования острой пероральной, дермальной, ингаляционной токсичности, раздражающего действия на кожу, слизистые оболочки, сенсибилизирующего действия, кумулятивных свойств, мутагенного, тератогенного, эмбриотоксического, гонадотоксического и канцерогенного действия обоснованы гигиенические нормативы применения Сульфокарбатиона-К при выращивании сельскохозяйственной продукции. В ходе клинических исследований разработаны схемы лечения грибковых поражений кожи с помощью Теобона-дитиомикоцида, доказаны его преимущества по сравнению с широкоупотребляемыми антимикотиками.

The development and introduction of high-efficiency antimicrobial products for agriculture and medicine

*L.M. Shkaraputa¹, V.I. Stepanenko², L.M. Sasinovich¹, M.M. Dolya³,
R.F. Pshenichuk⁴, L.O. Tyshchenko¹, V.V. Danilenko¹,
Ya.V. Tsekhmister², L.G. Yakovishin⁵, L.A. Shevchenko¹*

¹*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Ukraine, 02660 Kyiv, Kharkivs'ke shosse, 50; tel.: (044) 559-98-00;*

²*O.O. Bogomolets National Medical University,
Ukraine, 01601 Kyiv, Bul. Shevchenko, 13;*

³*National University of bioresources i Environmental Sciences of Ukraine,
Ukraine, 03041, Geroyev Oborony Str., 15;*

⁴*Institute of Bioenergy Crops and Sugar Beet,
Ukraine, 03141 Kyiv, Klinichna Str., 25;*

⁵*TOV "Zemlya i volya",
Ukraine, 17400 Chernigiv Region, Bobrovitsa, Chernigivs'ka Str., 34*

Laws of amination process of 3-thiolen-1,1-dioxide were formulated for the first time, the limiting stage was defined, a series of effective catalysts was proposed, an adequate mathematical model of the process was created, the optimal conditions were established and preparation of 3-aminotiolan-1,1-dioxide was drastically simplified. The inconsistency of current interpretation of role of ethoxide-ion in the adjoining of carbon disulfide to amines was proved; an adequate mechanism of dithiocarbamation processes was proposed and quantitatively described. The principles of accelerated highly selective synthesis of dithiocarbamates were formulated for the first time, which enabled to created the scientific basis of the optimum industrial manufacturing of N-(1,1-dioxothiolan-3-yl)dithiocarbamate potassium – the active ingredient of high-performance domestic original drugs: Sulfokarbation-K, a fungicide for seeds treatment, and Teobon-ditiomikotsid, a drug product for the treatment and prophylaxis of fungal skin diseases. As a results of study of acute peroral, dermal, inhalation toxicity, irritant action to the skin, mucous membranes, sensitizing effect, cumulative properties, mutagenic, teratogenic, embryotoxic, gonadotoxic, carcinogenic effects, the hygienic standards of Sulfokarbation-K use for cultivation of agricultural products were justified. In the course of clinical trials, therapeutic regimens with the use of Teobon-ditiomikotsid in fungal infections of the skin were developed; Teobon-ditiomikotsid advantages as compared to the commonly used antifungals were proved.

Моделирование редокс-процессов при адсорбции тиолсодержащих аминокислот и кислорода на поверхности золотого катода

И.Е. Миронюк, О.С. Кругляк, Н.В. Нестюк, Г.С. Шаповал

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1; тел.: (044) 559-70-63;
e-mail: i_myronyuk@ukr.net

Редокс-процессы, сопровождающие адсорбцию цистеина и ацетилцистеина на поверхности золотого катода в присутствии кислорода, исследованы методами спектроскопии электрохимического импеданса и дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Установлено, что наряду с восстановлением тиолсодержащих аминокислот происходит их окисление продуктами восстановления кислорода. В результате взаимодействия с активными продуктами восстановления кислорода энергия адсорбции и число латеральных связей цистеина снижаются за счет изменения механизма его адсорбции, в то время как энергия латеральных связей ацетилцистеина возрастает.

Биоорганические реакции, протекающие на поверхности клеточных мембран в биосистемах, представляют собой сложный многостадийный процесс, включающий транспорт к поверхности, определенную ориентацию на ней молекул субстрата, участие медиаторов, собственно реакцию и отвод ее продукта. При этом одной из стадий может быть адсорбция реагирующих молекул, а также перенос электронов, восстановление либо окисление молекул субстрата. В описанном процессе существенную роль играет кислород и его активные формы [1, 2]. Однако исследование таких процессов *in vivo* связано с достаточно большими экспериментальными трудностями, в то время как их моделирование *in vitro* позволяет расширить и углубить существующие представления о механизме элементарных стадий, связанных с переносом электронов и химическими превращениями, сопровождающими этот процесс. Удобной методической базой для такого моделирования является использование электрохимического восстановления кислорода, сопровождающегося образованием его активных продуктов: пероксида водорода, гидроксильных радикалов, супероксид-ионов [1, 2, 4]. На электродах из определенных металлов, в частности из меди и золота, установлена возможность фиксации отдельных стадий этого процесса [4–6]. Благодаря своей инертности золото обладает рядом преимуществ: широкой областью доступных для исследования потенциалов, легко очищаемой и воспроизводимой поверхностью, стабильной в процессе эксперимента.

Изучение редокс-процессов тиолсодержащих аминокислот на поверхности отрицательно заряженного металла при непосредственном участии активных форм кислорода (АФК) открывает возможность более глубокого понимания не только механизма электрохи-

мических реакций на отрицательно заряженной поверхности биомембран, но и процессов образования самоорганизующихся нанослоев [1, 2, 7, 8].

С учетом изложенного, целью настоящей работы было исследование влияния растворенного кислорода на окислительно-восстановительные реакции цистеина и ацетилцистеина при их адсорбции на золотом катоде.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования – *L*-цистеин (FLUKA) и *N*-ацетил-*L*-цистеин (MERCK) – использовали без дополнительной очистки. Растворы аминокислот в 0,1 М водном растворе NaCl готовили непосредственно перед измерениями.

Фоновый электролит (0,1 М раствор NaCl) готовили из дважды перекристаллизованного NaCl квалификации х.ч. в бидистиллированной воде.

Дифференциальные вольтамперные кривые получали в трехэлектродной ячейке с помощью сопряженного с компьютером полярографа ПУ-1 в специальном импульсном режиме [4]. Циклические вольтамперограммы записывали с помощью потенциостата ПИ-50. Потенциал золотого рабочего электрода задавали относительно хлорсеребряного электрода сравнения, вспомогательным электродом служила платиновая спираль.

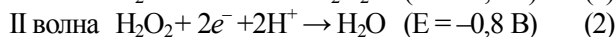
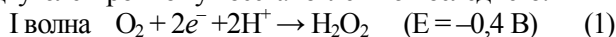
Адсорбцию исследуемых соединений на золотом катоде изучали с помощью универсальной системы ACM Instruments Auto по трехэлектродной схеме [9]. В качестве рабочего использовали торцевой электрод ($d = 2,0$ мм), вспомогательным служила платиновая пластина ($25,0 \times 15,0$ мм), потенциал задавали относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

Измерения проводили в присутствии и в отсутствие кислорода, для удаления которого раствор продували

предварительно осушенным аргоном высшей очистки в течение 60 мин.

Результаты исследования и их обсуждение

Рассмотрим вольтамперные кривые восстановления кислорода на золотом электроде на фоне 0,1 М NaCl в воде в области отрицательных потенциалов. На кривой *I* (рис. 1) четко видны два пика, первый из которых соответствует двухэлектронному восстановлению молекулярного кислорода до пероксида водорода, второй – двухэлектронному восстановлению последнего:



Кроме того, нельзя исключить возможность ступенчатого одноэлектронного восстановления части молекул пероксида водорода с образованием гидроксильных радикалов, как это происходит при импульсном режиме восстановления кислорода на медном катоде [4]:



Еще один продукт одноэлектронного восстановления O_2 – супероксид анион $\text{O}_2^{\cdot -}$ обычно фиксируется в апротонных средах [10]:



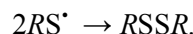
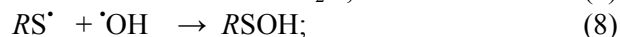
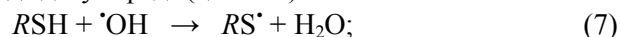
Однако и он может сыграть свою роль в водной среде, когда в двухэлектронном процессе (1) перенос первого электрона сопровождается быстрым химическим взаимодействием с адсорбированной на электроде органической молекулой [2, 11].

Добавление цистеина в раствор фона с кислородом (рис. 1, кривая 1) приводит к снижению высоты пиков обеих волн кислорода (кривые 2, 3). Это дает основание предположить участие цистеина в электрохимиче-

ском восстановлении кислорода, как на первой, так и на второй стадии процесса. При этом, очевидно, происходит окисление цистеина АФК с образованием сульфеновой и сульфиновой кислот:



В случае радикальных АФК образуется тиолят-радикал RS^\cdot с последующей возможной рекомбинацией до дисульфида (цистина):



Таким образом, наблюдаемые расширенные пики волн (рис. 1), вероятно, характеризуют процессы восстановления не только кислорода и пероксида водорода, но и образующихся продуктов окисления цистеина. При этом нельзя исключить существенное влияние адсорбции цистеина во всем диапазоне изучаемых потенциалов, что более подробно обсуждено ниже.

Ацетилцистеин также влияет на волны восстановления кислорода (рис. 2): высота пика I волны в присутствии ацетилцистеина уменьшается, а высота пика II волны возрастает.

Следует отметить, что одновременно с восстановлением кислорода с образованием АФК, окисляющих аминокислоты, на электроде возможно электрохимическое восстановление самих тиолсодержащих аминокислот. Исследования электрохимического поведения цистеина в отсутствие кислорода показали, что при потенциале $E \approx -0,9$ В наблюдается пик волны, который растет с увеличением концентрации цистеина

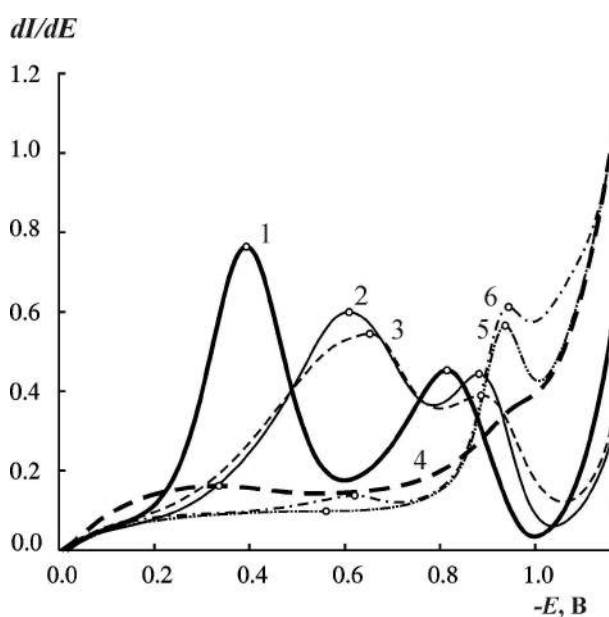


Рис. 1. Дифференциальные вольтамперограммы восстановления кислорода на золотом электроде на фоне 0,1 М NaCl в воде (1) в присутствии цистеина концентраций: 2 – 0,1; 3 – $0,2 \cdot 10^{-3}$ М/л и дифференциальные вольтамперограммы тех же концентраций цистеина (5, 6) в обескислороженном растворе фона (4)

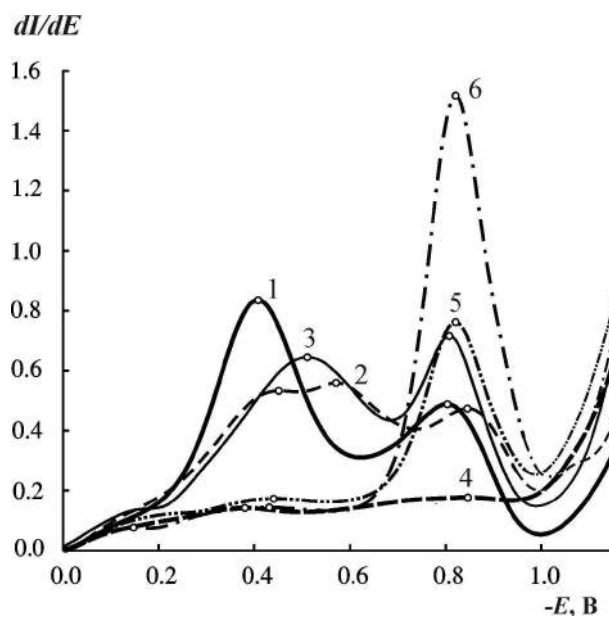


Рис. 2. Дифференциальные вольтамперограммы восстановления кислорода на золотом электроде на фоне 0,1 М NaCl в воде (1) в присутствии ацетилцистеина концентраций: 2 – 0,1; 3 – $0,2 \cdot 10^{-3}$ М/л и дифференциальные вольтамперограммы тех же концентраций цистеина (5, 6) в обескислороженном растворе фона (4)

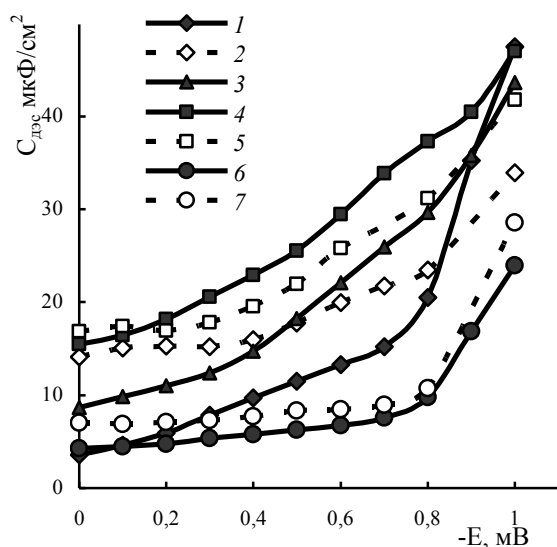
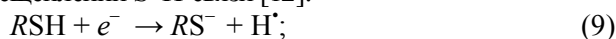


Рис. 3. Дифференциальная емкость золотого электрода при различных концентрациях цистеина: 1, 2 – 0,1; 3 – 0,6; 4, 5 – $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 6, 7 – фон 0,1 М NaCl. 1, 3, 4, 6 – раствор содержит кислород; 2, 5, 7 – кислород удален продувкой аргоном

(рис. 1, кривые 5, 6). Эта волна характеризует восстановление сульфгидрильной группы при катодном расщеплении S–H-связи [12]:



На вольтамперограммах, полученных при аналогичных концентрациях цистеина в растворе, содержащем кислород, четкий отдельный пик при потенциале восстановления сульфгидрильной группы ($-0,90$ В) не наблюдали, однако виден сдвиг потенциала второго пика восстановления кислорода к $-0,86$ В и его уширение с ростом концентрации цистеина (рис. 1, кривые 2, 3). Такие изменения морфологии пика могут быть обусловлены не только затруднением восстановления пероксида водорода в присутствии адсорбированного цистеина, но и вкладом восстановления $-SH$ -группы последнего (реакция 9). Одновременное протекание при близких потенциалах процессов (2) и (9) регистрируется на вольтамперограмме как один пик, представляющий собой суперпозицию пиков каждого из процессов. В отсутствие взаимодействия цистеина с продуктами восстановления кислорода суммарный пик этих процессов должен быть суперпозицией кривых 1 и 5 или 1 и 6 соответственно. Судя по морфологии второго пика вольтамперограмм 2 и 3 на рис. 1, нельзя полностью исключить протекание процесса (9) в присутствии кислорода, однако очевидно многократное снижение его интенсивности. Возможно, в присутствии кислорода электрохимическое восстановление цистеина происходит параллельно с взаимодействием с пероксидом водорода и другими интермедиатами восстановления кислорода, образующимися при более низких потенциалах (реакции 5–8). Образовавшиеся при этом тиолят-радикалы RS^{\cdot} и RS^- значительно легче

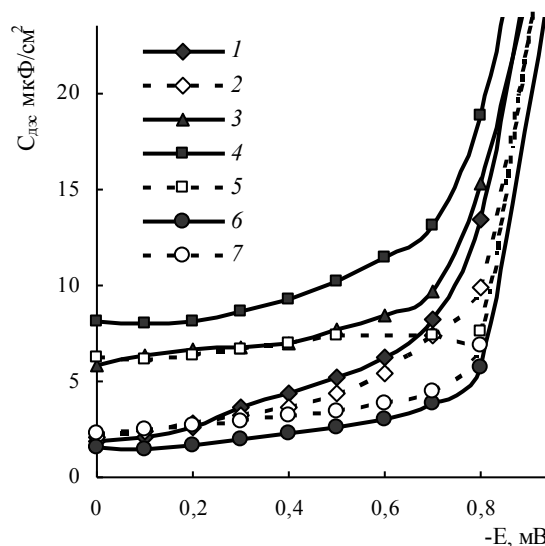
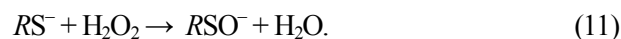


Рис. 4. Дифференциальная емкость золотого электрода при различных концентрациях цистеина: 1, 2 – 0,1; 3 – 0,6; 4, 5 – $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 6, 7 – фон 0,1 М NaCl. 1, 3, 4, 6 – раствор содержит кислород; 2, 5, 7 – кислород удален продувкой аргоном

взаимодействуют с H_2O_2 , чем нейтральный тиол [2, 13]:



Таким образом, пероксид водорода выводится из сферы электрохимической реакции, что проявляется в снижении пика второй волны восстановления кислорода.

При восстановлении ацетилцистеина наблюдается иная картина. На дифференциальной вольтамперной кривой виден четкий, растущий с концентрацией ацетилцистеина пик восстановления при $E \approx -0,80$ В (рис. 2, кривые 5, 6). Этот пик соответствует восстановлению водорода, образующегося при диссоциации карбоксильной группы, не компенсированной, как в цистеине, аминной, а также сульфгидрильной группы ацетилцистеина. Снижение этого пика в присутствии кислорода вызвано, вероятно, взаимодействием ацетилцистеина с продуктами восстановления кислорода.

Окислительно-восстановительные процессы аминокислот протекают на золотом катоде в двойном электрическом слое (ДЭС), где могут адсорбироваться исследуемые аминокислоты и кислород [5, 7–9].

Рассмотрим данные импедансометрии. Кислород и продукты его восстановления снижают емкость ДЭС во всем диапазоне отрицательных потенциалов, что свидетельствует об их адсорбции на поверхности золотого электрода (рис. 3, кривые 6, 7). Добавление цистеина в фоновый раствор приводит к значительному повышению емкости ДЭС – резкому в бескислородной среде и более плавному в присутствии O_2 .

Аналогичное повышение емкости ДЭС с увеличением концентрации наблюдается и для ацетилцистеина (рис. 4).

Увеличение емкости ДЭС в присутствии цистеина

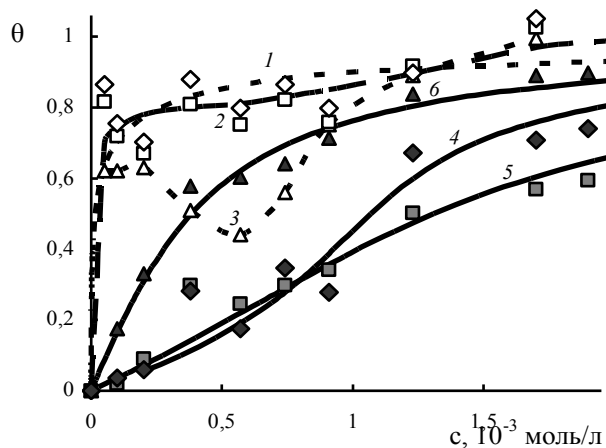


Рис. 5. Изотермы адсорбции цистеина при удалении кислорода из раствора (пунктир) и в присутствии кислорода (сплошные линии) при различных потенциалах: 1, 4 – 0,0 В; 2, 5 – -0,4 В; 3, 6 – -0,8 В

и ацетилцистеина можно объяснить наличием способных к специфической адсорбции сульфгидрильных групп. Такой эффект, очевидно, обусловлен адсорбцией этих аминокислот в виде анионов благодаря возможности депротонирования сульфгидрильных групп (реакция 9). Это приводит к увеличению плотности отрицательного заряда электрода. Аналогичное повышение емкости ДЭС серебряного катода наблюдали в процессе адсорбции цистеина Г. Хагер и А. Броло [14]. На основе полученных данных построены изотермы адсорбции цистеина (рис. 5) и ацетилцистеина (рис. 6) в присутствии и в отсутствие кислорода.

Высокие степени заполнения электрода в отсутствие кислорода в ячейке (рис. 5, пунктир), практически не зависящие от концентрации цистеина и потенциала, подтверждают его способность адсорбироваться на золоте с образованием устойчивых высокоупорядоченных слоев [7, 8, 14]. Наличие в растворе кислорода приводит к существенному снижению максимальных степеней заполнения, (рис. 5, кривые 4, 5). Таким образом, кислород затрудняет формирование адсорбционного слоя цистеина за счет конкурентной адсорбции O_2 и продуктов его восстановления. В то же время при более высоких отрицательных потенциалах, превышающих потенциал восстановления кислорода, наблюдаются более высокие значения θ , связанные с адсорбцией продуктов взаимодействия цистеина с АФК (реакции 5–8, 11), что приводит к изменению структуры адсорбционного слоя.

На изотермах адсорбции ацетилцистеина в отсутствие кислорода максимальные степени заполнения электрода достигаются при концентрации $0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. С дальнейшим возрастанием концентрации ацетилцистеина при потенциале -0,80 В значения θ снижаются (рис. 6). Можно предположить, что различия в поведении цистеина и ацетилцистеина связаны со строением их молекул. Если цистеин существует в

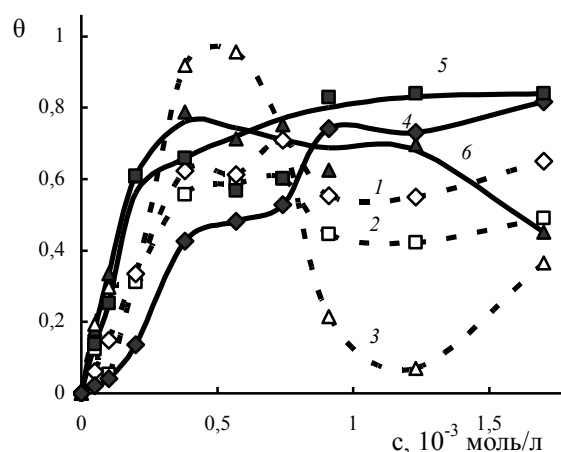


Рис. 6. Изотермы адсорбции ацетилцистеина при удалении кислорода из раствора (пунктир) и в присутствии кислорода (сплошные линии) при различных потенциалах: 1, 4 – 0,0 В; 2, 5 – -0,4 В; 3, 6 – -0,8 В

растворе в виде электронейтральных цвиттер-ионов, то ацетилцистеин – в виде карбоксилат-анионов, нескомпенсированный заряд которых усиливает их электростатическое отталкивание от поверхности катода.

В присутствии кислорода изотерма адсорбции ацетилцистеина для потенциала нулевого заряда изменяется подобно изотерме цистеина. В то же время для негативных потенциалов наблюдается более быстрое достижение высоких степеней заполнения, чем в отсутствие кислорода (рис. 6). Вероятно, это связано с окислением ацетилцистеина АФК (реакции 5–8, 11) и последующей адсорбцией окисленных продуктов.

Расчитанные из полученных данных энергии адсорбции (таблица) показывают, что в отсутствие кислорода цистеин гораздо прочнее связывается с поверхностью электрода, чем ацетилцистеин, несмотря на то, что обе аминокислоты содержат якорную тиольную группу [15]. Это подтверждает предположение о влиянии COO^- группы ацетилцистеина. Об этом также свидетельствуют рассчитанные нами значения энергии латеральных взаимодействий боковых групп адсорбированных молекул $-\Delta G_L$ (таблица). Если в случае цистеина полученные значения энергии латеральных взаимодействий характеризуют сильное притяжение соседних молекул, то для ацетилцистеина преобладают силы электростатического отталкивания $-\Delta G_L < 0$.

Присутствие кислорода практически нивелирует различия в энергии взаимодействия адсорбированных аминокислот с поверхностью электрода, что, вероятно, связано с существенным влиянием конкурентной адсорбции кислорода. Однако воздействие кислорода на величину ΔG_a цистеина и ацетилцистеина значительно отличаются (таблица). Следовательно, влияние кислорода на процесс адсорбции цистеина не ограничивается только конкурентной адсорбцией самого кислорода, но включает и взаимодействие с продуктами его восстановления. Это подтверждается также существен-

Таблица. Свободная энергия адсорбции (ΔG_a , кДж/моль) цистеина и ацетилцистеина на золотом электроде при различных потенциалах в присутствии и в отсутствии кислорода

	-E, В	O ₂		Ar	
		$-\Delta G_L$, кДж/моль	$-\Delta G_a$, кДж/моль	$-\Delta G_L$, кДж/моль	$-\Delta G_a$, кДж/моль
Цистеин	0	6,4	23,2	13,6	43,9
	0,4	3,8	24,0	11,7	42,6
	0,8	1,9	28,0	16,6	42,2
Ацетилцистеин	0	6,1	24,9	-1,41	28,41
	0,4	1,0	29,3	-0,24	28,63
	0,8	4,2	28,8	-7,79	27,74

ным изменением зависимости энергии адсорбции от потенциала.

Величина энергии латеральных взаимодействий $-\Delta G_L$ для цистеина резко снижается в присутствии кислорода, что свидетельствует о нарушении условий для формирования межмолекулярных водородных связей, характерных для самоорганизующихся слоев. Влияние кислорода на энергию латеральных взаимодействий ацетилцистеина противоположно: ΔG_L меняет знак (таблица). Таким образом, в присутствии O₂ между адсорбированными молекулами ацетилцистеина возникают дополнительные связи (водородные или другие), превалирующие над электростатическим отталкиванием $-\Delta G_L > 0$, которое преобладает в бескислородной среде. Очевидной причиной этого может быть адсорбция окисленных форм ацетилцистеина, образованных в результате его взаимодействия с АФК.

Таким образом, под влиянием кислорода на золотом катоде происходят достаточно сложные окислительно-восстановительные реакции тиолсодержащих аминокислот цистеина и ацетилцистеина. Последние взаимодействуют с продуктами восстановления O₂, в результате чего происходит окисление сульфгидрильных групп. Для цистеина это приводит к резкому снижению энергии связи с подложкой за счет изменения механизма его адсорбции, а также к ослаблению латеральных взаимодействий.

Для ацетилцистеина энергия связи с подложкой в присутствии O₂ изменяется незначительно, а количество латеральных связей возрастает, что способствует более эффективной адсорбции. Такие различия во влиянии кислорода и АФК на адсорбцию исследуемых аминокислот могут быть связаны с наличием некомпенсированной карбоксильной группы в ацетилцистеине. Можно предположить, что аналогично эти аминокислоты могут вести себя на отрицательно заряженной поверхности клеточных мембран в присутствии кислорода и АФК.

Обнаруженная специфика влияния кислорода и продуктов его восстановления на адсорбцию ацетилцистеина и цистеина на золотом катоде может быть полезной при построении моделей, характеризующих

процессы с участием таких аминокислот на поверхности отрицательно заряженных биомембран, а также при создании биосенсоров.

Таким образом, результаты исследования указывают на возможность протекания на поверхности золотого катода параллельных процессов восстановления тиолсодержащих аминокислот и их окисления активными формами кислорода.

Показано существенное влияние кислорода на процесс адсорбции цистеина и ацетилцистеина на золотом катоде. Взаимодействие с активными продуктами восстановления кислорода на поверхности золотого катода приводит к снижению энергий адсорбции и латеральных взаимодействий цистеина за счет изменения механизма его адсорбции, а в случае ацетилцистеина – способствует образованию более эффективных латеральных связей между адсорбированными молекулами.

Моделирование окислительно-восстановительных реакций при адсорбции цистеина и ацетилцистеина на золотом катоде дает возможность расширить представления о процессах с участием тиолсодержащих аминокислот на отрицательно заряженной поверхности биомембран, а также может быть использовано при создании биосенсоров на их основе.

1. Halliwell B., Gutteridge J.M.C., *Free Radicals in Biology and Medicine*, 4th ed., Oxford Univ. Press, New York, 2007.

2. *Molecular Basis of Oxidative Stress. Chemistry, Mechanisms, and Disease Pathogenesis*, ed. F.A. Villanena, Wiley, 2013.

3. Roos G., Messens J., *Free Radic. Biol. Med.*, 2011, **51** (2), 314–326.

4. Громовая В.Ф., Шаповал Г.С., Миронюк И.Е., *Журн. общ. химии*, 2002, **72** (5), 828–831.

5. Антропов Л.И., *Теоретическая электрохимия*, Москва, Высш. шк., 1984.

6. Андоралов В.М., Тарасевич М.Р., Трипачев О.В., *Электрохимия*, 2011, **47** (12), 1420–1430.

7. Sahli R., Fave C., Raouafi N. et al., *Langmuir*, 2013, **29** (17), 5360–5368.
8. Shaojun D., Jinghong L., *Bioelectrochem. and Bioenerg.*, 1997, **42**, 7–13.
9. Миронюк И.Е., Шаповал Г.С., Громова В.Ф. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2004, **40** (2), 105–109.
10. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г., *Электросинтез окислителей и восстановителей*, Ленинград, Химия, 1981.
11. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А., *Электрохимия*, Москва, Химия, КолосС, 2006.
12. Бухтиаров А.В., Михеев В.В., Лебедев А.В. и

- др., *Журн. общ. химии*, 1988, **58** (3), 684–692.
13. van Bergen L.A.H., Roos G., F. De Proft, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 6078–6084.
14. Hager G., Brolo A.G., *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **550–551**, 291–301.
15. Maksymovych P., Voznyu O., Dougherty D.B. et al., *Progress Surf. Sci.*, **85** (5–8), 206–240.

Поступила в редакцию 26.05.2015 г.

Моделювання редокс-процесів при адсорбції тиолвмісних амінокислот і кисню на поверхні золотого катода

I.Є. Миронюк, О.С. Кругляк, Н.В. Нестюк, Г.С. Шаповал

*Інститут біоорганічної хімії і нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1; тел: (044) 559-70-63;
e-mail: i_myronyuk@ukr.net*

Редокс-процеси, що супроводжують адсорбцію цистеїну та ацетилцистеїну на поверхні золотого катода в присутності кисню, досліджені методами спектроскопії електрохімічного імпедансу та диференціальної імпульсної вольтамперометрії. Встановлено, що водночас із відновленням тиолвмісних амінокислот відбувається їх окиснення продуктами відновлення кисню. У результаті взаємодії з активними продуктами відновлення кисню енергія адсорбції та кількість латеральних зв'язків цистеїну знижується за рахунок зміни механізму його адсорбції, а енергія латеральних зв'язків ацетилцистеїну зростає.

Modeling of redox-processes during adsorption of thiol-containing amino acids and oxygen on the surface of the gold cathode

I.Ye. Myronyuk, O.S. Kruglyak, N.V. Nestyuk, G.S. Shapoval

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanska str., 02660 Kyiv, Ukraine, Tel.: 380 (044) 559-70-63;
E-mail: i_myronyuk@ukr.net*

Redox-processes that accompany adsorption of cysteine and acetylcysteine on the surface of the gold cathode in the presence of oxygen were investigated by electrochemical impedance spectroscopy and differential pulse voltammetry. It was found that along with electrochemical reduction of the thiol-containing amino acids these amino acids became oxidized by the products of oxygen reduction. It was shown that interaction with active oxygen products resulted in decline of both adsorption energy and number of lateral bonds of cysteine because of the changes in cysteine adsorption mechanism, while the energy of lateral bonds of acetylcysteine increased.

Новий метод оцінювання активності антиоксидантів (спосіб і субстрат)

Л.І. Коваль, В.І. Дзюба, В.І. Пехньо

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
Україна, 03680 Київ, просп. Палладіна, 32/34; тел.: (044) 424-34-61,
E-mail: l_koval@ionc.kiev.ua

Розроблено новий малозатратний метод оцінювання антиоксидантної активності, що полягає у визначенні індукційного періоду окиснення органічного субстрату в герметичній системі в умовах пришвидшеного окиснення за підвищеної температури. Пристрій для реалізації методу складається зі стандартних виробів серійного виробництва, автоматизує процес вимірювань, забезпечує комп'ютеризоване оброблення отриманих даних за допомогою стандартного програмного забезпечення з високим ступенем збіжності результатів. Як недорогий і доступний субстрат запропоновано дворазово дистильовані метилові естери жирних кислот соняшникової олії, що не містять природних антиоксидантів. Надійна ізоляція від кисню та вологи повітря на стадії дистиляції, зберігання й відбирання доз субстрату гарантує його придатність, що показано на прикладі дії *трет*-бутилкатехолу і діетилдитіокарбамату цинку.

Однією з важливих проблем, пов'язаних з якістю продуктів і матеріалів на основі органічних речовин (палив, олів, мастил, технічних і харчових жирів, полімерів, продуктів хімічної, парфумерної промисловості, медикаментів тощо), є підвищення їхньої стійкості до аутоокиснення з метою забезпечення відповідних властивостей та експлуатаційних характеристик під час виготовлення, зберігання та застосування. На практиці для уповільнення окиснення застосовують інгібітори різної хімічної будови (антиоксиданти), які діють за різними механізмами, зокрема каталізують обрив ланцюгів у реакціях з алкільними ($R\cdot$) і пероксидними ($ROO\cdot$) радикалами або руйнують гідропероксиди без утворення вільних радикалів. Інгібітори, які мають у своєму складі кілька функціональних груп, можуть брати участь у різного типу реакціях гальмування окиснення, тобто виявляють комбіновану дію. Аналогічно можуть діяти і суміші інгібіторів [1]. Серед широкого кола антиоксидантів особливу увагу привертають координаційні сполуки перехідних металів, основними перевагами яких є можливість багаторазового обриву ланцюгів окиснення в одній молекулі інгібітора з відновленням останньої, висока ефективність за малих робочих концентрацій (мас. частка 0,01–0,5 %), низька витрата при інгібуванні окиснення, здатність розкласти гідропероксиди до молекулярних продуктів. Особливо доцільно зазначити, що координаційні сполуки одночасно з підвищенням протиокисної стабільності поліпшують низку важливих експлуатаційних властивостей органічних матеріалів, зокрема мастильних (наприклад, протизношувальні, мийно-диспергуючі, антифрикційні), тобто є їх поліфункційними компонентами (додатками) [2]. Науковці ведуть постійний по-

шук нових інгібіторів вільно-радикальних процесів окиснення, насамперед на основі координаційних сполук. При цьому актуальним завданням є оцінювання протиокиснювальної ефективності потенційних антиоксидантів, що потребує надійного, маловитратного та інформативного методу.

Для оцінювання протиокиснювальних властивостей розроблено широкий спектр фізичних і хімічних методів випробувань [3], серед яких стандартизовані інструментальні методи визначення індукційного періоду окиснення [4] органічного субстрату, що виконані на сучасній приладній базі з високим ступенем автоматизації й комп'ютеризації процесу вимірювання, зокрема методи Rancimat [5] і Oxidograph [6]. Стандартизовані методи, що пройшли процедури валідації, завжди мають перевагу порівняно з іншими методами, проте для спорадичних вимірювань, зокрема в наукових лабораторіях, обладнання для них занадто дороге.

Ми розробили новий малозатратний метод визначення стійкості до окиснення органічних субстратів та антиоксидантних властивостей речовин, який не поступається стандартизованим методам за критерієм збіжності результатів [7]. Суть його полягає у визначенні індукційного періоду окиснення, що є інтервалом часу від моменту, коли проба досягає заданої температури (110 °C), до моменту, коли різко починає знижуватись тиск окисника (O_2) в герметичній системі вимірювань. На рис. 1 наведено схему пристрою для реалізації розробленого методу; він забезпечує повністю автоматизований процес вимірювань та комп'ютеризоване оброблення отриманих даних за допомогою стандартного програмного забезпечення Excel Microsoft Office. Усі складові частини пристрою -

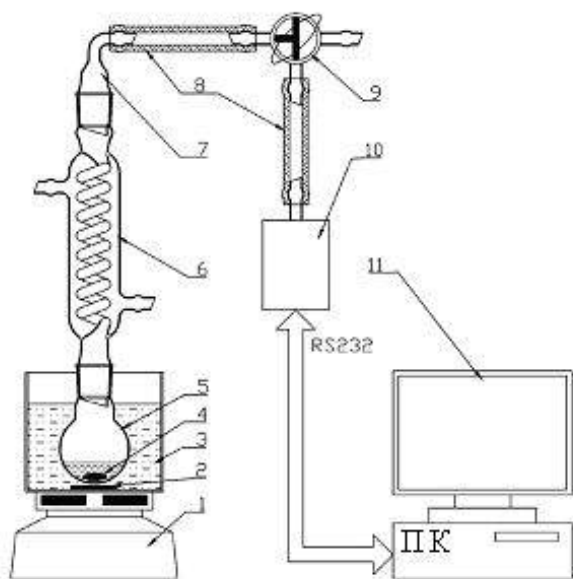


Рис. 1. Схема пристрою для визначення індукційного періоду окиснення: 1 - магнітна мішалка; 2 - циліндричний магнітний стрижень; 3 - ємність з термостатуючою рідиною; 4 - еліпсоїдний магнітний стрижень; 5 - скляний реактор; 6 - спіральний зворотний холодильник; 7 - керн із вигнутим відводом; 8 - гнучка вакуумна трубка; 9 - триходовий вакуумний кран; 10 - цифровий датчик тиску; 11 - персональний комп'ютер

стандартні взаємозамінні вироби серійного виробництва, які широко використовують в лабораторній практиці. Отже, цей відносно недорогий пристрій можна зібрати з підручних засобів практично в будь-якій хімічній лабораторії.

Магнітна мішалка з підігрівом і цифровим терморегулятором забезпечує надійне термостатування теплоносія бані, а ефективне перемішування забезпечує кінетичний режим поглинання кисню як гомогенним розчином, так і пробою у вигляді гетерогенної суміші, що вигідно відрізняє розроблений пристрій від аналогів. Холодильник надійно ізолює легкі продукти окиснення субстрату й унеможливає використання незахищеного датчика тиску (побутового барометра), що істотно знижує загальну вартість пристрою.

Крім безпосередньо методу оцінювання протиокиснювальних властивостей потенційних антиоксидантів важливо також вибирати середовище для випробувань (субстрат). В аналітичній практиці як субстрат використовують метиловий естер лінолевої кислоти або саму кислоту. Ці речовини дуже дорогі, (близько 12 євро за 1 г, або 30 євро на одне вимірювання (2,5 г)). Отже, постало завдання підібрати оптимальний за собівартістю та доступністю субстрат. На підставі опублікованих даних, що будуть обговорені нижче, як субстрат було обрано дистильовані метилові естери жирних кислот соняшникової олії (МЕЖКС) [8].

МЕЖКС отримували з рафінованої соняшникової

олії марки "Д" ТМ "Олком" (виробник ВАТ "Київський маргариновий завод") та метанолу кваліфікації ч.д.а, осушеного молекулярними ситами (0,3 нм).

МЕЖКС синтезували за методикою [10], удосконаленою на стадії очищення з метою захисту цільового продукту від вологи та кисню повітря під час зберігання й відбирання проб для дослідження.

В окремій колбі готували розчин NaOCH_3 , додаючи шматочки металічного натрію (0,70 г, 0,03 моль) до сухого метанолу (81,0 мл, 2,0 моль) в атмосфері аргону. Одержаний розчин "передавлювали" аргonom крізь скляний сифон у тригорлий реактор, в який попередньо завантажували 300 мл (~ 0,3 моль) соняшникової олії. Реакційну масу в потоці аргону (для захисту від вологи повітря) інтенсивно перемішували впродовж 4 год за 60 °С. Після охолодження естерний шар відділяли, промивали підкисленою водою й кілька разів дистильованою, сушили над безводним сульфатом магнію. Осушені МЕЖКС переганяли у вакуумі при 5,3 Па із круглодонного двогорлого реактора, обладнаного термометром, насадкою Кляйзена з мікрокапіляром для подачі аргону в донну зону перегінного куба. Передгін ($T_{\text{кип.}}$ 125–133 °С), близько 1/10 загальної маси, відділяли від основної фракції дистилату ($T_{\text{кип.}}$ 134–137 °С), який повторно переганяли за 134–135 °С з відповідним відбиранням передгону й недобором кубового залишку (близько 1/10 загальної маси). Цільовий дистилат збирали у двогорлу круглодонну колбу, оснащену штуцером із вакуумним краном для зберігання й наступного відбирання доз МЕЖКС у середовищі аргону. Вихід продукту становив 150 г (56,6 %).

Жирнокислотний склад МЕЖКС визначали відповідно до EN14103 на хромато-маспектрометрі GC-МС Agilent 6890N/5973 inert із застосуванням капілярної колонки DB-FFAP (30 м / 0,25 мм / 0,25 мкм), газ-носії – гелій.

Експерименти з визначення індукційного періоду окиснення МЕЖКС проводили за температури 110 °С і різних концентрацій антиоксидантів (концентрації підбирали за даними публікацій). Зразки готували змішуванням розрахованих об'ємів МЕЖКС (доза для одного вимірювання становила 2,5 г, відбирали в потоці аргону) та метанольних розчинів антиоксидантів точної концентрації з подальшим видаленням органічного розчинника у вакуумі. Використовували окисник - кисень газоподібний ГОСТ 5583-78 (99,7 % O_2), *трет*-бутилкатехол (вміст основної речовини не менше як 98 %) фірми "Fluka", діетилдитіокарбамат цинку (марка ч) від ТОВ "Хімлаборреактив" додатково кристалізували з толуолу. В однакових умовах виконували два послідовні вимірювання.

Як відомо, олії є тригліцеридами переважно ненасичених жирних кислот, містять природні антиоксиданти. Використання їх як субстрату пов'язано з проблемою впливу останніх на протиокиснювальні властивості досліджуваних сполук (особливо це стосується токо-

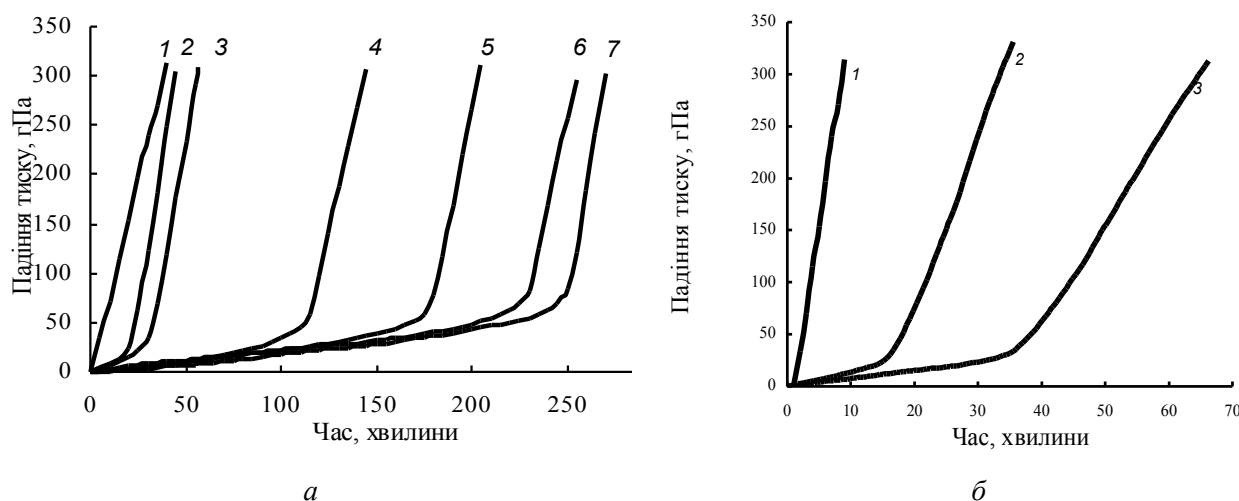


Рис. 2. Криві аутоокиснення метилових естерів жирних кислот соняшникової олії: а – в присутності *трет*-бутилкатехолу різної концентрації, моль/л (1 – 0; 2 – $1,51 \times 10^{-4}$; 3 – $3,02 \times 10^{-4}$; 4 – $6,04 \times 10^{-4}$; 5 – $9,06 \times 10^{-4}$; 6 – $12,08 \times 10^{-4}$; 7 – $15,01 \times 10^{-4}$); б – в присутності діетилдитіокарбамату цинку різної концентрації, моль/л (1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,003)

феролу). Метанолізом олій в присутності метилату натрію як катализатора можна отримати суміш метилових естерів означених кислот – біодизель.

У праці [9] встановлено, що вакуумною дистиляцією метилових естерів пальмової олії можна повністю очистити їх від природних антиоксидантів.

За даними хроматографії, після дворазової вакуумної дистиляції основними складовими продукту метанолізу соняшникової олії є, %: $C_{16:0}$ (метилпальмітат) – 5,92; $C_{18:0}$ (метилстеарат) – 2,93; $C_{18:1}$ (метилолеат) – 27,00; $C_{18:2}$ (метиллінолеат) – 64,15, тобто він є сумішшю метилових естерів переважно олеїнової та лінолевої кислот. Природні антиоксиданти (токоферол та ін.) при дистилюванні повністю відділяються від дистиляту.

Наведено [11] результати дослідження протиокиснювальних властивостей суміші метиллінолеату та силіконової оливи як термічно- та хімічно стабільного модельного субстрату. Доведено, що розбавлення метиллінолеату силіконовою оливою до 50 % не впливає на тривалість індукційного періоду окиснення. Хроматографічні дослідження, неодноразово проведені нами для очищених МЕЖКС, підтвердили, що вміст метиллінолеату перевищує 50 %.

Отже, оскільки відносна швидкість окиснення естерів (метилового й етилового) лінолевої кислоти у 41 раз більша за швидкість окиснення естерів олеїнової кислоти [12], МЕЖКС можна використовувати для визначення активності антиоксидантів практично як чистий метиллінолеат [8]. Важливою умовою придатності МЕЖКС для аналітичних вимірювань індукційного періоду окиснення є надійна ізоляція їх від кисню та вологи повітря на стадії дистиляції, зберігання й відбирання доз. Незалежно від наших досліджень, одноразово дистильовані МЕЖКС були запропоновані в якості субстрату для оцінювання антиоксидантної ефективності фенолкарбонових кислот та їхніх естерів [13]. На відміну від даних зазначеної роботи ми засто-

сували дворазово дистильовані МЕЖКС, а всі маніпуляції з ними проводили в атмосфері аргону так, як під час робіт із літійорганічними сполуками [14].

Можливість використання МЕЖКС як субстрату на розробленому нами пристрої продемонстровано на прикладі двох відомих антиоксидантів різної природи – *трет*-бутилкатехолу і діетилдитіокарбамату цинку. *Трет*-бутилкатехол обраний як один з ефективних антиоксидантів, його широко застосовують у науковій практиці для подібних досліджень [15]. З погляду координаційної хімії ця органічна сполука цікава як проліганд - для комплексів перехідних металів можна очікувати на синергізм антиоксидантної активності. Діетилдитіокарбамат цинку належить до відомих інгібіторів окиснення (діалкілдитіокарбамати), його широко застосовують у технічних оливах [16]. Крім антиоксидантної активності, діалкілдитіокарбамати виявляють також протизношувальну й антифрикційну дію [17].

Експериментально підтверджено, що і *трет*-бутилкатехол, і діетилдитіокарбамат цинку гальмують окиснення субстрату – МЕЖКС. При цьому на кінетичних кривих поглинання кисню (рис. 2) спостерігають чітко виражені періоди індукції. Субстрат без антиоксидантів (крива 1) окиснюється майже відразу. В присутності *трет*-бутилкатехолу індукційний період окиснення субстрату подовжується зі збільшенням концентрації антиоксиданту. Залежність індукційного періоду окиснення МЕЖКС від концентрації *трет*-бутилкатехолу (рис. 3) має лінійний характер із високим значенням коефіцієнта кореляції ($R^2 = 0,97$).

В присутності діетилдитіокарбамату цинку індукційний період окиснення МЕЖКС спочатку подовжується зі збільшенням концентрації антиоксиданту від 0,001 до 0,003 моль/л, а при подальшому підвищенні до 0,01 моль/л - не змінюється.

Наведені результати свідчать, що дворазово дистильовані МЕЖКС придатні як субстрат для практичного

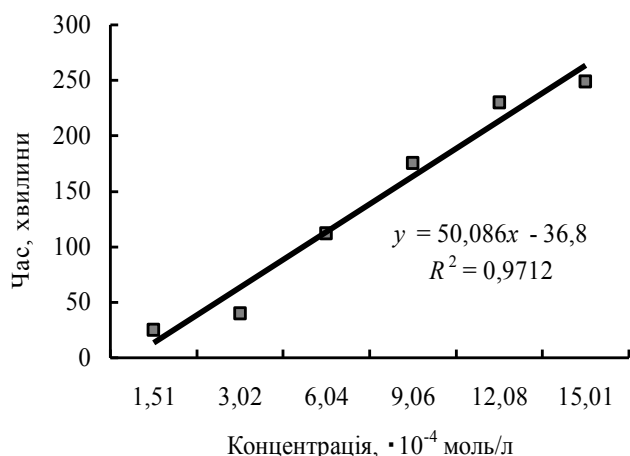


Рис. 3. Залежність індукційного періоду окиснення метилових естерів жирних кислот соняшникової олії від концентрації трет-бутилкатехолу

визначення антиоксидантної активності методом прискореного окиснення у герметичній системі вимірювань. Основною перевагою розробленого субстрату є його доступність і відносно низька собівартість.

Робота виконана за підтримки цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва”.

1. Эммануэль Н.М., Денисов Е.Т., *Нефтехимия*, 1976, **16** (3), 366–382.

2. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Координац. химия*, 1983, **9** (3), 1155–1181.

3. Shahidi F., Zhong Y., *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6th Edition, V. 6., Hoboken, N.J., John Wiley & Sons, Inc., 2005, 357–385.

4. Tiang K., Dasgupta P.K., *Anal. Chem.*, 1999, (71), 1692–1698.

5. Farooq R., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2003, (84), 205–209.

6. Nogala-Kalucka M., Korczak J., Dratwia M. et al., *Food Chem.*, 2005, **93** (2), 227–235.

7. Пат. на винахід 105258 Україна. Герметичний пристрій для визначення протиокисної стабільності органічних субстратів методом прискореного окиснення, Дзюба В.І., Козачков С.Г., Коваль Л.І. та ін., Заявл. 04.07.2012. Опубл. 25.04.2014. Бюл. № 8.

8. Пехньо В.І., Коваль Л.І., Дзюба В.І., Ільницька О.Л., *Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва*, Тези доп. наук. звітної сесії цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України, Київ, 20 грудня 2012, 16–17.

9. Yung Chee Liang, Choo Yuen May, Cheng Sit Foon et al., *Yusof Basiron, Fuel*, 2006, (85), 867–870.

10. Uosukainen E., Linko Y., Lämsä M. et al., *J. of the Amer. Oil Chemists' Soc.*, 1998, **75** (11), 1557–1563.

11. Nakatani N., Tachibana Y., Kikuzaki H., *Ibid.*, 2001, (78), 19–23.

12. Knothe G., *Fuel Proc. Technol.*, 2005, (86), 1059–1070.

13. Hradkova I., Merkl R., Smidrkal J. et al., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2013, (115), 747–755.

14. Уэйкфилд Б., *Методы синтеза с использованием литийорганических соединений*, пер. с англ., Москва, Мир, 1991.

15. Xi F., Barclay L.R.C., *Can. J. Chem.*, 1998, **76**, 171–182.

16. Gogoi P.K., Sonowal J., *Indian J. Chem. Technol.*, 2005, (12), 50–54.

17. Zhan W., Song Y., Ren T., Liu W., *Wear*, 2004, (256), 268–274.

Надійшла до редакції 06.03.2015 р.

Новый метод оценки активности антиоксидантов (способ и субстрат)

Л.И. Коваль, В.И. Дзюба, В.И. Пехньо

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
Украина, 03680 Київ, просп. Палладина, 32/34; тел.: (044) 424-34-61;
E-mail: l_koval@ionc.kiev.ua

Разработан новый малозатратный метод оценки антиоксидантной активности, который заключается в определении индукционного периода окисления органического субстрата в герметичной системе в условиях ускоренного окисления при повышенной температуре. Устройство для реализации метода состоит из стандартных изделий серийного производства, автоматизирует процесс измерений, обеспечивает компьютерную обработку полученных данных с помощью стандартного программного обеспечения с высокой степенью схожимости результатов. В качестве недорогого и доступного субстрата предложены двукратно дистиллированные метиловые эфиры жирных кислот подсолнечного масла, не содержащие природных антиоксидантов. Надежная изоляция от кислорода и влаги воздуха на стадии дистилляции, хранения и отбора доз субстрата гарантирует его пригодность, что показано на примере действия *tert*-бутилкатехола и диэтилдитиокарбамата цинка.

Novel method for the evaluation of the activity of antioxidants (procedure and substrate)

L.I. Koval, V.I. Dziuba, V.I. Pekhnyo

V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine,
32-34, Palladin Prosp., 03680 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 424-34-61;
E-mail: l_koval@ionc.kiev.ua

A novel cost-effective method for the assessment of antioxidant activity has been developed, which involves the determination of the oxidation induction period of organic substrate in a hermetic system under accelerated oxidation conditions at elevated temperature. The device for the method implementation consists of mass-produced standard items and ensures automated measurement process and computer data processing by means of common software with high degree of repeatability of results. Twice-distilled methyl esters of sunflower oil fatty acids containing no natural antioxidants are proposed as cheap and readily available substrates. Secure isolation from atmospheric oxygen and moisture at the stages of distillation, storage and sampling of substrate guarantees suitability of the substrate as exemplified by the action of *tert*-butylcatechol and zinc diethyl dithiocarbamate.

Influence of hydro-carbon composition of basic petroleum oils on the oxidation of high temperature greases

L.V. Zheleznyi

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv 02660, Ukraine, Tel./Fax: (044) 573-25-52;
leonid_zheleznyi@mail.ru*

New procedure that considers and quantitatively characterises all diversity of the oxidation reactions with natural inhibitors and without them was used for the research into the resistance of high temperature greases to the oxidation. The connection between a dispersion medium's composition (group hydro-carbon composition of basic petroleum oils) and thermooxidative properties of high-temperature lithium complex greases was established and distillate and residual base oils that were the most stable under those conditions were also determined. Differences in thermooxidative properties of model greases were explained. Greases on the residual oils were characterised by high anti-oxidative properties over a wide range of application temperatures and could be used as the main component of a dispersion medium of high temperature greases.

1. Introduction

Among the main characteristics of high-temperature plastic greases [1], influencing the efficiency and durability of friction unit operation, a special place is occupied by thermooxidative stability. It determines resistance of base oil components and lubricating grease composition as a whole to thermal destruction and degradation under the action of oxygen. In other words, it's the ability of the grease to resist the changes in its initial chemical composition. The loss of this ability leads to degradation of the base oil, thickener and additives, to the increase of evaporation and grease viscosity. Oxidation products destroy the structure of grease which results into loss of plasticity and thermohardening [2].

The proposed paper attempts to establish a link between the composition of base oil (dispersion medium) and thermooxidative properties of the complex lithium greases (cLi-grease), and to reveal the most stable base oils under these conditions.

2. Experimental

Model samples of cLi-greases are prepared on the base of petroleum oils with different nature of the oil, method of purification and composition of hydrocarbons: sample 1 – distillate oil of phenol purification, deep dewaxing and contact cleaning up; 2 – distillate oil of acid-alkaline purification; 3 – residual oil of selective purification with deasphalted tars of crude oils; 4 – residual oil of selective purification of low-sulfur crude oils; 5 – residual oil, paraffin-naphthenic.

Group hydrocarbon composition of dispersion medium is determined with adsorption chromatography (GOST 11244). Structural-group chemical composition of the oils, studied by a range of physical and chemical methods, namely: liquid chromatography, infrared spectroscopy and

mass spectrometry is presented in Table 1.

Three component lithium complex in the grease was formed with 12-hydroxy-stearic, terephthalic and boron acids.

Properties of base oils and cLi-greases on their base are presented in Table 2.

Oil, dispersion medium of greases, is a mixture of hydrocarbons. Therefore, to study the process of oxidation of greases and to develop ways of oxidation inhibiting we use the chain theory of liquid-phase oxidation of complex multicomponent systems and techniques that allow to obtain quantitative information on the kinetics of the process [3]. In the first approximation to the actual mechanism of the oxidation, the complex system is considered as an integral object, and the appropriate scheme of changes – as a formal kinetic model that reproduces the main regularities of the chain process: the initiation, growth and breakage of the chains, a degenerated branching on the products of oxidation, as well as the retarding of the process with natural inhibitors.

As a theoretical basis of the method for research of kinetic regularities of greases' oxidation we use dependencies known from the chain theory of liquid-phase oxidation.

1. The dependence of velocity of initiated oxidation in the absence of natural inhibitors in the system (the ultimate rate of oxidation) on the rate of initiation (1)

$$W_K = \frac{k_2 [RH]}{\sqrt{k_6}} \sqrt{W_i + W_{io}} \quad (1)$$

where W_i – the rate of radicals formation from the initiator; W_{io} – the rate of radicals formation from hydrocarbons of a dispersion medium (RH), $W_i \gg W_{io}$; k_2 – hydrocarbons reaction rate constant with peroxide

Table 1. Structural-group composition of petroleum crude oils

Type of compounds	Empirical formula	Content in oil, %				
		1	2	3	4	5
<u>Paraffines:</u>	C_nH_{2n+2}	<u>12.4</u>	<u>25.8</u>	<u>12.0</u>	<u>22.6</u>	<u>37.8</u>
<u>Naphthenes:</u>		<u>47.4</u>	<u>55.9</u>	<u>27.8</u>	<u>49.4</u>	<u>61.9</u>
mono	C_nH_{2n}	20.7	26.8	6.9	14.4	24.5
di	C_nH_{2n-2}	16.4	15.4	6.1	16.1	22.7
tri	C_nH_{2n-4}	7.0	8.5	5.7	9.3	9.6
tetra	C_nH_{2n-6}	3.3	3.6	6.2	6.3	4.9
pentacyclic	C_nH_{2n-8}	–	1.6	2.1	2.1	0.2
hexacyclic	C_nH_{2n-10}	–	–	0.8	0.2	–
<u>Aromatic hydrocarbons:</u>		<u>39.4</u>	<u>17.7</u>	<u>54.0</u>	<u>26.3</u>	–
- light		14.6	8.5	35.4	21.6	–
alkylbenzenes	C_nH_{2n-6}	9.4	6.4	19.2	15.7	–
indans and tetralins	C_nH_{2n-8}	4.0	2.1	9.4	4.6	–
dinaphthenbenzenes	C_nH_{2n-10}	1.2	–	6.8	1.3	–
- middle I group		19.7	3.9	10.2	2.4	–
naphthalenes	C_nH_{2n-12}	15.4	0.9	4.9	0.8	–
acetonaphthens	C_nH_{2n-14}	3.2	2.0	3.7	1.2	–
fluorenes	C_nH_{2n-16}	1.1	1.0	1.6	0.4	–
- middle II group		5.1	2.1	5.3	1.7	–
phenanthrenes	C_nH_{2n-18}	5.0	1.2	3.0	1.6	–
naphthenophenanthrenes	C_nH_{2n-20}	0.1	0.9	2.3	0.1	–
- heavy		–	2.6	3.1	0.6	–
pyrenes	C_nH_{2n-22}	–	2.6	2.2	0.6	–
chrysenes		–	–	0.9	–	–
<u>Sulfur-containing compounds:</u>		<u>0.2</u>	<u>0.6</u>	<u>2.5</u>	<u>0.2</u>	–
benzthiophenes		0.1	0.4	1.5	0.2	–
dibenzthiophenes		–	0.2	0.2	–	–
Naphthalenebenzthiophenes		0.1	–	0.8	–	–
<u>Resinous compounds</u>		<u>0.6</u>	–	<u>3.7</u>	<u>1.5</u>	<u>0.3</u>

radicals; k_6 – recombination reaction rate constant ($ROO^\bullet + ROO^\bullet \rightarrow$ molecular products);

2. The equation of oxidation chain length $\nu = W_K / W_i$.

3. The dependence of initiated oxidation rate in the presence of natural inhibitors (initial speed of oxidation) in the system upon the rate of initiation (2)

$$W_H = W_i + \frac{k_2 [RH]}{fk_7 [InH]} W_i \quad (2)$$

where f – stoichiometric coefficient of inhibition (usually $f = 2$); k_7 – reaction rate constant of oxidation chains breakage; $[InH]$ – natural inhibitors' concentration in the system

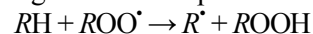
$$[InH] = \frac{\tau \cdot W_i}{f}$$

where τ – induction time of oxidation;

Oxidation resistance of model samples is evaluated by the value of kinetic parameters that represent certain ratios of constant of elementary reactions rates.

Parameter $a = \frac{k_2 [RH]}{\sqrt{k_6}}$ defines the activity of

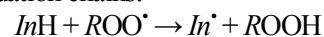
hydrocarbons during reaction with peroxide radicals:



The more stable the grease is, the lower the value of parameter a .

Parameter $c = \frac{k_2 [RH]}{fk_7 [InH]}$ characterizes the efficiency

of natural inhibitors' action in a grease by the reaction of breakage of oxidation chains:



The more effective the action of natural inhibitors in grease is, the lower the value of parameter c .

Kinetic parameters a and c are calculated by graphical solution of equations (1) and (2).

The collective of the above presented kinetic parameters, in our opinion, characterizes fully enough the oxidation process of complex multicomponent mixtures and is a basis for the research of antioxidative stability of

Table 2. Properties of cLi-greases with the dispersion medium on petroleum oils

The properties of petroleum oil and lubricant-cLi based on it	Sample				
	1	2	3	4	5
<i>Petroleum oil</i>					
Flash Point, °C	190	165	270	240	188
Pour point, °C	-45	-45	-10	-18	-30
Viscosity at 100 °C, mm ² /s	4.7	3.2	29.0	22.0	13.4
<i>cLi-grease</i>					
Dropping point, °C	>230	>230	>230	>230	>230
Penetration at 25 °C, m 10 ⁻⁴	230	240	200	220	225
Oil separation, % of separated oil under load 1000 g	8.1	8.6	4.6	7.5	7.5
Wear spot diameter (Dw) on 4-ball friction machine at P=392 H, 1 hour, mm	0.60	0.65	0.40	0.55	0.75

greases and establishment of model systems to study the effectiveness of antioxidants.

To measure the oxygen absorbed by the grease and to calculate the quantitative kinetic parameters we used a special installation [4]. The main unit of the installation is the reactor of original design executed in the form of a planetary mechanism. All details of the reactor are in fixed positions and are positioned relative to each other at a certain gap. Pinion shaft rotation is transmitted to two rolls. Revolving simultaneously around their axes and on the internal surface of the reactor, rollers distribute the grease in a thin layer on a surface of the reactor, housing, covers, shaft-gear and ensure continuous renovation of the surface layer of the grease. Design of the reactor simulates the real conditions of grease operation in a roller bearing. The reactor is involved in an enclosed sealed system with forced circulation of oxidative agent. Gaseous products formed during oxidation are frozen out, and oxygen purified in such a manner is fed to the reactor. As a result of absorption of the oxygen with the grease, the pressure in the system drops below atmospheric pressure. To restore the oxygen pressure in the system, an electrolyzer unit is provided. The electrolyte level in electrolyzer varies depending on the pressure in the system. With pressure falling, a contact is closed. As a result of electrolysis reactions, oxygen is evolved at the anode, and hydrogen is evolved at the cathode ($4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$; $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). H_2 is released into the atmosphere, and O_2 enters the system until full compensation of adsorbed oxygen with grease is achieved. This quantity is registered with an automatic potentiometer as a kinetic curve.

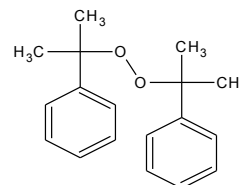
Kinetic curve is a bearer of information on initial and final rates of grease oxidation and the induction period of oxidation (figure 1). The kinetics of the initiated oxidation process of greases has a non-linear character in the initial period due to the presence of natural inhibitors in hydrocarbon oils. To calculate initial rate of oxidation (W_H), the method that provides for determination of W_H after absorbing of $1.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l of

oxygen with the grease, when virtually in all model samples a natural inhibitor will be fully depleted, is proposed.

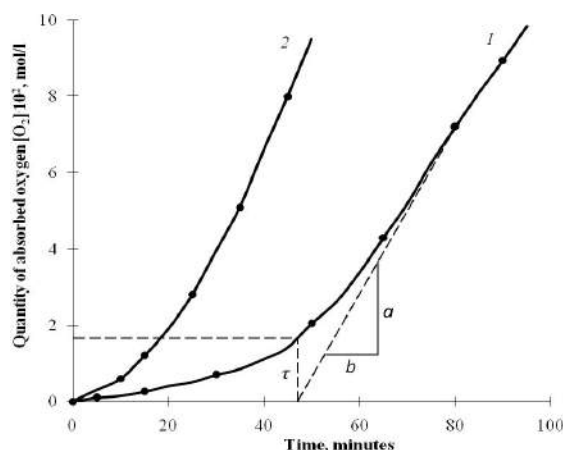
($W_H = \frac{1,5 \times 10^{-2} (\text{mol/l})}{\tau (\text{s})}$). The time point at which the

grease sample absorbs the same amount of oxygen is taken as the induction period (τ). The final rate of oxidation W_K is calculated according to the tangent tilt angle to the kinetic curve drawn from the point on the x-axis that corresponds to the induction period ($W_K = \frac{a (\text{mol/l})}{b (\text{s})}$).

To create standard kinetic conditions for study of the oxidation process of greases we use dicoumperoxide as the initiator:



It ensures constant rate of free radicals formation within the temperature range 100–145 °C



Kinetics of petroleum distillate oil of acid-alkaline purification oxidation and Li-grease on its base (135 °C): 1 – petroleum oil, 2 – Li-grease

$$\lg k_i = 14,88 - \frac{7580}{T},$$

where T – temperature in Kelvin degrees.

3. Results and Discussion

Oxygen uptake kinetics in the initiated oxidation of *c*Li-greases based on petroleum oils has a non-linear character at the initial period due to the presence of natural inhibitors in oils which are capable to inhibit the process of oxidative transformations. The concentration values of natural inhibitors and their efficiency according to value of parameter c are presented in Table 3.

The table shows that the maximum amount of inhibitors is contained in the grease on the base of petroleum oil 3. Most likely, this is because the oil was derived from sulfur crude oils that contain significant amounts of thiophene derivatives which are well-known oxidation inhibitors. In addition, the oil contains 3.1 % of heavy aromatics with compounds that are potential natural oxidation inhibitors, and the greatest amount of resinous substances that pose the condensed systems (aromatic and naphthenic cycles) with the main content of oxygen-sulfur- and nitrogen-containing compounds. All of these substances, especially the sulfur-containing ones, can actively counteract oxidative processes.

Greases 2 and 4 based on petroleum oils contain approximately the same amount of inhibitors, although they differ by the structural-group composition of the dispersion medium. When assessing substances that can inhibit oxidation, note that number 4 oil contains 2.5 times more resinous compounds and number 2 oil virtually does not have sulfur-containing compounds. A little less natural inhibitors are contained in number 1 oil (the main share, most probably, is contained in fractions of middle aromatic hydrocarbons (MAH) that amount to 24.8 %).

The total content of sulphur-containing compounds and resins in oil 1 amounts only to 0.8 %, and heavy aromatics are absent at all. Interestingly, the effectiveness of inhibitors of these three oils is almost the same, although heavy hydrocarbons and resins better inhibit oxidation with temperature rise.

Low content of natural inhibitors in the grease on the base of oil 5 has been confirmed by structural-group composition of this oil (99.7 % of PNH and 0.3 % of resins). At 135 °C the inhibitors were almost completely depleted, perhaps even during the warmup of the installation before the start of experimental data registration.

Value of parameter a , which characterizes the initial stages of greases oxidation after depletion of natural inhibitors, for temperatures > 135 °C were calculated by the dependence ($\lg a (\lg W_{io}) - 1/T$), taking into account the test data at 115–135 °C. Table 3 shows the dependence of the logarithm of parameter a on the temperature. The lower the values of coefficients A and B in the equation $\lg a = A - B/T$ are, the higher the antioxidative stability of greases.

At temperatures 115–125 °C, the resistance to oxidation of greases based on distillate oils, by parameter a , is almost

Table 3. The kinetic parameters of oxidation of *c*Li-greases on petroleum oils

A sample of grease on petroleum oils	The concentration of natural inhibitors, $[InH] \cdot 10^3$ mol/l	The dependence of the kinetic parameter a on temperature, K	Parameter c (135 °C)
1	1.11	$\lg a = 4.44 - 2335.0/T$	5.3
2	1.35	$\lg a = 4.05 - 2234.0/T$	4.2
3	2.14	$\lg a = 3.52 - 2070.4/T$	2.1
4	1.45	$\lg a = 3.61 - 2086.6/T$	3.3
5	0.33	$\lg a = 9.85 - 4372.55/T$	20.0

identical, but as the temperature increases to 135 °C, the grease on the base of oil 2 possesses the highest stability. This trend is explained by presence of heavy aromatics (2.6 %) in the composition of this oil (while they are completely absent in oil 1), advantage in the quantity of paraffins that are more stable than naphthenes [2], as well as by the presence of sulfur-containing aromatic compounds which are potential inhibitors. In addition, oil 2 contains small amounts of light aromatic hydrocarbons (LAH), prone to oxidation. It should be noted that the basis of this fraction is constituted by the chemically sensitive compound that oxidize mainly with formation of acidic products. Products of hardening (resins) that are condensed during this process in small quantities are not involved in the inhibition of oxidation and are adsorbed on the fibres of the thickener. Heavy aromatic hydrocarbons (HAH) – pyrene and chryzene derivatives, as well as sulfur-containing compounds (SCC) of oil 2 by their stabilizing properties are superior to the middle aromatics of oil 1, the content of which is 24.8 %. For comparison, oil 2 contains 6.0 % MAH.

Oils 2 and 4 have much in common in their hydrocarbon composition (comparable quantities of paraffins, naphthenes and middle aromatics). However, oil 4 contains more light aromatics and less HAH and SCC that would adversely affect the stability of oil to oxidation, but according to parameter a , oil 4 is more stable. The advantage in the amount of resins, as the likely oxidation inhibitors, for oil 4 is not relevant, since the above mentioned kinetic parameters are calculated after full depletion of natural inhibitors. It is known [5] that naphthenes and paraffins of residual oils, oil 4 in particular, contain higher amounts of branched alkyl substituents. Moreover, the branching occurs along quaternary carbon atoms, unlike paraffin-naphthenic hydrocarbon distillate oils, where a large amount of tertiary carbon atoms is

present. An increase in the amount of tertiary carbon atoms with short radicals reduces the antioxidative stability of hydrocarbons. The availability of quaternary carbon atoms shields $-C-H$ group, hinders the oxygen molecule to break the group with the formation of peroxide radical $ROO\cdot$ and enhances the ability of hydrocarbons to counteract the process of oxidation. In addition, paraffin-naphthenic hydrocarbons (PNH) of residual oils are more stable to oxidation than the distillate ones due to higher stability of heavy alkanocyclanes which are typical for PNH fractions of residual oils.

Grease on the base of oil 3 appeared to be the most stable to oxidation. With the rise in temperature, the minimal among the investigated greases increase in the oxidation kinetic parameters is observed. This cannot be explained only by the predominance of quaternary carbon atoms in PNH fraction because the content of PNH fraction in oil is less than 40 %. Perhaps this is the case when the driving force in counteracting the aggression of oxygen is inhibited with the properties of fractions of middle (5.3 %), heavy (3.1 %) aromatics and SCC (2.5 %) and light aromatic hydrocarbons (35.4 %), because of their specific structure, are more chemically stable in comparison with LAH of other oils (especially distillate).

Values of parameter a for the grease on the base of oil 5 confirm the conclusions of some authors that fraction of PNH has low antioxidative stability [6]. In our case, the lowest stability among the studied dispersion media.

It is known [7] that at the joint oxidation of hydrocarbons with different energy value of $-C-H$ bond, there occur reactions of "cross-over" continuation of chain oxidation when intermediate oxidation products of each component of the mixture can interact with each other and essential role belongs to the reaction of chain transfer $R_1\cdot + R_2H \rightarrow R_1H + R_2\cdot$. As a result, easily oxidizing substances can inhibit consumption of hardly oxidizing compounds and vice versa. For example, addition of small amount of ethylbenzene stops the oxidation of n -decane, and the presence of a certain amount of aromatic hydrocarbons without side chains reduces the oxidability of naphthenes.

It has been found [5] that aromatic hydrocarbons inhibit the oxidation of naphthenic ones, and complete removal or excessive reduction of the concentration of aromatic compounds sharply increases the oxidability of oil fractions of crude oils. This most likely relates to oil 5 obtained by adsorption removal of aromatics from residual oil and consisting predominantly of naphthenic hydrocarbons.

4. Conclusions

Thus, by the results of research of influence of group hydrocarbon composition of petroleum oils upon the antioxidative stability of cLi -greases, manufactured on their basis, the following conclusions can be drawn and some recommendations can be suggested:

- residual oil, depending on the structural-group

hydrocarbon composition, have different resistance to oxidation. Therefore, some caution is needed when developing cLi -greases formulations with their participation intended for packing into friction units for the life-time lubrication;

- oil on the base of industrial fraction PNH (residual oil 5) appeared to be the least resistant to oxidation. It is not recommended for use in high-temperature cLi -greases;

- greases on residual oils 4 and 3 have high antioxidative properties and these oils can be used as the main component of the dispersion medium for high-temperature cLi -greases;

- grease on the base of distillate oil 2 due to wide spectrum of aromatics, including heavy and sulfur-containing aromatics, is proved to be stable to oxidation. But low flash point of the oil 2 complicates the process of cLi -grease manufacture and its high-temperature application. So, cLi -greases formulations can be used only as a constituent part, which increases antioxidative stability of a grease;

- grease on the base of distillate oil 1 is resistant to oxidation, probably due to the high concentration of naphthenes and light aromatics. These types of oils can be used in the formulations of high-temperature cLi -greases only in combination with residual oils stable to oxidation, to improve certain properties, for example, low temperature properties of these greases.

1. Lyubinin J.A., Zhelezny L.V., *Friction and grease in machines and mechanisms*, 2013, (3), 21–30.
2. Ishchuk J.L., *Composition, structure and properties of greases*, Kiev, 1996.
3. Emanuel N.M., *Theory and practice of the liquid phase oxidation*, Moscow, 1974.
4. Zhelezny L.V., Butovets V.V., Nikulichev J.G., Lengyel I.V., Ishchuk J.L., *World oil*, 2006, (6), 28–30.
5. Chernozhukov N.I., Crane S.E., Losikov B.V., *Chemistry mineral oils*, Moscow, 1959.
6. Novoded R.N., Bogdanov M.V., Sokolova T.G., *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1974, (5), 24–26.
7. Mankovskaya N.K., *Modern ideas about the chemistry of oxidation of various classes of hydrocarbons*, Kiev, 1976.
8. Agabekov V.E., Denisov E.T., Mitscevich N.I., Kosmacheva T.G., *Kinetics and catalysis*, 1974, (4), 883–887.

Received to the editor 10.06.2015.

Влияние углеводородного состава базовых нефтяных масел на окисление высокотемпературных смазок

Л.В. Железний

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1, Тел./факс: (044) 573-25-52;
leonid_zhelezny@mail.ru*

Для исследования стойкости к окислению высокотемпературных смазок использована новая методика, учитывающая и количественно характеризующая все разнообразие реакций окисления смазок с природными ингибиторами и без них. Установлена связь между составом дисперсионной среды (групповым углеводородным составом базовых нефтяных масел) и термоокислительными свойствами высокотемпературных комплексных литиевых смазок, а также выявлены наиболее стабильные в этих условиях базовые дистиллятные и остаточные масла. Объяснены различия в антиокислительных характеристиках модельных смазок. Установлено, что смазки на остаточных маслах характеризуются высокими антиокислительными свойствами в широком температурном диапазоне применения и могут использоваться как основной компонент дисперсионной среды высокотемпературных смазок.

Вплив вуглеводневого складу базових нафтових масел на окиснення високотемпературних мастил

Л.В. Железний

*Институт біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1, Тел./факс: (044) 573-25-52;
leonid_zhelezny@mail.ru*

Для дослідження стійкості до окиснення високотемпературних мастил використана нова методика, що враховує і кількісно характеризує все розмаїття реакцій окиснення мастил з природними інгібіторами і без них. Встановлено зв'язок між складом дисперсійного середовища (груповим вуглеводневим складом базових нафтових олив) і термоокиснювальними властивостями високотемпературних комплексних літійових мастил, а також виявлені найбільш стабільні в цих умовах базові дистиллятні і залишкові оливи. Пояснені відмінності в антиокиснювальних характеристиках модельних мастил. Встановлено, що мастила на залишкових оливах характеризуються високими антиокиснювальними властивостями в широкому температурному діапазоні застосування і можуть використовуватися як основний компонент дисперсійного середовища високотемпературних мастил.

Получение сульфированных катализаторов на основе косточкового сырья для гидролиза полисахаридов

Н.В. Сыч, В.В. Стрелко, Л.А. Купчик, Н.Н. Цыба, А.С. Федоришин

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-93-27*

На основе абрикосовой косточки и скорлупы грецкого ореха методом сульфирования дымящейся серной кислотой получены твердые кислотные катализаторы, предназначенные для гидролиза полисахаридов. Катализаторы исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота и кислотно-основного титрования, имеют достаточно высокую удельную поверхность по методу Брунауэра, Эммета и Тейлора (300–400 м²/г), кислотность поверхности достигает 4–5 мг-экв/г. Изучена активность катализаторов в процессе гидролиза крахмала при температуре 150 °С. Максимальный выход глюкозы составил 56 %.

Постепенное истощение запасов органических полезных ископаемых, которые являются основным сырьем химической промышленности, приводит к необходимости разработки новых процессов получения химических веществ из возобновляемого растительного сырья [1].

Сегодня основополагающей стратегией является то, что лигноцеллюлозная и крахмалсодержащая биомасса может играть роль “зеленого” сырья при замещении нефти и природного газа на возобновляемую биомассу как основного ресурса химической и фармацевтической промышленности. Природные растительные биополимеры практически неисчерпаемы, и их селективное превращение в полезные химические вещества и энергоемкие продукты очень актуально. Лигноцеллюлозная и крахмалсодержащая биомасса представляется перспективным сырьем не только для энергетики, топливной промышленности, но и для производства востребованного и перспективного химического сырья – так называемых *platform molecules*, т.е. базовых молекул-платформ, а именно глюкозы и ряда ее производных, таких как 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), глюконовая, леулиновая, 2,5-фурандикарбоновая кислоты и др. [2–10]. К настоящему времени предложены различные способы получения таких *platform molecules* (платформовых соединений) из полисахаридов гидролизом в различных условиях и в присутствии различных типов катализаторов (химических и биологических) [11, 12]. Кислотный гидролиз в водной среде с участием гомогенного протонного катализа представляется наиболее перспективным благодаря низкой стоимости растворителя и высоким скоростям процессов. Однако применение растворов кислот для гидролиза приводит к уменьшению сроков службы оборудования в результате коррозии, образованию значительных объемов экологически опасных отходов и вызывает трудности в отделении катализатора от реакци-

онной смеси. В связи с этим в последнее десятилетие интерес специалистов сконцентрирован на разработке новых гетерогенных катализаторов переноса протона путем частичного пиролиза полисахаридов, а также некоторых синтетических полимеров и последующего сульфирования продуктов пиролиза серной кислотой [13]. Показано также, что каталитически активными фрагментами в матрице частично пиролизованного, а потом сульфированного органического материала есть графеновые кластеры, краевые атомы которых химически связаны с протоногенными функциональными группами $-\text{SO}_3\text{H}^+$, $-\text{COO}^-\text{H}^+$, $-\text{OH}^+$. Между тем, эти материалы, как правило, получают в неудобной для технологического использования порошкообразной форме. Более того, они имеют неразвитую пористость, что создает кинетические проблемы при проведении соответствующих каталитических процессов с их участием.

Наиболее распространенным методом повышения кислотности углеродных материалов признана обработка серной кислотой, позволяющая нанести на их поверхность сульфогруппы [13–21]. Условия обработки углей серной кислотой (температура, время контакта и концентрация серной кислоты) оказывают существенное влияние на свойства полученных катализаторов. Например, повышение температуры сульфирования ведет к росту содержания сульфогрупп на поверхности материала и, как следствие, к росту активности катализаторов. Однако при более высоких температурах происходит разрушение текстуры активированных углей из-за процессов глубокого окисления углерода [18]. Недостаточные механическая прочность, а следовательно и стабильность активированных углей служат препятствием на пути их практического применения в процессах гидролиза полисахаридов, которые протекают в жестких гидротермальных условиях.

Решением проблемы стабильности может стать

разработка кислотных катализаторов на основе углеродных сорбционных материалов, полученных из природного косточкового сырья (абрикосовая косточка, скорлупа грецкого ореха). Активированные угли имеют достаточно развитую поверхность, поэтому являются хорошими адсорбентами и носителями для катализаторов, а высокие прочность и мезопористость делают их весьма подходящими катализаторами для процессов жидкофазного окисления [22].

Целью данной работы была разработка на основе косточкового сырья (абрикосовая косточка, скорлупа грецкого ореха) прочных зеренных углеродных материалов – стабильных, высокоактивных и селективных твердых кислотных катализаторов гидролиза полисахаридов.

Материалы и методы исследования

Образцы сульфированных кислотных углеродных катализаторов готовили из дробленой абрикосовой косточки / скорлупы грецкого ореха с размером гранул 0,5–3,0 мм. Исследования проводили с нативным исходным сырьем, а также предварительно обработанным NaOH для удаления лигнина из матрицы. Исходные продукты подвергали спецобработке, включающей пропитку исходного сырья активатором, затем проводили частичный пиролиз в инертной атмосфере или водяном паре. Полученные продукты подвергали сульфированию концентрированной серной кислотой при температуре 180 °С в течение 4 ч; объемное соотношение углеродный материал : кислота = 1 : 5. Навеску углеродного катализатора, помещенного в колбу, снабженную обратным холодильником, заливали дымящейся H₂SO₄ и нагревали до требуемой температуры. После сульфирования образец отделяли от серной кислоты декантацией, промывали горячей водой до постоянного значения pH промывных вод и сушили на воздухе.

Важной характеристикой сорбционных материалов и катализаторов в частности является их пористая структура. В работе был сделан акцент на изучение характеристик пористой структуры получаемых в процессе переработки косточкового сырья кислотных катализаторов. Предварительно пористую структуру оценивали, измеряя объем сорбционных пор по бензолу (V_s , см³/г). Определение проводили согласно ТУ У 88.290.015-94, п. 4.8.

На образцах с максимальными значениями V_s измеряли низкотемпературную сорбцию азота при 77 К на газо-адсорбционном анализаторе NOVA 2200 (Quantachrome, США) [22]. Перед проведением измерений образцы выдерживали в вакууме 13,3 мПа при температуре 180 °С в течение 4 ч. Удельную поверхность рассчитывали с помощью уравнения БЭТ ($S_{БЭТ}$). t-Plot метод использовали для оценки объема мезо- и микропор ($V_{ми}$), а также поверхности микропор ($S_{ми}$) и мезопор ($S_{ме}$). Распределение пор по размерам r рассчитывали с помощью метода Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Суммарный объем пор (V_t) оценивали по объему жидкого азота, адсорбированного при относительном давлении $P/P_0 = 0,99$. Объем мезопор ($V_{ме}$) рассчитывали, как разницу между суммарным объемом пор и объемом микропор.

Наличие сильных кислотных групп – фенольных, лактонных, карбоксильных и сульфогрупп – на поверхности углеродных катализаторов определяли кислотно-основным титрованием гидроксидом натрия. Для этого углеродный материал (0,25 г) суспендировали в 25 мл 0,01 М раствора гидроксида натрия, выдерживали в течение ночи и затем отфильтровывали.

Из раствора отбирали аликвоту 10 мл, добавляли 2–3 капли метилрога и титровали полученный раствор 0,01 М раствором NaOH до изменения красной окраски на желтую. Количество кислотных групп на поверхности определяли по разнице между количеством щелочи, израсходованной на холостое титрование и титрование углеродных образцов.

В табл. 1 приведены физические и структурно-сорбционные характеристики образцов, полученных спецобработкой исходного сырья, проведением частичного пиролиза в среде аргона или водяного пара и последующим жидкофазным сульфированием серной кислотой.

Из данных, представленных в таблице, видно, что спецобработка положительно влияет на развитие пористой структуры образцов. С ее применением удельная поверхность по БЭТ вырастает с 1,0 м²/г до 98,5 м²/г в случае использования абрикосовой косточки, обработанной NaOH. В меньшей степени спецобработка сказывается при использовании скорлупы грецкого ореха. В этом случае удельная поверхность по БЭТ увеличивается совсем незначительно (до ~7 м²/г). При проведении последующих операций активирования в токе аргона или водяного пара характеристики пористой структуры существенно возрастают для образцов, полученных на основе абрикосовой косточки, и в меньшей мере – для образцов на основе скорлупы грецкого ореха.

Химия поверхности образцов в процессе проведения жидкофазного сульфирования характеризуется значительным содержанием кислотосодержащих поверхностных групп. Количество кислотных групп для различных образцов колеблется от 3 до 5 мг-экв/г.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции-десорбции азота кислотными катализаторами, полученными из абрикосовой косточки. Согласно классификации ЮПАК [23], изотермы азота на полученных катализаторах занимают промежуточное положение между изотермами I и IV типов. Первоначальный отрезок изотерм $0,01 \leq P / P^0 \leq 0,40$ соответствует типу I, характеризуется наличием микропор и относительно малой величиной переходных пор. При более высоких значениях $0,40 \leq P / P^0 \leq 0,95$ количество адсорбируемого азота увеличивается, что свойственно изотермам

Таблица 1. Физико-сорбционные характеристики кислотных катализаторов на основе косточкового сырья

Исходное сырье	Технологическая процедура	Шифр продукта	$D_{\text{нас}_3}$, г/см ³	V_{S_3} , см ³ /г	COE, мг-экв/г	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	S_{ME} , м ² /г	V_p , см ³ /г
Абрикосовая косточка, обработанная NaOH	Исходный б/обработки	AK-NaOH	0,65	0	-	1,0	1,0	0,003
	Спецобработка	-	0,63	-	-	98,5	13,7	0,07
	Ar-400	AK-NaOH-Ar	0,54	0,13	-	264	26,2	0,14
	Сульфирование H ₂ SO ₄	AK-NaOH-Ar-S	0,60	0,31	4,7	529	36,4	0,26
	Спец обработка	-	0,63	-	-	98,5	13,7	0,07
	H ₂ O-400	AK-NaOH-H ₂ O	0,53	0,14	-	377	47,8	0,21
	Сульфирование H ₂ SO ₄	AK-NaOH-H ₂ O-S	0,55	0,24	4,3	376	54,0	0,21
Абрикосовая косточка исходная	Исходный б/обработки	AK	0,67	0	-	2,5	2,1	0,005
	Спец обработка	-	0,55	-	-	3,8	0,4	0,04
	Ar-400	AK-Ar	0,47	-	-	48,5	10,1	0,07
	Сульфирование H ₂ SO ₄	AK-Ar-S			3,2	438	30,3	0,22
	Спецобработка	-	0,55	-	-	3,8	0,4	0,04
	H ₂ O-400	AK-H ₂ O		0,06	-	165,4	29,0	0,11
	Сульфирование H ₂ SO ₄	AK-H ₂ O-S			3,1	461	27,5	0,23
Скорлупа грецкого ореха, обработанная NaOH	Исходный б/обработки	СГО-NaOH	0,60	0	-	-	-	-
	Спецобработка	-	0,55	-	-	3,8	0,4	0,04
	Ar-400	СГО-NaOH-Ar	0,61			8,9	6,5	0,025
	Сульфирование H ₂ SO ₄	СГО-NaOH-Ar-S	0,55	0,11	5,5	132,9	25,4	0,086
	Спецобработка		0,54	0,07	-	6,3	0,45	0,004
	H ₂ O-400	СГО-NaOH-H ₂ O						
	Сульфирование H ₂ SO ₄	СГО-NaOH-H ₂ O-S	0,57	0,11	5,4	39	8,7	0,032
Скорлупа грецкого ореха исходная		СГО	0,64					
	Спецобработка		0,54	0,07	-	6,9	0,45	0,004
	Ar-400	СГО-Ar	0,52	-	-	0,8	-	0,0001
	Сульфирование H ₂ SO ₄	СГО-Ar-S	0,58	0,19	4,6	164,7	46,1	0,11
	Спецобработка	-	0,54	0,07	-	6,9	0,45	0,004
	H ₂ O-400	СГО-H ₂ O	0,50		-	4,4	1,4	0,0007
	Сульфирование H ₂ SO ₄	СГО-H ₂ O-S	0,56	0,18	5,6	57,8	43,7	0,04

Примечание. АК – абрикосовая косточка; АК-NaOH – абрикосовая косточка, обработанная NaOH; АК-NaOH-Ar – абрикосовая косточка, обработанная NaOH, после выдержки в Ar; АК-Ar-S – абрикосовая, косточка, обработанная NaOH, сульфированная H₂SO₄ после выдержки в Ar; АК-NaOH-H₂O – абрикосовая косточка, обработанная NaOH, после обработки водяным паром; АК-H₂O-S – абрикосовая, косточка, обработанная NaOH, сульфированная H₂SO₄ после обработки водяным паром; СГО – скорлупа грецкого ореха; СГО-NaOH – скорлупа грецкого ореха, обработанная NaOH; СГО-NaOH-Ar – скорлупа грецкого ореха, обработанная NaOH, после выдержки в Ar; СГО-Ar-S – скорлупа грецкого ореха, обработанная NaOH, сульфированная H₂SO₄ после выдержки в Ar; СГО-NaOH-H₂O – скорлупа грецкого ореха, обработанная NaOH, после обработки водяным паром; СГО-H₂O-S – скорлупа грецкого ореха, обработанная NaOH, сульфированная H₂SO₄ после обработки водяным паром.

IV типа, характеризующимся капиллярной конденсацией в мезопорах. При снижении относительного давления (десорбция) наблюдается затрудненный выход молекул азота из пор, поэтому петля гистерезиса не смыкается с сорбционной кривой.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции-десорбции азота кислотными катализаторами, полученными из скорлупы грецкого ореха. Согласно классификации ЮПАК [23], изотермы азота на получен-

ных катализаторах также занимают промежуточное положение между изотермами I и IV типов. Первоначальный отрезок изотерм $0,01 \leq P / P_0 \leq 0,40$ соответствует типу I, характеризуется наличием микропор и относительно малой поверхностью переходных пор. При более высоких значениях $0,40 \leq P / P_0 \leq 0,95$ наблюдается увеличение количества адсорбируемого азота, что свойственно изотермам IV типа, характеризующимся капиллярной конденсацией в мезопорах. Следует отме-

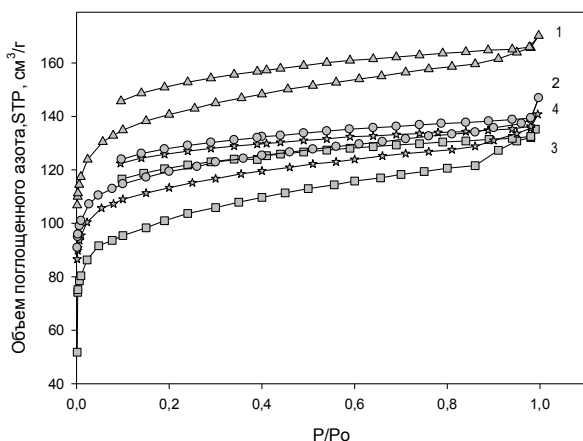
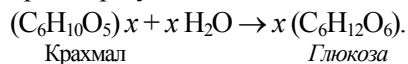


Рис. 1. Изотермы сорбции азота образцами кислотных катализаторов, полученных из абрикосовой косточки: 1 – АК-NaOH-Ar-S; 2 – АК-NaOH-H₂O-S; 3 – АК-Ar-S; 4 – АК-H₂O-S

тить, что достигаемые значения объема поглощенного азота на образцах, полученных из ореховой скорлупы, значительно ниже, чем на образцах, полученных из абрикосовой косточки. Кроме того, десорбционная кривая часто имеет искаженный вид, это, по-видимому, обусловлено тем, что молекулы азота прочно закрепляются в порах и при снижении относительного давления не покидают пористого пространства.

Каталитическую активность полученных образцов изучали по реакции гидролиза крахмала, в результате которой образуется глюкоза:



Этот процесс осуществлялся в автоклаве при повышенной температуре в присутствии катализаторов, полученных по описанным выше схемам. Концентрация крахмальной суспензии, поступающей на осахаривание, 7–10 % сухих веществ (СВ). Дозировка катализатора составляла 0,50–0,65 % массы суспензии. Температура гидролиза – (138–147) °С, что соответствует избыточному давлению насыщенного пара 0,55 МПа, продолжительность гидролиза – 60 мин. В ходе реакции из автоклава отбирали пробы реакционной смеси для анализа на содержание глюкозы. Определяли методом Найта и Аллена (метод ICUMSA), который основан на восстановлении глюкозой ионов меди Cu²⁺ до

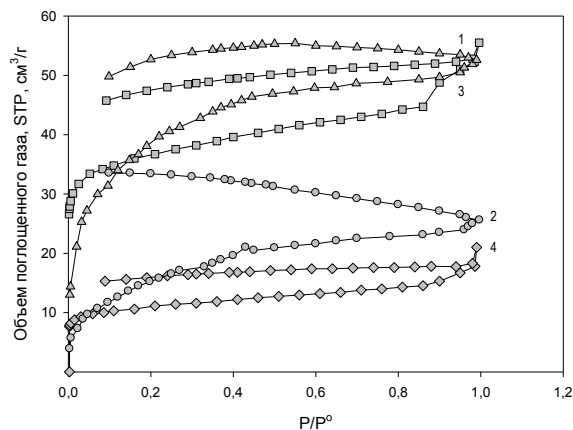


Рис. 2. Изотермы сорбции азота образцами кислотных катализаторов, полученных из скорлупы грецкого ореха: 1 – СГО-NaOH-Ar-S; 2 – СГО-H₂O-S; 3 – СГО-Ar-S; 4 – СГО-H₂O-S

гемиоксида меди Cu₂O при нагревании. После охлаждения остаточные ионы меди титровали этилендиаминтетрауксусной кислотой с использованием в качестве индикатора мурексида [24]. Результаты опытов по гидролитическому расщеплению крахмала с использованием твердых катализаторов представлены в табл. 2.

Заключение

Проведены исследования, направленные на разработку на основе косточкового сырья (абрикосовая косточка, скорлупа грецкого ореха) прочных зеренных углеродных материалов – стабильных, высокоактивных и селективных твердых кислотных катализаторов.

Катализаторы, полученные сульфированием предварительно пиролизованных образцов косточкового сырья, изучены методами низкотемпературной адсорбции азота и кислотно-основного титрования, их каталитические свойства исследованы в процессе гидролиза крахмала.

Обнаружена каталитическая активность сульфированных материалов в процессе гидролиза крахмала. Можно заключить, что среди изученных образцов наиболее перспективными представляются образцы на основе абрикосовой косточки, подвергнутые обработке серной кислотой при 180 °С, благодаря высокой механической прочности и стабильности структуры, высокому содержанию кислотных групп (СОЕ = 4,3–4,7 мг-экв/г) и максимальному выходу целевых продуктов. Максимальный выход глюкозы составил 56 %. На образцах, полученных из скорлупы грецкого ореха, максимальный выход глюкозы составил 35 % – они менее перспективны в качестве кислотных катализаторов.

Таблица 2. Каталитические свойства углеродных катализаторов в реакции гидролитического расщепления крахмала

№№ п/п	Катализатор	Степень расщепления, %
1	АК-NaOH-H ₂ O-Ar-S	56
2	АК-NaOH-H ₂ O-S	42
3	СГО-NaOH-H ₂ O-S	35
4	АК-Ar-S	44
5	СГО-H ₂ O-S	35

1. Okkerse C., van Bekkum H., *Green. Chem.*, 1999, 1, 107–114.

2. Chheda J.N., Huber G.W., Dumesic J.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 7164–7183.

3. Gallezot P., *Chem. Sus. Chem.*, 2008, **1**, 734–737.
4. Gallezot P., *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1538–1558.
5. Centi G., Lanzafame P., Perathoner S., *Catal. Today*, 2011, **167**, 14–30.
6. Ma L., Wang T., Liu Q. et al., *Biotechnol. Advances*, 2012, **30**, 859–873.
7. Menon V., Rao M., *Progr. Energy and Combustion Sci.*, 2012, **38**, 522–550.
8. Wettstein S.G., Alonso D.M., Gürbüz E.I., Dumesic J.A., *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2012, **1**, 218–224.
9. Alonso D.M., Bong J.Q., Dumesic J.A., *Green Chem.*, 2010, **12**, 1493–1513.
10. Weng G., Xu Y., Xu Zh., Tian Zh., *Catal. Commun.*, 2010, **11**, 522–526.
11. Hara M., Yoshida T., Takagaki A. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2955–2958.
12. Zhang Y.P., Lynd L.R., *Biotechnol. and Bioeng.*, 2004, **88**, 797–824.
13. Suganuma, S., Nakajima K., Kitano M. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12787–12793.
14. Zhao Y., Lu W.J., Wang H.T., *Chem. Eng. J.*, 2009, **150**, 411–417.
15. Sinağ A., Gülbay S., Uskan B., Güllü M., *J. Supercritical Fluids*, 2009, **50**, 121–127.
16. Onda A., Ochi T., Yanaqisawa K., *Green Chem.*, 2008, **10**, 1033–1037.
17. Onda A., Ochi T., Yanagisawa K., *Top. Catal.*, 2009, **52**, 801–807.
18. Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T., *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 6935–6937.
19. Guo H., Qi X., Li L., Smith R.L., *Bioresource Technol.*, 2012, **116**, 355–359.
20. Dora S., Bhaskar Th., Singh R., Naik D.V., Adhikari D.K., *Ibid.*, 2012, **120**, 318–321.
21. Li S., Gu Zh., Bjornson B.E., Muthukumarappan A., *J. Environ. Chem. Eng.*, 2013, **1**, 1174–1181.
22. Руководство по многоместной газо-адсорбционной системе AUTOSORB. Quantachrome instruments. Optimizing particle performance.
23. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al., *Pure and Appl. Chem.*, 1985, **51**, 603–619.
24. ГОСТ 12575-2010. Методы определения редуцирующих веществ.

Поступила в редакцию 04.08.2015 г.

Отримання сульфонованих катализаторів на основі кісточкової сировини для гідролізу поліцукридів

Н.В. Сич, В.В. Стрелко, Л.А. Купчик, М.М. Циба, О.С. Федоришин

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.:(044) 452-93-27*

На основі абрикосових кісточок і шкаралупи волоського горіху методом сульфонування димлячою сірчаною кислотою отримано тверді кислотні катализатори, призначені для гідролізу поліцукридів. Катализатори, досліджені методами низькотемпературної адсорбції азоту та кислотного титрування, мають достатньо високу питому поверхню за методом Брунауера, Еммета і Тейлора (300–400 м²/г), кислотність поверхні досягає 4–5 мг-екв/г. Вивчено активність катализаторів у процесі гідролізу крохмалю за температури 150 °С. Максимальний вихід глюкози становив 56 %.

Obtaining of sulfonated catalysts on the base of stone raw material for polysaccharide hydrolysis

N.V. Sych, V.V. Strelko, L.A. Kupchik, N.N. Tsyba, O.S. Fedoryshyn

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.:(044) 452-93-27*

Solid acidic catalysts for polysaccharide hydrolysis have been obtained by method of sulfonation on the base of apricot stone and walnut nutshell. Catalysts investigated with low temperature nitrogen adsorption method and acidic-base titration method have shown sufficiently high BET surface area (300–400 m²/g), the surface acidity reaches 4–5 mg-eqv/g. The catalytic activity during the process of starch hydrolysis under 150 °C has been studied. Maximal yield of glucose makes up 56 %.

Отримання 2-етил-4-метил-1,3-діоксолану на твердих кислотних каталізаторах

М.Є. Шаранда

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

Досліджено каталітичне перетворення пропіленгліколю як єдиного сировинного компонента на 2-етил-4-метил-1,3-діоксолан на твердих кислотних каталізаторах при 120–240 °С. Показано, що найвищий вихід (55 %) ацеталю при 78 % конверсії пропіленгліколю досягається на катіонообмінній смолі КУ-2.8, а найкраща селективність (92 %) – на каталізаторі на основі фосфорновольфрамової кислоти.

Останнім часом зростає інтерес до такого класу сполук, як ацеталі, зокрема до циклічних ацеталів (оксоланів) [1]. Найпоширеніший загальний метод отримання ацеталів полягає у взаємодії спирту (для циклічних ацеталів – поліолу) з карбонільною сполукою – альдегідом або кетоном [2]. Каталізаторами реакції є кислоти, зокрема тверді. При цьому вважають, що для протонування карбонільної групи достатньо кислотних центрів середньої або навіть слабкої сили [3].

В окремих випадках карбонільну сполуку для синтезу ацеталі не обов'язково подавати в реакційну суміш. Вона може утворюватись *in situ* внаслідок перетворення відповідного спирту. Так, каталітичним окисненням або дегідруванням частини спирту отримують альдегід, який далі реагує з іншою частиною спирту з утворенням ацеталів [4]. Це дає змогу уникнути синтезу, очищення і зберігання альдегіду, котрий є досить летким і токсичним. У разі гліколів, зокрема пропіленгліколю, карбонільну сполуку можна одержати за реакцією дегідратації. Так, у працях [5, 6] повідомлялось про ефективну дегідратацію пропіленгліколю до пропіонового альдегіду за використання кислотних каталізаторів на основі оксиду вольфраму або кремній-вольфрамової кислоти, нанесених на SiO₂. При цьому як побічний продукт утворюється циклічний ацеталь.

Пропіленгліколь стає дедалі доступнішим, оскільки його можна синтезувати способом первинних або вторинних перетворень відновлюваної сировини. Так, у низці праць запропоновано отримувати пропіленгліколь каталітичним перетворенням вуглеводів [7–9]. В іншому циклі праць [10, 11] пропіленгліколь синтезували з гліцерину, який, у свою чергу, отримували як побічний продукт виробництва біодизелю.

Як відомо, циклічні ацеталі на основі пропіленгліколю й аліфатичних альдегідів нетоксичні [12, 13]. Так, ацеталь за участі пропіонового альдегіду – 2-етил-4-метил-1,3-діоксолану, CAS № 4359-46-0 належить до

класу приправ і спецій [11]. Він має температуру кипіння 117 °С, приємний запах [14], і разом з іншими гомологами його можна розглядати як нетоксичний розчинник, а також як перспективну добавку до моторних палив [1]. Однак на сьогодні на світовому ринку є лише кілька виробників цього продукту, тому він малотоннажний і доволі дорогий.

Мета роботи полягала у вивченні прямого синтезу 2-етил-4-метил-1,3-діоксолану із пропіленгліколю як єдиного сировинного компонента.

Експериментальна частина

Як каталізатори використано сульфокатіоніт КУ-2.8 (ГОСТ 20298-74) (“Азот”, Черкаси), змішаний кислотний оксид ZrO₂-SiO₂ (далі – ZrSi) та фосфорновольфрамову кислоту, нанесену на силікагель (далі – PWS-1). Сульфокатіоніти відомі як ефективні каталізатори синтезу ацеталів [15]. На каталізаторі ZrO₂-SiO₂ ефективно утворюються також циклічні ацеталі [15, 16]. Високий вихід циклічного ацеталю пропіленгліколю і бутилового альдегіду отримано на кремній-вольфрамовій кислоті, прищепленій до поліаміду [17]. Фосфорновольфрамова кислота, нанесена на кремнезем, – хороший каталізатор дегідратації поліолу [18].

Каталізатор PWS-1 було отримано обробкою силікагелю “КСКГ” водно-спиртовим (1 : 1 за масою) розчином фосфорновольфрамової кислоти H₃PW₁₂O₄₀ протягом 2 год з наступним висушуванням при 70 °С протягом 1 год під вакуумом і прожарюванням при 400 °С протягом 2 год. Вміст фосфорновольфрамової кислоти становив 30 %.

Каталізатор ZrSi (Zr : Si = 1 : 2 моль) синтезували за методикою, описаною у праці [19].

Придбаний у виробника сульфокатіоніт КУ-2.8 перед використанням спочатку промивали етанолом, потім пропіленгліколем.

Експерименти з отриманням ацеталю проводили з використанням скляного термостатованого реактора

Таблиця 1. Текстурні та кислотні параметри катализаторів

Катализатор	$S_{\text{штг}}$, м ² /г	$r_{\text{пор}}$, нм	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	H_0	[BH], ммоль/г
KY-2.8	15	–	2,8	–5,6	4,1
ZrO ₂ -SiO ₂	390	1,2	0,24	-11,5	1,7
PWS-1	350	4,5	0,5	-5	2,1

Примітка. $S_{\text{штг}}$ – питома площа поверхні; $r_{\text{пор}}$ – середній радіус пор; $V_{\text{пор}}$ – загальний об'єм пор; H_0 – функція кислотності Гаммета; [BH] – концентрація кислотних центрів

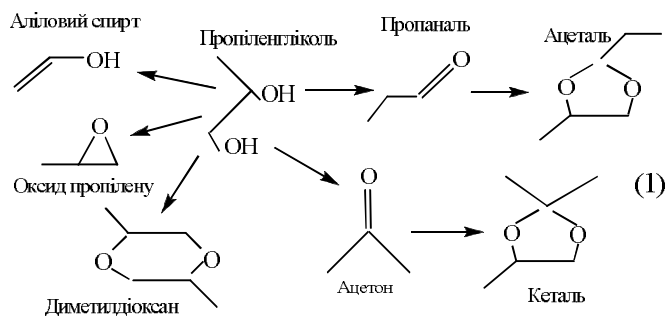
діаметром 4 мм з фіксованим шаром катализатора об'ємом 3,5 см³. Пропіленгліколь подавали в реактор за атмосферного тиску з об'ємною швидкістю (LHSV) 0,7–4,6 год⁻¹ за допомогою дозатора Orion M361. Температуру підтримували в межах 120–240 °С. Газу-носія не застосовували.

Продукти реакції аналізували методами газової хроматографії (Chrom-5 з 30 м капілярною колонкою) та ¹³С ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400). Ідентифікація продуктів за їх ¹³С ЯМР спектрами проведена за базою даних [SDSWeb : <http://sdfs.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access)].

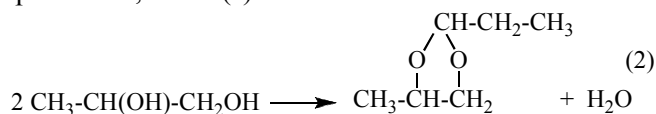
Результати досліджень та їх обговорення

Текстурні та кислотні характеристики застосованих катализаторів наведено в табл. 1. Серед застосованих катализаторів найсильніші кислотні центри ($H_0 = -11,5$) мав змішаний оксид цирконію і кремнію, найвищу поверхневу концентрацію кислотних центрів (1,64 нм⁻²) – KY-2.8.

Можливі перетворення пропіленгліколю на цих катализаторах ілюструє схема (1). Дегідратація частини пропіленгліколю до пропаналу або ацетону і подальша взаємодія їх із залишковим пропіленгліколем приводить до утворення відповідно ацеталу – 2-етил-4-метил-1,3-діоксолану або кеталю – 2,2,4-триметил-1,3-діоксолану. Утворення алілового спирту, диметилдіоксану та оксиду пропілену в цьому випадку є небажаним.



Оскільки дегідратація за вторинною гідроксильною групою відбувається легше, на всіх використаних катализаторах утворювався в основному циклічний ацеталь пропіленгліколю і пропіонового альдегіду за брутто-рівнянням, схема (2):



Проте робочі діапазони цих катализаторів істотно відрізнялись (рис. 1). Так, помітна конверсія пропіленгліколю (> 10 %) спостерігалась на KY-2.8 вже при 125 °С. Максимальна селективність за ацеталем на KY-2.8 (88 %) досягалась за 140 °С. За температури вище 150 °С ставала відчутною термічна нестабільність смоли KY-2.8, що виражалось у зменшенні селективності за ацеталем. Відомо [20], що при 150 °С в результаті гідролізу сульфогруп утворюється H₂SO₄, яка є сильним окисником. Тому на KY-2.8 спостерігалось утворення більш ніж 10 побічних сполук, найголовнішими з яких були пропаналь, ацетон, кеталь – 2,2,4-триметил-1,3-діоксолан.

На катализаторі ZrSi конверсія пропіленгліколю починала різко зростати за температури >170 °С, проте саме при 170 °С селективність за ацеталем досягала максимуму.

З подальшим підвищенням температури селективність за ацеталем на ZrSi різко зменшувалась, оскільки зростав вміст проміжних і побічних продуктів (табл. 2), таких як пропаналь, ацетон, кеталь, аліловий спирт, диметилдіоксани (ДМД). Це, очевидно, є наслідком

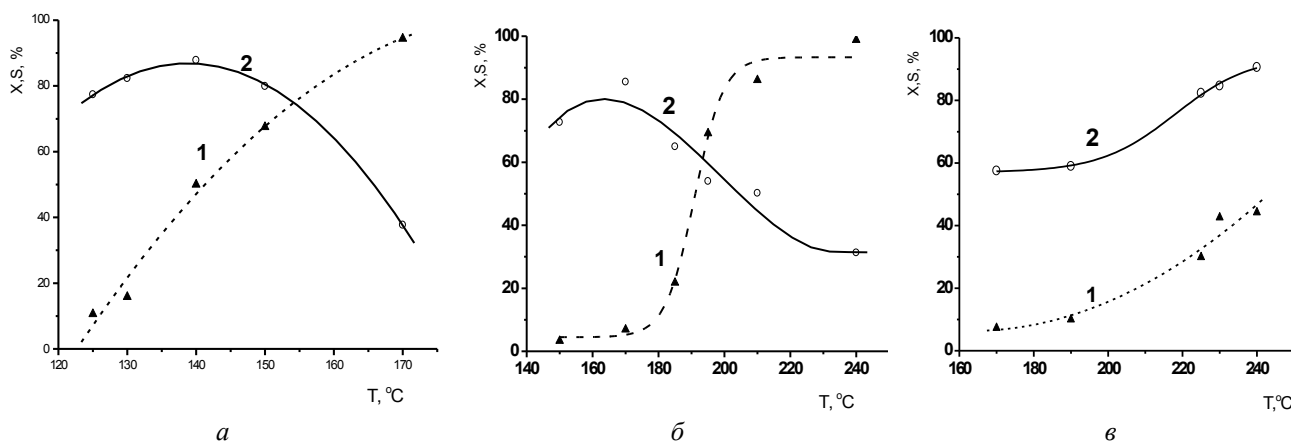


Рис. 1. Залежність конверсії пропіленгліколю (1) та селективності за ацеталем (2) від температури на катализаторах KY-2.8 (а), ZrSi (б), PWS-1 (в). HLSV = 1,7 год⁻¹

Таблиця 2. Вміст ацеталу і побічних продуктів перетворення пропіленгліколю на ZrSi, 3 год⁻¹

T, °C	Масова частка, %						
	ПГ ацеталь	пропаналь	ацетону	алілов. спирту	кеталу	ДМД	інших
185	8,8	2,1	6,1	0,3	0	0,7	0,8
195	37,4	6,3	16,6	0,7	1,7	3,5	3
210	41,5	12,6	19,2	1,2	4,6	4,0	1,8
240	35,5	29,3	22,5	1,6	5,0	5,5	4,1

Примітка. ПГ – пропіленгліколь

наявності на ZrSi надто сильних кислотних центрів ($H_0 = 11,5$). Попри те, що вміст ацетону доволі високий, кеталу утворюється відносно небагато – діоксолан синтезується переважно за участю альдегіду, а не кетону.

На катализаторі PWS-1 істотне перетворення пропіленгліколю починається з 190 °C, що обумовлено підвищенням активності катализатора на стадії дегідратації [18]. Зі зростанням температури селективність за ацеталем збільшується, оскільки проміжний продукт – пропаналь ефективно перетворюється на 2-етил-4-метил-1,3-діоксолан, а вміст іншого напівпродукту – ацетону незначний. Утворення алілового спирту і диметилдіоксанів на PWS-1 не спостерігалось.

Різниця в температурних інтервалах роботи застосованих катализаторів може бути обумовлена відмінностями в дегідратації пропіленгліколю на цих катализаторах. Так, відомо [20], що дегідратація спиртів із проміжним утворенням сульфо-ефіру відбувається на сульфокатіонітах уже при 100–130 °C. На фосфорновольфрамівій кислоті, нанесеній на SiO₂, автори праці [18] спостерігали дегідратацію поліолу за значно вищих температур – 190–250 °C. Саме за таких температур починав утворюватись 2-етил-4-метил-1,3-діоксолан і в наших дослідженнях.

Залежності конверсії і селективності від навантаження за оптимальної для кожного катализатора температури наведено на рис. 2.

Зі зростанням об'ємної швидкості подачі пропіленг-

ліколю (LHSV) конверсія закономірно зменшувалась. Найменше її зниження спостерігалось на смолі КУ-2.8: в інтервалі LHSV = 0,7–3 год⁻¹ конверсія пропіленгліколю спадала від 72 до 65 %. При цьому селективність не знижувалась (рис. 2, а), хоча вміст проміжного продукту – пропіонового альдегіду зростає. На ZrSi вміст пропіонового альдегіду також підвищувався, проте зменшувалась кількість інших побічних продуктів, а селективність за ацеталем зростала.

На катализаторі PWS-1 зі збільшенням навантаження вміст альдегіду не підвищувався, а селективність за ацеталем зростала і при LHSV = 5 год⁻¹ досягала 91 %.

Спад конверсії з посиленням навантаження на ZrSi та PWS-1 значно відчутніше, ніж на КУ-2.8, тобто кореляція спостерігалась не за силою, а за загальною кількістю кислотних центрів на поверхні цих катализаторів. Максимальний вихід ацеталу отримано за умов, наведених у табл. 3.

Катализатор КУ2.8 має перевагу з позицій потенційного промислового використання, оскільки за значно нижчої температури забезпечує вищий вихід і продуктивність за діоксоланом (до 1 л/л_{кат} за 1 год).

За конверсії пропіленгліколю понад 40 % продукти реакції утворюють дві фази, причому діоксолан міститься в обох. З водою він утворює азеотропну суміш, що кипить при 97 °C. Дистилат знову розшаровується на дві фази. При цьому у верхній фазі міститься менш 0,5 % води, тому виділяли 2-етил-4-метил-1,3-

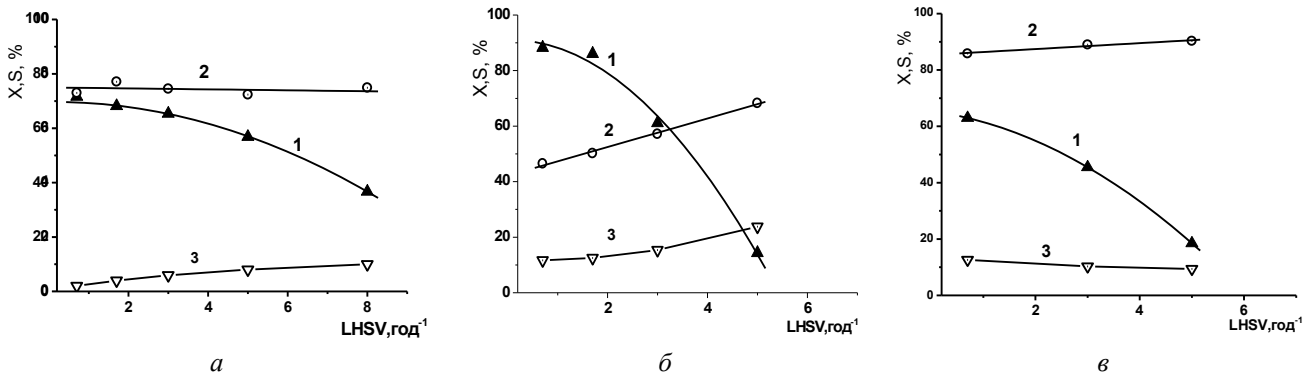


Рис. 2. Залежність конверсії пропіленгліколю (1) і селективності за ацеталем (2) й пропаналем (3) від об'ємної швидкості подачі реагентів на катализаторах КУ-2.8 при 150 °C (а), ZrSi при 210 °C (б) та PWS-1 при 240 °C (в)

Таблиця 3. Умови досягнення максимального виходу ацеталу

Каталізатор	T, °C	LHSV, год ⁻¹	Максимальний вихід, %	Конверсія, %	Селективність, %	Продуктивність, ммоль/мл _{кат} за 1 год
KU-2.8	150	1,7	55	71	78	8,1
ZrSi	210	1,7	43	86	50	6,3
PWS-1	240	0,7	54	63	86	3,3

діоксолан ректифікацією нескладно.

Отже, 2-етил-4-метил-1,3-діоксолан можна отримати каталітичним перетворенням пропіленгліколю з проміжним утворенням пропаналу на кислотних каталізаторах при 120–240 °C. Вихід діоксолану сягає 55 % (на катіонообмінній смолі КУ-2.8), селективність – 91 % (на фосфорновольфрамівій кислоті, нанесеній на SiO₂).

1. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н., *Нефтехимия*, 2015, **55** (1), 3–24.

2. Яновская Л.А., Юфит С.С., Кучеров В.Ф., *Химия ацеталей*, Москва, Наука, 1975.

3. Climent M.J., Corma A., Iborra S. et al., *J. Catal.*, 1996, (161), 783.

4. Aline C. Bueno, José A. Gonçalves, Elena V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A: General*, 2007, **329** (1), 1–6.

5. Mori K., Yamada Y., Sato S., *Ibid.*, 2009, **366** (2), 25, 304–308.

6. Sun D., Yamada Y., Sato S., *Ibid.*, 2014, (487), 234–241.

7. Sun J., Liu H., *Catal. Today*, 2014, **234** (1), 75–82.

8. Liu Ch., Zhang Ch., Liu K. et al., *Biomass and Bioenergy*, 2015, (72), 189–199.

9. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М., *Гликоли и другие производные окисей этилена и*

пропилена, Москва, Химия, 1976.

10. Akiyama M., Sato S., Takahashi R. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2009, (371), 60–66.

11. Srinivas Godavarthy, Wei-Yang Su, Ralph M. Digulio et al., *Pat. WO2009149047 USA*, Publ. 12.10.2009.

12. <https://www.alfa.com/en/catalog/H32187>.

13. <http://www.thegoodscentscompany.com/flonly-e.htm>.

14. Scheeitzer L., Noblet J., Suffet I.H., *Water Scie. and Technol.*, 1999, **40** (6), 293–298.

15. Сонцев В.М., Брей В.В., *Хімія, фізика і технологія поверхні*, 2014, **5** (1), 42–46.

16. Бондаренко Є.А., Шаранда М.Є., Брей В.В., *Там само*, 2015, **6** (4), 520–526.

17. Shuigin Y., Shaomin S., Xieqing Y., *Front. Chem. China*, 2006, (1), 82–85.

18. Sun P., Yu D.H., Hu Y. et al., *Korean J. Chem. Eng.*, 2011, **28** (1), 99–105.

19. Прудис С.В., *Каталіз и нефтехимия*, 2010, (18), 1–5.

20. Полянский Н.Г., Тулупов П.Е., *Успехи химии*, 1971, **40** (12), 2250–2279.

Надійшла до редакції 09.10.2015 р.

Получение 2-этил-4-метил-1,3-диоксолана на твердых кислотных катализаторах

М.Е. Шаранда

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

Исследовано каталитическое превращение пропиленгликоля как единственного сырьевого компонента в 2-этил-4-метил-1,3-диоксолан на твердых кислотных катализаторах при 120–240 °С. Показано, что самый высокий выход (55 %) ацетали при 78 % конверсии пропиленгликоля достигается на катионообменной смоле КУ-2.8, а самая высокая селективность (92 %) – на катализаторе на основе фосфорновольфрамовой кислоты.

Obtaining of 2-ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane over solid acidic catalysts

M. Ye. Sharanda

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

Catalytic transformation of propylene glycol as a sole raw component into 2-ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane over solid acidic catalyst at 120–240 °C was investigated. The highest yield (55 %) of the acetal at 78 % propylene glycol conversion was achieved over cation exchange resin KU-2.8, whereas the highest selectivity toward acetal – 92 % was observed over catalyst based on phosphotungstic acid.

Influence of free fatty acids and water on alkaline transesterification of rapeseed oil by *n*-butanol

S.O. Zubenko, L.K. Patrylak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanska str., 02660 Kyiv, Ukraine, Tel./Fax: (044) 559-98-00*

The influence of free fatty acids and water on the process of alkaline transesterification of rapeseed oil by *n*-butyl alcohol was studied. It was shown that neutralization of free acids by additional amount of alkaline with formation of soap has not affect on the yield of main products. On the contrary, free water strongly decreasing the yield of main products and therefore it must be completely removed.

Today methyl and ethyl alcohols became traditional ones for transesterification of natural oils whereas a number of works dedicated to search of new raw alcohol for biodiesel fuel preparation. Now *n*-butyl alcohol is considered as the most perspective among developing bioalcohols.

However, the problems of alkali synthesis become more obvious with carbon chain in alcohol increasing because of easier saponification [1]. It is well-known that heating leads to very low yields of main products [2]. Therefore, the researchers refuse from alkali synthesis to more expensive, corrosive and power-consuming acid synthesis [3]. All these aspects turn away of the attention of biodiesel fuel producers from biodiesel manufactured from *n*-butanol. But, were shown obtained butyl esters of rapeseed oil with middle yield at room temperature process [4]. This aspect intensifies interest to *n*-butanol as raw material for biodiesel production.

The optimal temperature for rapeseed oil transesterification by *n*-butyl alcohol is below 20 °C, molar ratio alcohol/oil is 7,5/1, acid value is 2,2 g KOH/ 100 g oil.

The aim of work was to identify the influence of free fatty acids and water presence in natural oils on transesterification by *n*-butanol. For abovementioned purpose realization both admixtures have been added to reaction medium and the process has been carried out at the same conditions.

Transesterification has been realized at ambient temperature (20 °C) and at slightly decreased temperature

(10 °C) for minimization of saponification.

The preparation of free fatty acids from rapeseed oil was carried out according to described method [5]. The synthesized dried fatty acids were added to reaction medium at amounts of 1–3 wt. % of oil, that corresponding to the acid value of 200–600 mg KOH/100 g oil. The process has been carried out for 4 h at alcohol/oil molar ratio 7,5/1 and was 2,2 wt. % KOH content.

Table 1 shown that the yield of butyl esters decrease on 12,6 % from 80,6 to 68,0 % at 10 °C and on 19,1 % from 74,4 to 55,3 % at 20 °C with increase of content of free fatty acids.

Decrease of yield of butyl esters can be caused by decrease of catalyst (KOH) content, which partially involved in saponification of free fatty acids (equation 1). A number of experiments with additional amount of KOH in reaction media shown results close to results without adding fatty acids (Table 2).



According to the results obtained (Fig. 1), formed soaps practically have not influence on process of alkaline transesterification of oil by *n*-butyl alcohol.

It is well-known that water presence in ethanol cause problems with esters and glycerin dividing after transesterification reaction. Therefore, dehydrated ethanol must be used for transesterification [6].

With aim to clarify the influence of admixtures of water

Table 1. The influence of free fatty acid content on yield of main products of butyl transesterification of rapeseed oil

The number of experiment	Content of free fatty acids, g/100g of oil	Concentration of KOH, wt. % to oil	Yield of esters, %	Temperature, °C
1	0	2,2	80,6	10
2	3	2,2	68,0	10
3	0	2,2	74,4	20
4	1	2,2	68,8	20
5	2	2,2	64,2	20
6	3	2,2	55,3	20

Table 2. The influence of free fatty acid on yield of main products of butyl transesterification of rapeseed oil with compensation of alkaline

The number of experiment	Content of free fatty acids, g/100g of oil	Concentration of KOH, wt. % to oil	Yield of esters, %	Temperature, °C
1	0	2,2	80,6	10
7	1	2,4	80,3	10
8	2	2,6	78,8	10
9	3	2,8	81,3	10
3	0	2,2	74,4	20
10	1	2,4	72,2	20
11	2	2,6	73,5	20
12	3	2,8	69,5	20

in the oil on the reaction flowing, the additional amounts of water were added to reaction medium (Fig. 2). It was detected high negative effect of free water on the main process realization. The yield of main products decreases on 30,6 % to 43,8 % from 74,4 % at 2 wt. % of water content and to 20,2 % at 1 wt. % water.

The results obtained show significant influence of free water. The last can be an admixture in natural oil or arise during *in situ* preparation of alkali catalyst (potassium butoxide) in transesterification process [7]. This reaction water (equation 2) could not be ignored. It's theoretical amounts is about 0,7 %, could cause significant decrease of yield of butyl esters of fatty acids as the main products.



With the purpose to remove reaction water after KOH and butanol mixing the previous distillation using Dean-Stark trap has been carried out. As against to ethanol in butanol case the water removing could be achieved easily by distillation because of butyl alcohol and water azeotrope consists more water than butanol-water solution, and as result condensate divides in two phases. The needed amount of butyl alcohol for compensation of distilled alcohol was added to residua (dehydrated solution of KOH in

butanol). Further, transesterification reaction was carried out at 20 °C with the same conditions as described in previous cases.

In result, as we expected the increase of the main products yields (to 87,2 wt. %), have been obtained.

Conclusions

Low free fatty acids content (acid value < 600 mg KOH/100 g) does not cause significant contribution in decrease of yields of rapeseed oil butyl esters. Additional catalyst amount can be used for compensation of catalyst lost on neutralization of acids.

Although, free water causes significant contribution to yield of main products and it must be removed completely from reaction media. As against ethanol, *n*-butanol dehydration can be realized by simple distillation without dehydrated components using.

1. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т., *Органический анализ*, Ленинград, Химия, 1981, 144.

2. Сайдахметов А.И., *Автореф. дис. «Использование биокомпонентов для расширения ресурсов и улучшения качества дизельного топлива» канд. техн. наук*, Москва, 2012.

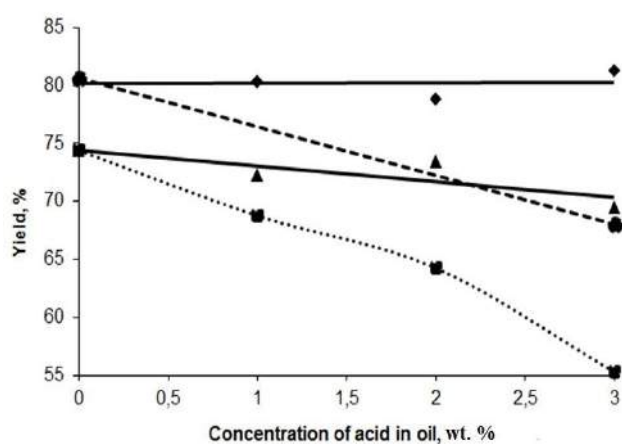


Figure 1. Dependence of yield of rapeseed oil butyl esters on concentration of added fatty acids. ♦ – With compensation (10 °C); –▲– Without compensation (10 °C); ▲ – With compensation (20 °C); ■ – Without compensation (20 °C)

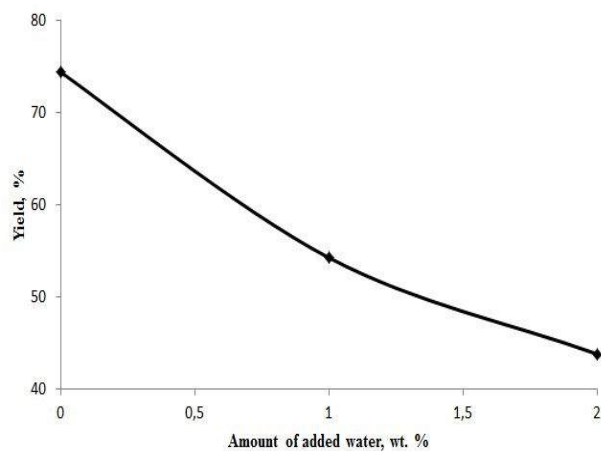


Figure 2. Dependence of yield of rapeseed oil butyl esters on amount of water

3. Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F., *Renewable and sustainable energy reviews*, 2007, (11), 1300–1311.

4. Зубенко С.О., Патриляк Л.К., *Каталіз и нефтехимия*, 2014, (23), 46–48.

5. Триппель А.И. *Хроматография жиров*, Москва, Госторгиздат, 1963, 12–13.

6. Пат. 88409 Україна. Спосіб одержання біодизельного палива етанольною переестерифікацією жирів,

Патриляк Л.К., Кухар В.П., Патриляк К.І., Охріменко М.В. та ін., Заявл. 29.04.2008, Опубл. 12.10.2009. Бюл. № 19.

7. Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul Aziz A.R., Sulaiman N.M.N., *Renewable and sustainable energy reviews*, 2012, (16), 3456–3470.

Received to editors 08.06.2015

Вплив вільних жирних кислот та води на лужну переестерифікацію ріпакової олії *n*-бутанолом

С.О. Зубенко, Л.К. Патриляк

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Україна
02660 Київ, вул. Мурманська, 1, тел./факс: (044) 559-98-00*

Визначено вплив вільних жирних кислот та води на процес лужної переестерифікації ріпакової олії *n*-бутиловим спиртом. Показано, що при нейтралізації вільної кислоти за допомогою додаткової кількості лугу, утворені мила не впливають на вихід цільових продуктів. Вільна вода, навпаки, сильно зменшує вихід цільових продуктів і потребує повного видалення.

Влияние свободных жирных кислот и воды на щелочную переэтерификацию рапсового масла *n*-бутанолом

С.А. Зубенко, Л.К. Патриляк

*Институт биорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев 94, ул. Мурманская, 1, тел./факс: (044) 559-98-00*

Определено влияние свободных жирных кислот и воды на процесс щелочной переэтерификации рапсового масла *n*-бутиловым спиртом. Показано, что при нейтрализации свободной кислоты при помощи дополнительного количества щелочи, полученные мыла не влияют на выход целевых продуктов. Свободная вода, наоборот, сильно уменьшает выход целевых продуктов и требует полного удаления.

Вибуховий автогідроліз пентозановмісної сировини

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

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

Досліджено процес вибухового автогідролізу рослинної біомаси на прикладі качанів кукурудзи на створеному спеціальному лабораторному обладнанні. Встановлено, що розмір частинок кукурудзяних качанів не впливає на стан кінцевого продукту. З'ясовано вплив часу контакту на розподіл складових біомаси у продуктах реакції.

Рослинна біомаса належить до найцінніших відновлюваних енергетичних і сировинних джерел, роль якої в міру вичерпання запасів викопних палив – вугілля, природного газу та нафти – постійно збільшується. Її внесок в енергобаланс різних країн світу становить від 3 до 35 %, а метод переробки зводиться переважно до простого спалювання. Однак аналіз сьогоденного стану енергетичної та сировинної ситуації засвідчує необхідність максимального використання ресурсного потенціалу рослинної біомаси. Розвиток цього напрямку в останні кілька десятиліть створює можливість отримання широкого спектра різноманітних ліквідних продуктів, що обумовлено насамперед хімічним складом рослинної сировини, яка містить багато вуглеводів у вигляді целюлози, геміцелюлози, лігніну, пентозанів, крохмалю, цукрів, пектину та інших речовин [1, 2]. Із цих речовин доцільно добувати низку хімічних продуктів, починаючи від паперу і закінчуючи різноманітними сполуками (етанол, метанол, ксиліт, фурфурол та його похідні, органічні кислоти, цінні альдегіди тощо) для харчової, медичної, парфумерної та хімічної промисловості [3, 4].

У таблиці, наведеній у праці [1], а також у табл. 1 [5] показано склад деяких видів рослинної сировини. Деревина різних порід складається з целюлози (40–50 %), лігніну (16–33 %), геміцелюлози (15–30 %) і неорганічних домішок. Целюлоза є лінійним полісахаридом, побудованим із ланок $C_6H_{10}O_5$, які з'єднані в єдину жорстку сітку. Геміцелюлози є розгалуженими полісахаридами, побудованими в основному з ланок $C_5H_8O_4$ з коротшими порівняно з целюлозою ланцюгами. Лігнін не є карбогідратним полімером, а його ароматична структура складається з комбінації фенілпропанових структурних одиниць, сполучених одна з одною різними зв'язками.

Різниця у вмісті основних складових рослинної сировини ([1], в табл. 1 [5], і [1] та схеми 1, 2 [5]), чітко визначає пріоритетний напрям переробки обраного матеріалу. Так, ялинкові відходи слід переробляти насамперед за целюлозною схемою, тоді як у разі куку-

рудзяних качанів доцільніше орієнтуватися на переробку геміцелюлоз.

Особливе місце сьогодні по праву належить відходам: деревним – лісового та деревопереробного господарств у вигляді трісок, тирси, стружки та сільського господарства – здебільшого у вигляді качанів, лущиння, стебел бавовнику, кукурудзи, соняшнику, пшениці, вівса, рису та ін.

Для України з досить потужним потенціалом сільськогосподарського виробництва його відходи могли б стати ґрунтовою базою для отримання низки необхідних хімічних продуктів. Наприклад, із зібраних у 2013 р. в Україні 30,9 млн т зерна кукурудзи [6] залишилося близько 19 % відходів [7], що склалися з качанів і стебел, багатих на геміцелюлози (47–48) % відповідно ([1], а також табл. 1 [5]), придатних для переробки за схемою 1, схемою 2 [5]. Солону житню або очерет доцільно переробляти як джерело целюлози, взявши за основу [1], а також схему 1 [5]. Слід підкреслити, що до процесів переробки рослинної біомаси ставляться досить жорсткі вимоги: низькі енерговитрати, безвідходність, збільшення виходу й підвищення якості проміжних і цільових продуктів, мінімізація використання агресивних середовищ, що певною мірою гальмує широке впровадження ефективних технологій [8], тому в більшості країн вона не знаходить жодного застосування або ж просто спалюється [9].

Останнім часом намітилися певні тенденції на шляху створення високоефективної технології переробки рослинної біомаси з утворенням індивідуальних складових – целюлози, геміцелюлоз і лігніну, в основу якої покладено процес, названий вибуховим автогідролізом (паровим вибухом, паровим крекінгом, автогідроліз-вибухом та ін.), який задовольняє більшість з означених вище вимог [10]. Автогідроліз, вперше застосований у 1930-х роках в США Мейсоном у виробництві деревоволокнистих плит і деревних пластиків, сьогодні є одним із ключових методів комплексної переробки деревинної біомаси на індивідуальні хімічні продукти. В таких країнах, як Америка, Канада, Швеція, його ус-

підшно застосовують для переробки деревини на якісні кормові добавки для тварин.

Суть вибухового автогідролізу полягає в тому, що матеріал короткотривало (від кількох секунд до кількох хвилин) обробляють насиченою водяною парою в інтервалі температур 180–260 °С під відповідним тиском з наступним різким скидом тиску до атмосферного [11]. При цьому відбувається розділення (розволокнення) рослинної сировини на три основні компоненти: лігнін, целюлозу і геміцелюлози (цукри). Отже, декомпресія забезпечує розволокнення матеріалу з отриманням напівфабрикатів, які після розділення використовують за призначенням. Відокремлений розчин цукрів є компонентом при виготовленні кормових добавок і вирощуванні кормових дріжджів. Лігнін має високу реакційну здатність, після вилучення із суміші його можна застосовувати у виробництві в'язучих матеріалів, пластмас, фенол-формальдегідних смол і адгезивів на їх основі. Залишок напівфабрикатів складається в основному з целюлози, названої "технічною", яка може слугувати вихідною сировиною для одержання глюкози, леулінової кислоти, високочистої целюлози.

Метою нашої роботи було дослідження деяких закономірностей процесу вибухового автогідролізу кукурудзяних качанів на створеному нами лабораторно-мобільному обладнанні.

Масову частку вологи вихідних зразків і продуктів реакції визначали згідно з ГОСТ 13496-92, масову частку сирової золи – ГОСТ 26226-95, лігніну – ГОСТ 26177-84, розчинних вуглеводів – ГОСТ 26176-91, вміст смол та жирів – ГОСТ 6841-77. Масову частку целюлози визначали азотно-спиртовим методом [12].

У роботі використано подрібнені качани кукурудзи урожаю 2013 р. Встановлений вміст основних компонентів у їх складі наведено в таблиці.

Для дослідження процесу вибухового автогідролізу було створено спеціальне лабораторне обладнання. На рис. 1 наведено принципову блок-схему лабораторної установки. Одним із найважливіших параметрів її роботи є тиск (під час проведення експерименту в системі встановлюється тиск газу 2,0–4,0 МПа), який може змінюватися в широкому інтервалі за короткі проміжки

Склад вихідних качанів кукурудзи

№ п/п	Компонент	Масова частка, % на абсолютно суху речовину
1	Речовини, розчинні у гарячій воді	4,2
2	Розчинні вуглеводи (цукри)	0,8
3	Лігнін	23,4
4	Целюлоза	43,2
5	Зола	1,5
6	Геміцелюлози	26,4
7	Смоли і жири	0,5

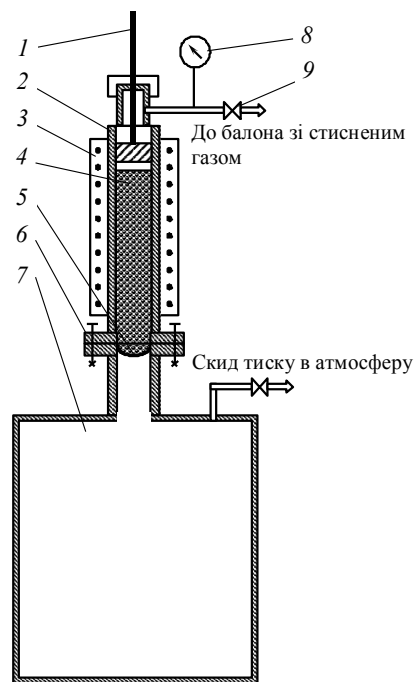


Рис. 1. Принципова схема лабораторної установки вибухового автогідролізу: 1 – шток із поршнем; 2 – реактор; 3 – електронагрівач; 4 – вхідна сировина; 5 – мембрана; 6 – фланцеве з'єднання; 7 – приймач продуктів реакції; 8 – манометр; 9 – вентиль

часу. Експеримент завершувався руйнуванням металеві мембрани з різким скидом тиску до атмосферного і "вистрілюванням" органічної маси з реактора у приймач у вигляді продуктів реакції. Мембрана є круглою сталевію пластинію діаметром 35 мм і завтовшки 0,2 мм. Експериментально доведено, що така пластиніа витримує без явних ознак руйнування перепад тиску на робочу площу 5,0–6,0 МПа. Оскільки робочий тиск упродовж досліджень не перевищував 4,0 МПа, то мембрану руйнували примусово за допомогою спеціального штоку, розміщеного у верхній частині реактора. Такий варіант забезпечував повне відкривання проходного отвору реактора, що, у свою чергу, давало можливість різко скинути тиск і видалити продукти з реактора, тобто зони нагріву.

Попередньо витримані у дистильованій воді кукурудзяні качани, подрібнені на шматочки розміром 5×5×5 або 10×10×10 мм, завантажували у реактор. Реакційний простір плавно нагрівали від 18 до 200 °С впродовж 90 хв з 5 хв витриманням за кінцевої температури, після чого тиск різко скидали. Отримували продукт у вигляді пастоподібної суміші незалежно від розміру фракції вихідної речовини (рис. 2, зразок 3).

Для розділення утвореної суміші на індивідуальні компоненти застосовували такі екстрагенти, як дистильована вода та водний розчин лугу. Згідно з результатами газохроматографічного аналізу водорозчинних екстрактів, у суміші продуктів містяться: метанол, оксиметилфурфурол, фурфурол, фрагменти низькомолеку-

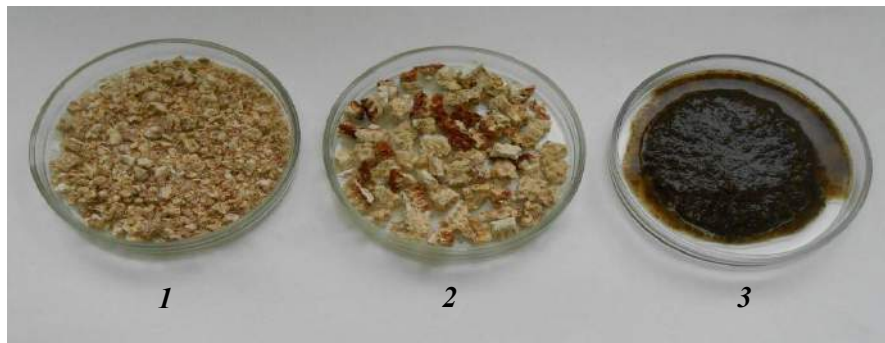


Рис. 2. Вихідні зразки подрібнених кукурудзяних качанів різних фракцій (1, 2) та продукт вибухового автогідролізу цих зразків (3)

кулярного лігніну, інші низькомолекулярні кисневмісні сполуки, що потребують детальнішої ідентифікації.

Для порівняння використано скопу – рештки продукції целюлозо-паперового виробництва та картоплю харчову.

Вихідна скопа – це спресований кам'яноподібний матеріал, тому перед початком досліджень його піддавали механічній обробці й отримували розпушену масу (рис. 3).

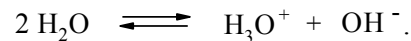
Вибуховий автогідроліз скопи проводили за вищевказаною методикою. Згідно з даними хроматографічного аналізу розчинів водних екстрактів, у суміші продуктів є метанол і деякі висококиплячі речовини й немає фурфуролу та його похідних, що пов'язано з відсутністю пентозанів у складі скопи.

Зовсім інший склад водних екстрактів продукту автогідролізу картоплі: метанол, пропанол, ізопропанол (для зразків картоплі, витриманих у реакторі протягом 10 хв) та додатково продуктів термічного розкладання крохмалю (для зразків, витриманих у реакторі протягом 90 хв).

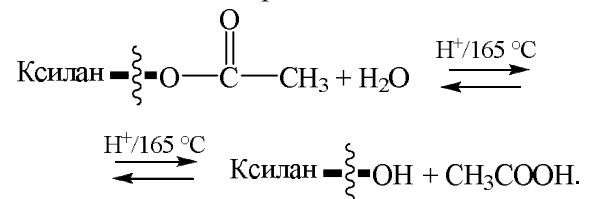
Досліджено перебіг процесу автогідролізу зразків качанів кукурудзи від часу їх перебування в реакторі (тривалість контакту) при 200 °С і тиску, створеного насиченою парою води за певної температури (рис. 4). Зі збільшенням тривалості контакту вміст целюлози й лігніну зменшувався, а кількість водорозчинних речовин зростала. Як видно з наведених на рис. 4 залежнос-

тей, хід кривих складний, визначається часом обробки, його можна пояснити так.

Відомо, що константа рівноваги дисоціації води – це функція температури, тому концентрації H^+ і OH^- істотно зростають з її підвищенням. При 250 °С концентрації H^+ і OH^- становлять $2,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л, що в 23,3 раза більше, ніж при 25 °С [13]:



Автори праці [13] довели, що в разі обробки качанів кукурудзи зі значним вмістом частково ацетильованих ксиланів (до 25 %) водою за температури > 165 °С вони розщеплюються з утворенням оцтової кислоти, яка і спричинює кислотний гідроліз:



У нашому випадку миттєва декомпресія призводить до розриву хімічних зв'язків. При цьому вихідна сировина розволонюється на складові, що, безумовно, сприяє процесу кислотоутворення. В результаті концентрація H_3O^+ зростатиме, рН реакційного середовища знижуватиметься, що полегшить вилучення ксиланів з інших компонентів, таких як лігнін і целюлоза.

Звісно, що при 200 °С концентрація протонів і гід-

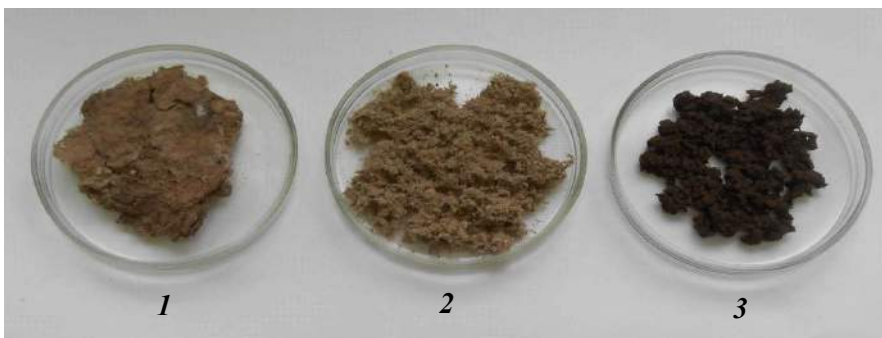


Рис. 3. Вихідні зразки скопи різних фракцій (1, 2) та продукт (3) вибухового автогідролізу фракції (2)

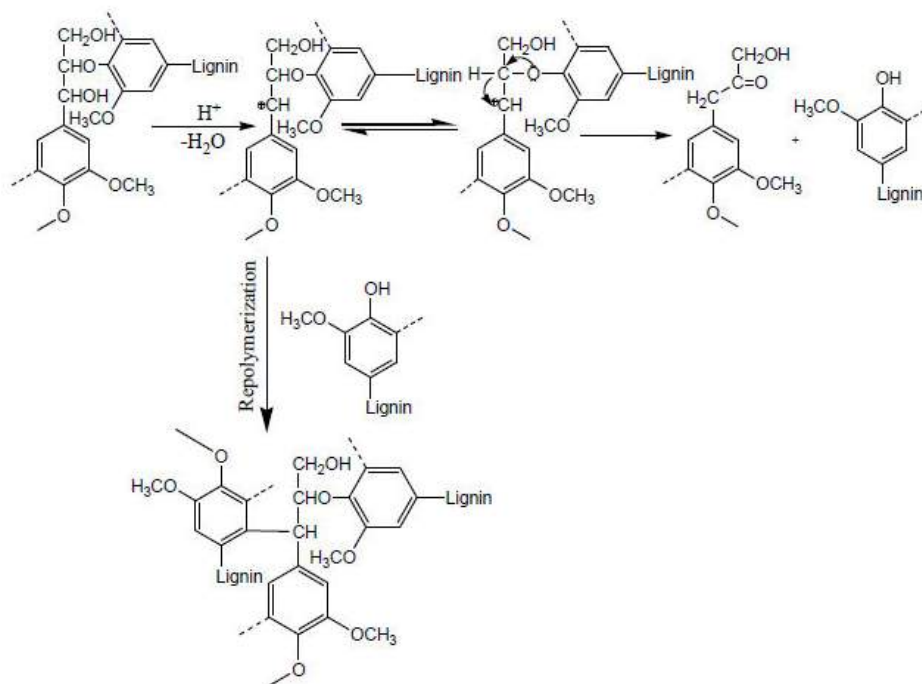


Схема 1. Схема структурних змін лігніну при кислотному гідролізі

роксил-іонів буде нижчою, ніж за 250 °С, але значно вищою, ніж за кімнатної температури, що дає підставу застосувати наведені вище міркування для трактування характеру кривих, поданих на рис. 4.

Тобто зменшення концентрації лігніну і целюлози з одночасним збільшенням вмісту водорозчинних речовин може бути пов'язано саме з перебігом процесу гідролізу [10]. Проте зростання тривалості контакту призводить і до зворотних процесів, що особливо стосується деполімеризації лігніну. Внаслідок того, що в кислому середовищі за деструкції лігніну утворюються проміжні сполуки з карбонієвим іоном на C_{α} -вуглецевих атомах (схема 1), реалізуються умови для його реполімеризації й деполімеризації.

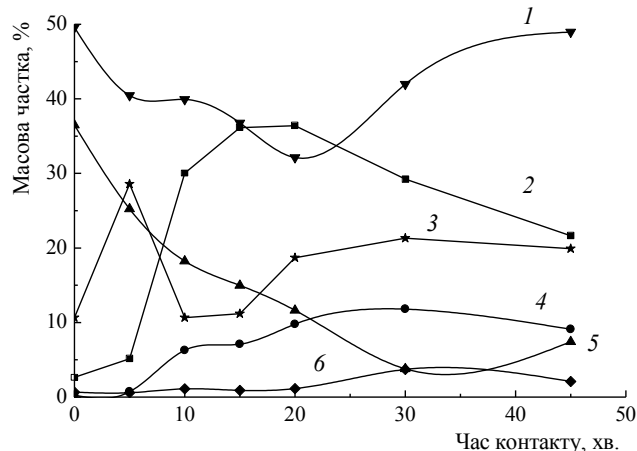


Рис. 4. Залежність масової частки компонентів вибухового автогідролізу зразків качанів кукурудзи від тривалості контакту за температури 200 °С: 1 – целюлоза; 2 – водорозчинні речовини; 3 – неідентифіковані речовини; 4 – розчинні вуглеводи; 5 – лігнін; 6 – зола

Реакційна здатність C_{α} -вуглецевих атомів більша, ніж C_{β} - і C_{γ} -, саме тому карбонієві іони на C_{α} -вуглецевих атомах резонансно стабілізовані, тобто спочатку утворюються більш стабілізовані карбонієві іони і реакція відбувається як мономолекулярна (елімінування). У β -O-4 структурі карбонієвий іон здатний далі реагувати з розщепленням β -етерного зв'язку й утворенням кетону подібно до реакції кислотного гідролізу. За наявності інших електрононасичених вуглецевих атомів можлива конденсація, незважаючи на те, що вона здатна конкурувати з реакцією кислотного гідролізу і призводити до реполімеризації лігніну [13].

Проте зворотний процес превалює над прямим для лігніну лише за максимального часу контакту (у нашому випадку 45 хв). Водночас концентрація целюлози змінюється неістотно і за тривалій обробки знаходиться практично на однаковому рівні.

Отже, на створеному лабораторному обладнанні із застосуванням сировини рослинного походження набули подальшого розвитку дослідження ефективності процесу вибухового автогідролізу. На прикладі кукурудзяних качанів доведено, що співвідношення утворених компонентів у продуктах залежить від часу перебування сировини в умовах проведення процесу, що дає змогу керувати його селективністю.

1. Єрмаков А.И., *Методы биохимического исследования растений*, Ленинград, Колос, 1972.

2. Оболенская А.В., Ельнищкая З.П., Леонович А.А., *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*, Москва, Экология, 1991.

3. Холькин Ю.И., *Технология гидролизных производств. Учебник для вузов*, Москва, Лесн. пром-сть, 1989.
4. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е., *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2004, т. 48, (3), 4–20.
5. Кашковський В.І., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 31–41.
6. Ткаченко К., *Топ 10 стран мира по выращиванию кукурузы*, 2013, Latifundist.com.
7. Обращение с отходами агропромышленного комплекса. Возможности для Украины, ІФС.
8. Трофимов А.Н., Белоусов А.М., *Ползунов. Вестн.*, 2003, (1–2), 135–137.
9. Овчинникова А.А., Александрова А.В., Шурай К.Н., Алешин В.Н. // <http://waste.ua/cooperation/2011/theses/ovchinnikova.html>.
10. Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Чемерис М.М., *Химия растит. сырья*, 2002, (2), 53–56.
11. Kumar Parveen, Barrett Diane M., Delwiche Michael J., Stroeve Pieter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 3713–3729.
12. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А., *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*, Москва, Химия, 1977.
13. Kumar S., Negi Y.S., Upadhyaya J.S., *Adv. Mat. Lett.*, 2010, **1** (3), 246–253.

Надійшла до редакції 05.06.2014 р.

Взрывной автогидролиз пентозансодержащего сырья

Д.С. Каменских, Т.В. Ткаченко, В.А. Евдокименко, В.И. Кашковский

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-20-71*

Исследован процесс взрывного автогидролиза растительной биомассы на примере початков кукурузы на специально созданном лабораторном оборудовании. Установлено, что размер частиц кукурузных початков не влияет на состояние конечного продукта. Выявлено влияние времени контакта на распределение составляющих биомассы в продуктах реакции.

Explosive autohydrolysis of pentosan-containing raw material

*D.S. Kamenskyh, T.V. Tkachenko,
V.O. Yevdokymenko, V.I. Kashkovskiy*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
50, Kharkivske Shosse, Kyiv 02160, Ukraine, Fax: (044) 559-20-71*

Biomass is one of the main sources of energy and raw materials. It makes up from 3 to 35 % of the total energy balance in many countries. However, the need for a more deep treatment and complete conversion of biomass into raw materials in order to increase energy production became obvious. Today special emphasis is made on plant residues: forest and wood processing enterprises receive residues in the form of chips, stipa and agricultural waste – often in form of husks, cobs, stalks of cotton, corn, sunflower, wheat, oats, rice, etc. Since Ukraine is an agriculture country, the best raw materials for autohydrolysis are agricultural waste products, e.g. straw, corn cobs, different plant stalks, etc. During year 2013, 30.9 ml. tons of corn were cropped and about 19 % of waste was left over. At the same time, the process of biomass treatment is associated with severe requirement that are imposed on the treatment process, such as cost-effectiveness, non-waste technologies, increase in yield and refinement of intermediate and end products, minimization of use of aggressive reagents. Recently there occurred some trends towards the creation of high-performance technology for processing of herbal biomass, which is based on the process of the feedstock decompression to form individual components – cellulose, hemicellulose and lignin. This process is called “explosive autohydrolysis” (steam explosion, steam cracking, autohydrolysis-explosion, etc.) and satisfies most of the above mentioned requirements. In this method, biomass is treated with high-pressure saturated steam; after this, the pressure is rapidly reduced, as a result of which the materials undergo explosive decompression. Steam explosion is typically initiated at temperature of 160–260 °C (corresponding pressure, 0.69–4.83 MPa) for a period ranging from several seconds to few minutes before the material is exposed to atmospheric pressure. The biomass/steam mixture is allowed to remain for a period of time to promote hemicellulose hydrolysis, and the process is terminated by an explosive decompression. The purpose of our work closely echoes the above process as exemplified on explosive autohydrolysis of corn cobs and other plant products. We have developed and assembled the laboratory equipment. It should be noted that particle size of original herbaceous lignocellulosic biomass had no effect on the end product. Dependence of corn cobs autohydrolysis versus contact time was investigated at 200 °C and pressure of saturated vapour.

**XXX scientific conference
on bioorganic chemistry and petrochemistry
of the Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry
NAS of Ukraine**

(Kyiv, March 26–27, 2015)

Conference abstracts

UDC 661.25

© 2015

Synthesis and properties of sulfur-containing multigrade additives for lubricants

I.S. Bodachivskyi

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, Kyiv
Department of Surfactants*

Sulfurized derivatives of hydrocarbons occupy a key segment in the field of lubricants owing to their excellent extreme pressure, antifriction properties on friction surfaces and ability to improve antioxidant properties. Despite the fact that sulfur carriers have been used for about 100 years, discussion about their structure and properties depending on the nature of feedstock and synthesis condition is still conducted. There are a lot of differences in the substantiation of reaction mechanisms, structure of by-products and their dark color, unfavorable eco-toxicological characteristics of substances with petrochemical origin.

The goal of this paper is synthesis of sulfur-containing surfactants based on renewable herbal raw materials, study of their structure and properties and creation of eco-friendly lubricants.

For this goal we have defined and addressed tasks as follows:

- We have developed new eco-friendly, energy and resource-saving methods of sulfurization of the oils and products of their chemical transformation.
- We have proved the structure and explored properties of synthesized products depending on the reagents correlation and conditions of the sulfurization. It was shown that dark color was a result of side reaction – hydrogen substitution in double bonds with formation of conjugated systems and chromophoric sulfur derivatives such as thioketones and thiophenes.
- We have proposed accelerants of sulfurization and chemical methods of synthesized products modification. It was shown that dithiacarbamates improve reaction conditions, and amides of guanidine protect copper against corrosion.
- We have created lubricants with improved eco-toxicological and operating abilities. It was proved that created lubricants surpass the national analogues and are not inferior to the international eco-friendly lubricants which have the ‘Blue Angel’ degree.

UDC 547.854.5+54.057

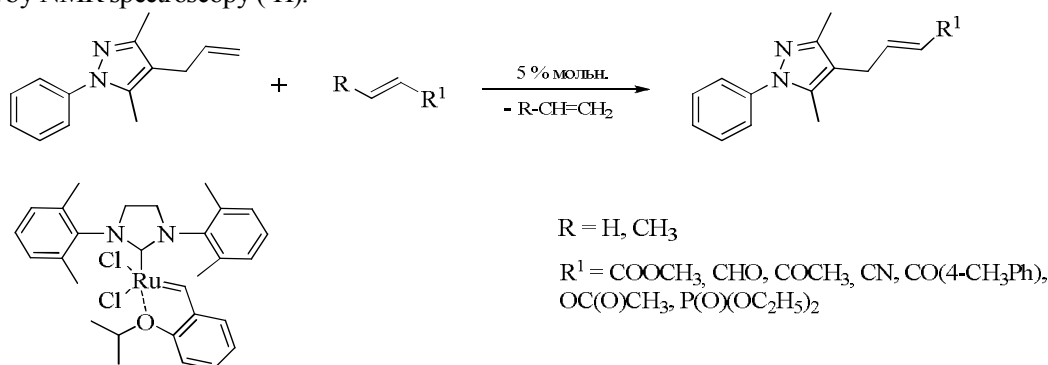
© 2015

The 1-phenyl-3,5-dimethyl-4-allylpyrazole functionalization via cross-metathesis reactions

V.M. Holovatiuk, Yu.V. Bezugly, V.I. Kashkovsky

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Department of organic and petrochemical synthesis*

It was shown that 1-phenyl-3,5-dimethyl-4-allylpyrazole can be transformed via cross-metathesis to the new functionalized unsaturated pyrazole derivatives with different functional groups (ester, nitrile, carbonyl, phosphonate). It should be noted that these reactions were carried out using ruthenium containing Grubbs third generation catalyst (Grubbs-Hoveyda) (5 mol. %) in dry dichloromethane (0.5 N solution) at 41 °C for 12 hour. All new products were purified by column chromatography and the yields of obtained compounds ranged between 40–80 %. The structures of the new pyrazole derivatives were verified by NMR spectroscopy (¹H).



Grubbs-Hoveyda catalyst

According to prognosis of biological activity derived using Program “Prediction of Activity Spectra for Substances”, the cross-metathesis products obtained may be an anti-inflammatory agent, an insulysin inhibitor, a 5-O-(4-coumaroyl)-D-quininate 3'-monooxygenase inhibitor, a CYP2J substrate, a HMGCS2 expression enhancer.

UDK 628.38; 577.20

High temperature organic waste thermal decomposition under induction heating

V.O. Yevdokymenko, V.I. Kashkovskiy, D.S. Kamenskiy,

M.M. Filonenko, V.V. Vahrin

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Department of Organic and Petrochemical Synthesis*

Today, it is extremely important for Ukraine to minimize its own energy dependence. The extensive use of renewable biological materials, or even better – organic waste, by means of creation of modern technologies of home processing is a promising way to provide consumers with high-energy fuel.

Fast thermal decomposition may form the basis of an effective way to obtain fuel from biomass, which according to the International Energy Agency is currently one of the cheapest methods. The main feature of rapid thermal decomposition, compared with the traditional, or slow decomposition, is a very high heating rate of particles of raw materials and rapid cooling of products.

The practical result of work has been the high temperature thermal decomposition of hydrocarbon wastes with receipt of combustible gases in a laboratory setup using induction heating reactor.

It was found that gases received as a result of high-temperature thermal decomposition of raw materials at temperature of 1100 °C exhibited a high content of hydrogen (30–50 %), carbon monoxide (24–42 %), methane (5–10 %) and carbon dioxide (16–28 %). Using recirculation mode of derived gases we can receive an additional amount of hydrogen and carbon monoxide, with the decrease of carbon dioxide concentration 2-3 fold.

The resulting ash after the process of high temperature thermal decomposition, which is represented by a number of inorganic oxides (a share of which varies depending on the type of raw materials from 0.5 to 50 %), is suitable for use in road construction; it is possible to fractionate the components and enable the soil to maintain mineral balance of plants.

Effective additives for pour point decreasing of biodiesel fuels

S.O. Zubenko, K.O. Kyrpach, K.I. Patrylak, L.K. Patrylak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Department of Catalytic Synthesis*

The disadvantage of biodiesel fuel is its low temperature properties. The most undesirable components in the biodiesel fuel from this point of view are esters of stearic and oleic acids which have relatively high pour points (PP).

A range of methods can be used for low temperature property improvement of biodiesel fuel: mixing with oil diesel; adding low components (alcohols); adding esters of polyunsaturated fatty acids (FA); removing high temperature crystallizing components; etherification of unsaturated bonds molecules of FA; hydroisomerization of FA esters molecules; epoxidation of double bonds of FA esters molecules and, finally, use of cold flow additives.

Effective cold flow additive should have a branched structure and the same part of molecule as the high temperature crystallizing component molecules. Thus, the branched esters molecules of tristearate triethanolamine (TSTEA) and trioleate triethanolamine (TOTEA) were synthesized.

The efficiency of additives synthesized has been investigated over methylolate and ethyl and butyl esters of rapeseed oil in amounts from 0.05 to 1.0 wt. %. The best results obtained were: for methylolate PP decrease from -20 to -37 °C (TSTEA) and to -32 °C (TOTEA); for ethyl esters of rapeseed oil PP decrease from -15 to -33 °C (TSTEA) and to -29 °C (TOTEA); for butyl esters of rapeseed oil PP decrease from -19 to -23 °C (for both TSTEA and TOTEA). Low efficiency of the tested additives in mixture with FA butyl esters requires further investigations in search for different (polymer) nature additives or new combinations of additives.

Wasteless technology of waste processing – step to sustainable development

*D.S. Kamenskykh, V.I. Kashkovskiy, V.O. Yevdokymenko,
M.M. Filonenko, V.V. Vahrin*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Department of Organic and Petrochemical Synthesis*

Wasteless technology of waste processing is the only way to sustainable development of society. Thus, such technology should be integrated. It should allow full waste utilization in a variety of ways to produce a number of technical products.

The scheme of sludge processing aeration plants that are optimized for both organic and mineral components in marketable products was proposed. The scheme included such lines: 1. Preparation line; 2. Artificial organic soils and organo-mineral fertilizers manufacture line; 3. Briquette and/or pulverized fuels manufacture line; 4. Thermal recycling of sediments at fast heating conditions line; 5. Line for purification of gas obtained from different impurities in order to use it as a marketable product; 6. Electricity and thermal energies production line; 7. Line for mineral constituents (ash residue) recycling into marketable products; 8. Line for construction and road materials manufacture from ash residue (original ash residue and/or residue after fractionation); 9. Line for ash residues preparation such as cement addition; 10. Coagulant preparation line. The presence of one or another line in the scheme is determined primarily by the need to receive the appropriate final product.

We have scrutinized each stage of the proposed sludges processing scheme in the laboratory environment. The combination of these stages in one cycle or simultaneous utilization of organic and mineral components of the sludge indicate the proposed wastelessness of technology.

UDC 665.44: 536.44

© 2015

The mechanism of conversion of aqueous suspension of brown coal under supercritical conditions

R. Korzh

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Laboratory of Zeolite catalysts and sorbents*

Comprehensive experimental study was carried out for the conversion of an aqueous suspension of brown coal from Alexandria coalfield (Ukraine) under supercritical pressure. The reciprocal gaining interaction of the components of the system of “brown coal – water – mineral matter” owing to the formation of associates was shown. The latter ones corresponded to ion-dipole interaction “mineral cation – water” and the former – to dipole-induced and dispersion interactions “water – organic matter of coal”. The organic matter of coal was mainly gasified to carbon dioxide, hydrogen and methane. Mineral matter of coal reacts with supercritical water to deposition of the solid phase following the solution saturated with products of dissociation. It was established that the source of oxygen in the gaseous products of the supercritical conversion of lignite in the temperature range of 330–450 °C was chiefly ion-associative nanocluster water. The source of hydrogen for the subcritical temperatures is organic matter of lignite. The source of hydrogen for the supercritical region is water with ionic associates. Adding of acid catalysts to the reactive zone at supercritical temperature permits to involve organic oxygen to the transformation twice stronger. Alkaline catalysts improve the transition of hydrogen from water and mineral matter into the gas phase. The proposed mechanism of supercritical conversion of aqueous suspension of lignite is based just on the experimental results and requires further kinetic and quantum-mechanical calculations.

UDC 541.128.13

© 2015

Zeolites and Earnshaw's theorem

M.M. Krylova, K.I. Patrylak, L.K. Patrylak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Department of Catalytic Synthesis*

Today zeolites are well-known and widely investigated adsorbents and catalysts. At the same time, the authors have not come across any papers that considered zeolites as a system of point charges and employed Earnshaw's theorem for the analysis. This theorem claims that the system of point charges in stable equilibrium on the final distance cannot get minimum of potential energy. Absence of such approach is a substantial omission in zeolite theory.

In the present work zeolites are considered as a system of point charges and Earnshaw's theorem is employed for the analysis of data on ammonia thermoprogrammed desorption (TPD) over acid forms of zeolites.

Significant data scattering was detected on two samples of zeolite X with different proportion of Brønsted and Lewis acid sites in experimental investigation of ammonia thermoprogrammed desorption. The fact that ammonia became associated with cations (low temperature maximum of TPD) and protons (high temperature maximum) suggested that cations were not strictly fixed in the definite positions of zeolite structure with minimum of potential energy. However, they demonstrated high mobility in the intervals between the experiments. At the same time, protons demonstrated considerably lower mobility. Thus cation migration was confirmed by ammonia TPD method over samples investigated. Such cations migration would provide the stability of zeolite structure according to Earnshaw's theorem.

UDC 542.97:547.9

© 2014

Acid-base nanocatalysts for hydrolysis of fructose

D.V. Molodyy, L.V. Golovko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Laboratory of sorbents and supports*

Acid-base nanocatalysts were synthesized by interaction of heteropolyacids ($H_3PW_{12}O_{40}$ and $H_3PMo_{12}O_{40}$) with lysine. Transmission electron microscopy study has confirmed that $H_3PW_{12}O_{40}$ /Lysine formed separate particles with sizes of 3–5 nm, while $H_3PMo_{12}O_{40}$ /Lysine formed dendritic structure with primary particles about the same sizes. FTIR spectroscopy showed that there was deformation of Keggin ions both in the structure of acid-base nanocatalysts and in nanocatalysts included inside of hybrid nanocomposites. FTIR spectrum of lysine was absent in samples of nanocatalysts because of strong interaction with heteropolyacids.

Activity of synthesized nanocatalysts was tested in hydrolysis of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) in an aqueous solution. Without any catalyst, the temperature dependence of fructose conversion to 5-HMF in the aqueous solution has extreme character with the maximum at 180 °C. With our synthesized acid-base nanocatalysts, both in initial forms and included inside of hybrid nanocomposites, hydrolysis of fructose to 5-HMF proceeded at the temperatures 105–120 °C. These results are very promising for practical application.

UDC 577.152.34; 577.151.042

Synthesis and biological testing of azoles and azines derivatives as furin inhibitors

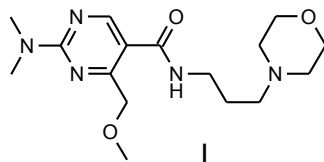
T.V. Osadchuk¹, O.V. Shybyryn¹, A.V. Semiroz¹, V.K. Kibirev²

¹*Institute of bioorganic chemistry and petrochemistry, NAS of Ukraine, Kyiv;*

²*Palladin Institute of biochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv*

Furin, as a multidomain calcium-dependent serine enzyme, belongs to the family of proprotein convertase subtilisin/kexins. In addition to normal physiological functions it plays an important role in the initiation and development of disorders such as cancer, cardiovascular pathologies, obesity, diabetes, neurological and cognitive dysfunctions, viral and bacterial infections, abnormalities in the reproductive and bone calcification processes. Therefore, furin is a promising target for development of new medication to combat various human illnesses. Discovery of the new effective and specific inhibitors of this enzyme helps to solve many biochemical, therapeutic and clinical problems.

In the present study we have searched for efficient non-peptide furin inhibitors in series of novel derivatives of azines and azoles which contained a positively charged group in the structure. The most active compound was found to be 2-(dimethylamino)-4-(methoxymethyl)-N-(3-morpholin-4-ylpropyl)pyrimidine-5-carboxamide (**I**) which reduced enzyme activity by mechanism of competitive inhibition ($K_i = 105 \mu\text{M}$).



We studied the influence of the nature of the substituent and structural modifications of azoles and azines on their efficacy as furin inhibitors. It was shown that the inhibitory activity of synthesized pyrimidines escalated with the increase in length and hydrophobicity of the substituent at 5-position. The similar effect was observed among the derivatives of azoles which contained the hydrophobic group at 2-position.

For higher inhibitor efficiency we are going to design structurally modified derivatives with two or more positively charged groups.

Key words: furin, inhibitors of furin, azines, azoles

UDC 547.786.541.521.54.057

© 2015

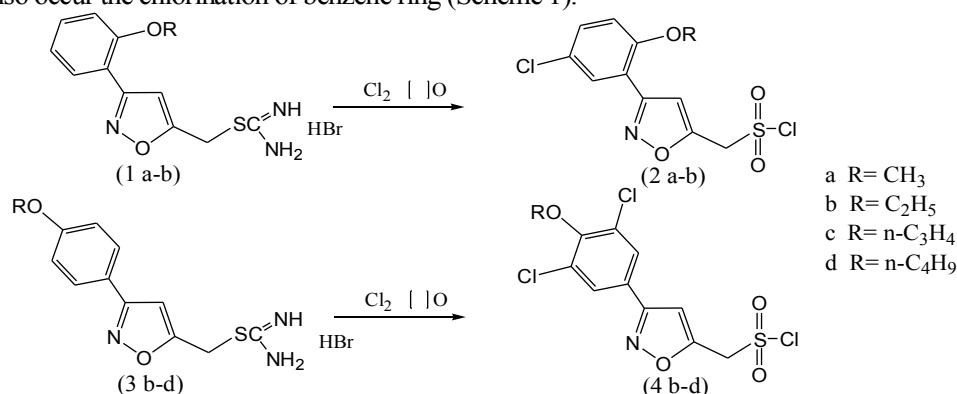
New pyroline containing 3-(chloroaryl) sulfonamides of isoxazoles by ring-closing metathesis reactions

O.V. Pavliuk, V.M. Holovatiuk, Y.V. Bezugly, V.I. Kashkovsky

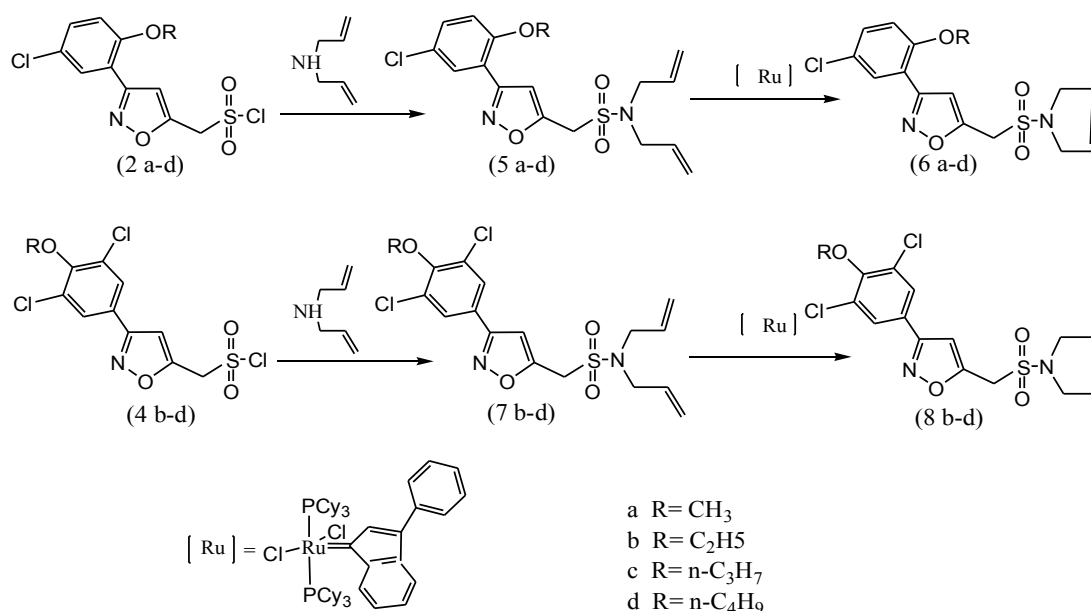
*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, Kyiv,
Department of Organic and Petrochemical Synthesis*

Isoxazoles are a class of heterocyclic compounds with a wide range of pharmacological activities. Many of them found practical application as commercially available pharmaceutical drugs. Thus, the substances with high antiretroviral activity were discovered among 3-(chloroaryl), 5-sulfonamides of isoxazoles. The position of the incorporated halogen had a marked effect on the antiretroviral activity.

We found that under the oxidative chlorination of isotiuronium salts (1 a-d, 3 a-c) along with the formation of sulfonylchloride group, also occur the chlorination of benzene ring (Scheme 1).



The new 3-(chloroaryl) containing diallyl sulfonamides (5 a-d, 7 b-d) were obtained by the interaction of sulfonylchlorides (2 a-d, 4 b-d) with diallylamine in the presence of the base. They were subjected to the ring-closing metathesis reaction under influence of 1 mol % [Ru] catalyst (Scheme 2).



The new pyroline containing sulfonamides of isoxazole series (6 a-d, 8 b-d), with one or two chlorine atoms in benzene ring were obtained in high yields. The structure of all new substances was confirmed by elemental analysis and NMR ^1H spectroscopy.

Resolution of contradiction stemming from temperature-programmed desorption of ammonia experimental data generalization as base of creation of new knowledge

O.P. Pertko, K.I. Patrylak, L.K. Patrylak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Department of Catalytic Synthesis*

The simplest models of electrostatic bonds in zeolites use ideas of point electrostatic charges [1]. In XIX century S. Earnshaw proved the theorem, which read that no system of charged particles can be in stable static equilibrium in the absence of external forces [2, 3]. But, the stability of zeolites during virtually unrestricted time period is well-known. Therefore, one has to find approaches that will agree with Earnshaw's theorem and will be able to interpret the stability of zeolite systems.

The first approach, which consists in assumption that the possibility of disappearance of distance between point charges, presented by negative charges of alumo-oxygen tetrahedra and positive charges of compensating cations, is unrealistic. The second approach involves the possibility of cations motion as factor, stabilizing the zeolite structure.

Two batches of drastically different dependences, interpreted as ones caused by cations motion, were obtained over the base catalyst using method of temperature-programmed desorption of ammonia. Such motion is just a factor, which according to Earnshaw's theorem stabilizes the zeolite structure as a system of point charges.

1. Rabo Jule A., *Zeolite chemistry and catalysis*, Washington, ACS Monograph, 1976.
2. Earnshaw S., *Trans. Cambr. Philos. Soc.*, 1842, V7, 97–112.
3. Jones W., *Eur. J. Phys.*, 1980, 1 (2), 85–88.

Conversion of the aqueous suspension of brown coal under supercritical conditions

S. Polyakov, R. Korzh, V. Bortyshevskiy

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Laboratory of Zeolite catalysts and sorbents
tel.: (+38044) 559-04-95, e-mail: deathtraser@gmail.com*

The conversion of aqueous suspension of lignite (Alexandria coalfield, Ukraine) in sub- and supercritical water fluid medium with acid-base and redox catalytic additives was investigated for energy-dense foods used for heat and power generation, and synthesis gas used for the production of motor fuels and organic products. Oxidation of coal-water slurry in fluid medium in the temperature range of 200–450 °C and pressure of 23 MPa showed the possibility of conversion of lignite in flammable liquid (1.5–2.0 %) and gas (15–20 %) and non-combustible liquid phase containing hydrated ash and solid residues of non-convertible inorganic and organic materials. The addition of NaOH and Ca(OH)₂ of 5 and 10 % wt. to the 30 % of coal-water slurry allowed to increase the total conversion of coal. The highest yields of liquid (up 5.8 %) and gas (up to 40–48 %) of combustible products were obtained in the presence of Ca(OH)₂ (10 %) under the conditions of 450 °C. The total conversion of organic matter of coal increased to 52–55 %. Introduction of the coal-water slurry solid catalysts with acidic properties (industrial alumina-nickel-molibdenum and γ -alumina) for supercritical conditions reduced the overall conversion of organic matter to 25–30 %. The resulting combustible gases have composition (% vol.) H₂ – 45–76, CH₄ – 9–30, CO₂ – 16–25 and contain no sulfur compounds.

Antimicrobial polymeric films based on bacterial cellulose

S.P. Rogalsky¹, O.E. Kukhareno², N.O. Kozyrovska², O.P. Tarasyuk¹,
S.V. Porhyn¹, I.M. Mischenko¹, A.I. Vovk¹

¹*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine*

²*Institute of Molecular Biology&Genetics, NAS of Ukraine*

New promising antimicrobial material has been obtained by impregnation of bacterial cellulose (BC) hydrogel with low toxic polymeric biocide polyhexamethylene guanidine hydrochloride (PHMG-Cl). FT-IR analysis of BC/PHMG-Cl composites confirmed a sufficient saturation of the BC-matrix with PHMG-Cl and the formation of hydrogen bonds between chloride ions of the polymeric biocide and the hydroxyl groups of BC. AFM images revealed the formation of an interconnected network of fibre bundles within BC-based composite after the introduction of PHMG-Cl. The modified BC film specimens were challenged with multidrug resistant strains *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumonia* IMBG233, the phytopathogenic *Xanthomonas campestris* pv. *campestris* IMBG299 and *Pseudomonas syringae* pv. *tomato* DC3000, as well as yeast strains and showed excellent efficacy against these microbial species. The biocide release rate from BC matrix was shown to depend on the water content of the composite films and had the lowest value for dry films.

PHMG-Cl-embedded bacterial cellulose is promising low cost material for medical applications, particularly as dressing material for wounds healing.

Spectroelectrochemical behavior of 3-methylthiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene copolymers

L.L. Tovkach², D.O. Sydorov^{1*}, T.I. Motronyuk², O.A. Pud^{1**}

¹*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,*

50, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine;

²*National Technical University of Ukraine "KPI",*

37, Prosp. Pobedy, Kyiv 03056, Ukraine;

*E-mail: *mityas@bpci.kiev.ua, **alexander.pud@gmail.com*

Intrinsically conducting polymers (ICP) owing to their unique complex of chemical and physical properties are promising materials for usage in different high tech systems like batteries, supercapacitors [1], sensors [2], electrochromic devices [3], etc. Poly(3-methylthiophene) (P3MT) and poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) (PEDOT) are among the most perspective and studied ICP because of their stability, perfect spectral properties, high conductivity and charge mobility.

We used electrochemical copolymerization of 3-methylthiophene (3MT) and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) to synthesize ICP combining spectral properties of P3MT with charge transport properties of PEDOT.

The copolymerization was performed in a dry 0.1M LiClO₄ solution in acetonitrile with total concentration of both monomers 0.05 M at four feed 3MT:EDOT ratios 1:9999, 1:999, 1:99, 1:9 and with each monomer individually. The process was realized under cyclic voltammetry mode (CVA) in the potential range from -700 till 1400 mV vs. Ag/Ag⁺, with the reference electrode located on the transparent ITO electrode. It was found that a potential of the electrochemical copolymerization process decreased when the EDOT concentration in the reaction mixture increased.

The synthesized copolymers were studied by CVA, spectro-electrochemical measurements, UV-Vis and IR-spectroscopy. In particular, it was proved that the copolymer backbone contains both 3MT and EDOT units with the ratio which depends on the feed ratio of the monomers in the polymerization mixture and on the electrochemical conditions. Based on CVA measurements it was shown that the copolymers were highly stable even during 100 cycles in the range of -700 ÷ 850 mV.

Spectroelectrochemical behavior of the electrodeposited copolymer films was studied in the potential range of -500 ÷ 800. It was shown that the increase of the EDOT content in the feed ratio caused increase of the time of the spectroelectrochemical response under the films oxidation. At the same time, under the films oxidation, the response time was practically proportional to the EDOT content in the feed ratio that well agrees with the CVA data.

1. Arbizzani C., Mastragostino M., Meneghello L., *Electrochimica Acta*, 1996, (41), 21.
2. Janata J., Josowicz M., *Nature Materials*, 2003, (2), 19.
3. Yildirim A., Tarkuc S., Ak M., Toppare L., *Electrochimica Acta*, 2008, (53), 4875.

UDC 666.36: 536.44:548.58

© 2015

Hydrothermal conversion of feldspar

D.O. Trepadko, R.V. Korzh, V.A. Bortyshevskiy

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Laboratory of Zeolite catalysts and sorbents,
tel.: (+38044) 559-04-95, e-mail: trepadko.d@gmail.com*

The disadvantage of lignite gasification for energy purposes is incidental formation of ash, which consists of products converted from a number of minerals: quartz, pyrite, zeolites, gypsum, feldspars, calcite, biotites, garnets and other. The formation of ash could be reduced due to the transformation of the mineral matter to soluble form followed by its separation. This way has been the subject of our research.

Potassium feldspar (orthoclase) was chosen as a model of mineral matter. Model reaction medium-solvent was water at supercritical fluid state ($T_{cr} = 374\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{cr} = 22.1\text{ MPa}$). Orthoclase was loaded to the supercritical conversion reactor operated as dynamic autoclave under conditions: $t = 330$ and $425\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 25\text{ MPa}$. Conversion of orthoclase was 11.84 % with dissolution rate of 248 mg/hr. Product of transformation was divided in the separator into liquid and solid phases. A material balance of 72 hours of operation showed the mass converted into solid product of 17.84 g. The permissible weight loss was 7.29 %. Elemental analysis, performed by non-destructive X-ray fluorescence (EXPERT 3L), indicated a decrease in K, Si and Fe compared with the raw feldspar. Thus minerals reacted with supercritical water with solids and planting saturated solution of dissociation products. In particular, at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ K^+ , AlO_2^- and silicon hydroxide penetrated the solution from orthoclase. For supercritical temperature of $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ an ion exchange included iron cations to form a flaky precipitate. This suggests that the natural mineral matter of lignite can be exposed to transformation during hydrothermal gasification under supercritical conditions.

UDC 544.1. 544.47, 547.1

© 2015

Phenomenon of mechanochemical activation of CLM-U catalyst under condition of low temperature methanol synthesis

N. Khimach, Ye. Polunkin, S. Melnykova

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
himyla@mail.ru*

Methanol is one of the main products of petrochemical synthesis. The current world industrial production of methanol is over 100 million tons per year. Modern ways of improving the process of methanol synthesis are aimed at eliminating deficiencies of used copper-containing catalysts (high catalytic sensitivity to poisons, overheating and gradual decontamination during the operation), increasing their activity, operating time, simplification of operating conditions and improved reactor designs and increase in efficiency of use of such catalysts.

One of the alternative ways to increase catalyst activity might be the use of force of mechanical effect. According to literature resources, catalyst mechanical activation *in situ* during the reaction assists the surface regeneration of catalyst and releases it from the hard deposits and coke.

In the submitted paper the influence of different methods of mechanical activation (stroke and offset) of industrial catalyst CNM-U on its performance and specific catalytic activity in the methanol synthesis at atmospheric pressure was studied. It was established that activity indicators of the catalyst which had been activated *in situ* by mechanical stroke subject to the availability of effective supplements, are significantly higher than the corresponding results obtained in the case of catalyst activation under mechanical offset. The use of mechanical methods of catalyst activation reduces the temperature of initiation and optimal temperature of synthesis reaction by 20–30 $^{\circ}\text{C}$. Catalyst productivity obtained by activating *in situ* at temperature of 220 $^{\circ}\text{C}$ and pressure of 0.1 MPa, are close to the results obtained under production-line conditions at a temperature of 220 $^{\circ}\text{C}$ and pressure of 9.0 MPa. Results of the study show that mechanical activation of the catalyst is a promising step towards simplification of the process of methanol synthesis.

New nitrogen-containing thiacalix[4]arenes

Yampolska A.D.^{1,2}, Kharchenko S.G.¹, Voitenko Z.V.², Kalchenko V.I.¹

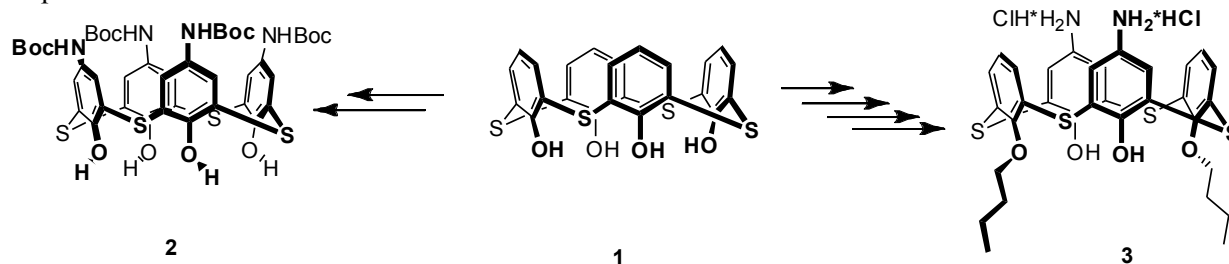
¹*Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine,
02660 Kyiv, Murmanska str., 5,
E-mail: yamp.ann@gmail.com;*

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01033 Kyiv, Volodimirska str., 64*

Thiacalix[4]arenes, due to their unique spatial structure and functionalization possibilities of the upper and lower rims, are widely used in the synthesis of substances with practically useful properties [1, 2], especially complexants and extractants of radionuclides and rare earth metals.

In this paper we synthesized imidazolium and pyridinium task-specific ionic liquids containing metallocoordinating thiacalixarene groups in cationic or anionic part of the molecule.

Convenient methods of total or partial functionalization of the upper rim of thiacalixarene **1** by amino groups have been developed.



Diaminodibutoxythiacalixarene **3** and tetraaminotetrahydrothiacalixarene **2** are promising building blocks for design of biologically active compounds and complexing metals.

1. Kumar R., Lee Y., Bhalla V., Kumar M., Kim J., *Chem. Soc. Rev.*, 2014, (43), 4824–4870.
2. Morohashi N., Narumi F., Iki N., Hattori T., Miyano S., *Thiacalixarenes. Chem. Rev.*, 2006, (106), 5291–5316.

Nanostructured motor fuel – problems and prospects

Polunkin E.V., Kameneva T.M., Pilyavsky V.S.

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
polunkin@i.ua*

The reliability and efficiency of the machinery largely depend on the stability, as well as antiwear and anti-friction properties of the oil and lubricants being used. While doing the research of the exomodified fullerenes as additives to the motor fuels it was found out the simultaneous change in antioxidant capacity, tribological and other macrophysical characteristics depending on the concentration of the additive. We have examined physical-chemical model, in which a simultaneous change in these properties is stated by means of supramolecular solvated clusters (domains).

There are no published data on the effect of various additives on the nanocarbon lubricating properties of engine fuels. Apparently, wide practical use is limited because of the poor solubility of nanoparticles in low-viscosity liquids, as well as the high price of fullerenes.

We have synthesized and selected multilayer nanoscale carbon clusters with improved solubility in hydrocarbon fuels and future-proof ethanol based fuel. By means of chemical modification of the nanoparticles was created the additive, which is a solvatozol made of multilayer nanoscale carbon clusters – onions (CNOs), solvated by the solvent molecules.

Antiwear properties were tested with three types of fuel: I – high-octane oil petrol AI-95, II – biofuel E-85, III – biofuel E-85 with the nanoscale spherical clusters CNOs additives.

Assessment of the wear rate of the fuel pump was made basing on the change the operating pressure at the outlet of the fuel pump depending on the test duration. It has been found out that while operation on biofuel with the additive the fuel pump wear level is less than the wear level of pump with high-quality gasoline fuel AI-95 or with biofuel without the additive. The test of fuel pumps was performed during 80 hours in a specially designed bench thermostat.

Determination of antiwear properties of fuel was carried out in the Research Laboratory of nanotribotechnology of National Aviation University (Kyiv).

Thus, this additive made on the basis of spherical carbon nanoclusters, allows considerably improve stability and tribological characteristics of motor fuels and greatly reduce the wear of the fuel equipment.

Нанохімія. Особливості перебігу газо-рідинних реакцій в тонких плівках високократної піни

В.П. Конюшенко

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, Харківське шосе, 50; тел.: (044) 559-98-00,
e-mail: konyushenko@bpci.kiev.ua*

На прикладі відомих реакцій хлорування та амінування 3-сульфолену, алілтриметиламоній-перхлорату та стиролу розглянуті особливості перебігу газо-рідинних реакцій в адсорбційних шарах закритостільникової високократної піни. Установлено, що завдяки орієнтації асиметричних органічних молекул в поверхневих шарах на межі поділу фаз та їх підвищеній концентрації в порівнянні з об'ємною фазою, реакції проходять з високою швидкістю та селективністю.

Характерною особливістю асиметричних молекул органічних сполук в поверхневих адсорбційних шарах є їхня орієнтація відносно межі поділу фаз та підвищена концентрація в порівнянні з концентрацією в об'ємній фазі. Властивості адсорбційних шарів на межі поділу фаз застосовуються практично в реакціях міжфазної поліконденсації. Реакції, як правило проходять швидко та з високою селективністю. Очевидно, за подібним механізмом перебігають і деякі ферментативні реакції.

В даній роботі зроблена спроба застосування властивостей поверхневих адсорбційних шарів в органічному синтезі.

В якості об'єктів для дослідження застосовані відомі реакції хлорування та амінування ненасичених сполук (3-сульфолену, алілтриметиламоній-перхлорату та стиролу в протонних розчинниках). Реакції проводились в тонких плівках закритостільникової високократної піни. В якості дисперсійного середовища застосовувались розчини ненасичених сполук в протонних розчинниках.

В якості дисперсної фази застосовувались реакційно здатні гази – хлор, аміак або їх суміші з повітрям чи азотом. Вихід продуктів реакції визначали хроматографічно. Ступінь конверсії ненасичених сполук складала 95–98 %. Реакції проводились в пінному реакторі, який працює за принципом генератора високократної піни та забезпечує кратність піни до 1500. Товщина плівок таких високократних пін, в залежності від сту-

пеня дисперсності піни, за різними джерелами [1, 2] може складати від кількох десятків до 1000 Å.

Установлено, що при хлоруванні ненасичених сполук в тонких плівках високо кратної піни, утвореної з водних розчинів реагентів, вихід глоргідрину підвищується на 15–20 %, вихід побічного продукту – дихлориду зменшується в 10–15 разів. При амінуванні 3-сульфолену в тонких плівках високо кратної піни час реакції зменшується майже на два порядки в порівнянні з часом реакції амінування в рідкому аміаку та в 10–15 раз в порівнянні з часом амінування в водному розчині аміаку. Вихід цільового продукту, 3-амінотіолан-1,1-діоксиду, зростає на 10–15 % [3].

Запропонований спосіб проведення газо-рідинних реакцій в тонких плівках високо кратної піни може бути застосований в хімічній та біотехнологічній промисловості.

1. Адамсон А., *Физическая химия поверхностей*, Москва, Мир, 1979.
2. Тихомиров В., *Пены. Теория и практика их получения и разрушения*, Москва, Химия, 1983.
3. Конюшенко В.П., Скубин В.К., *Пат. 2389725 РФ*, 2010.

Надійшла до редакції 26.11.2015 р.

Нанохимия. Особенности протекания газо-жидкостных реакций в тонких пленках высокократной пены

В.П. Коношенко

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-98-00,
e-mail: konyushenko@bpci.kiev.ua*

На примере известных реакций хлорирования и аминирования 3-сульфола, аллилтриметиламмоний-перхлората и стирола рассмотрены особенности протекания газожидкостных реакций в адсорбционных слоях закрытосотовой высокократной пены. Установлено, что благодаря ориентации ассиметрических органических молекул в поверхностных слоях на границе раздела фаз и их повышенной концентрацией в сравнении с объемной фазой, реакции протекают с высокой скоростью и селективностью.

Nanochemistry. Peculiarities of gas-liquid reactions in thin films of high-expansion foam

V.P. Konyushenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 559-98-00,
E-mail: konyushenko@bpci.kiev.ua*

On the example of well-known reactions chlorination and amination of 3-sulfolen, alkyltrimethylammonium-perchlorate and styrene had been discussed the features of the flow of gas-liquid reactions in the adsorption layers foam. It has been established that due to orientation of asymmetric organic molecules in the surface layers at the interface and increased concentration compared to the bulk phase, the reaction proceeds at a high rate and selectivity.



Поп Григорій Степанович *До 70-річчя з дня народження*

Поп Григорій Степанович – один із восьми дітей багатодітної родини учителів – народився 4 березня 1945 р. в м. Хуст Закарпатської обл.

Закінчивши 11-й клас Хустської школи-інтернату, в 1963 р. Григорій Степанович вступив на хімічний факультет Ужгородського державного університету, який успішно закінчив у 1968 р. З 1969 р. він працює в Академії наук України, де пройшов шлях від інженера до завідувача відділу поверхнево-активних речовин (ПАР) Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України.

У 1976 р. Г.С. Поп захистив кандидатську дисертацію на тему “Синтез і властивості поліамідокислот та їх солей у розчинах”, у 1999 р. докторську – “Наукові основи створення і застосування поверхнево-активних систем для підвищення видобутку нафти та газу”. Із 1986 р. – старший науковий співробітник за спеціальністю “Фізична хімія”.

Головні напрями науково-практичної діяльності Григорія Попа – нафтохімічний та олеохімічний синтез ПАР, дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей, створення технологічних систем для паливно-енергетичного комплексу і мастильних матеріалів різного призначення. Він уперше обґрунтував доцільність і розробив наукові засади використання високоефективних технологічних систем на вуглеводневій основі. Широкомасштабне впровадження його розробок на Уренгойському, Ямбурзькому і Медвежинському газоконденсатних родовищах дало змогу не тільки запобігти зниженню продуктивності свердловин (до 60–63 %), а й додатково підвищити її в середньому на 18–24 %. При цьому терміни виходу на доремонтний дебіт було скорочено в десятки разів (з 212,5 до 1,5–18 діб), додатково видобуто понад 2,5 млрд м³ газу і 270 тис. т конденсату. В травні 1986 р. ці напрацювання реалізовано Григорієм Степановичем при роботі з ліквідації аварії на ЧАЕС.

Г. Поп заклав наукове підґрунтя і розробив високоефективні процеси відновлення герметичності свердловин, які були впроваджені на родовищах Західного Сибіру. Внаслідок цього на кожній з відремонтованих свердловин удалося зменшити вартість робіт з ліквідації газоплину на 1,0–1,5 млн дол. США, скоротити тривалість відключення від шлейфу з 36 до 1–13 діб, збільшити середньорічний приріст видобутку газу на 13–51 млн м³. Тільки в 1999 р. було додатково видобуто понад 4,6 млрд м³ газу і 224 тис. т конденсату. Підтверджений економічний ефект перевищив 150 млн дол. США.

Для родовищ із низьким пластовим тиском доктор хімічних наук Г.С. Поп вперше розробив полегшені інвертні дисперсії і технологію їх використання. Тільки при ремонті однієї свердловини Ямбурзького

газоконденсатного родовища було зекономлено більш як 225 тис. дол. США. Створено високоефективні алгоритми керування, що забезпечують автоматичний добір інгредієнтів, максимальний рівень протифонтанної безпеки, надійне та якісне глушіння свердловин в умовах дефіциту пластової енергії.

Складно переоцінити внесок Г. Попа у розв'язання проблем отримання та використання відновлюваної сировини. На основі відходів від очищення олій і тваринних жирів він створив високоякісні технічні базові концентрати, численні ПАР-добавки поліфункціональної дії до мастильних матеріалів, екологічно-ї пожежобезпечні композиції, розробив технологічні процеси.

Григорій Степанович сформулював закономірності перебігу процесу карбонатації в мікроемульсіях, які уможливили прогнозування властивостей як міцелярних систем, так і створених на їх основі композиційних наноматеріалів. Серед них – водно-паливні мікроемульсії з вмістом води 20–30 %, які дають змогу економити вуглеводневе паливо, зменшувати теплонапруженість двигунів, на 10–15 % подовжити термін їх експлуатації за зниження рівня токсичності відпрацьованих газів на 30–40 %, скоротити на 10 % викиди шкідливих оксидів азоту, вуглецю, сірки і твердих часточок сажі; високоефективні технологічні системи для запобігання випаровуванню моторних палив у процесі їх транспортування і зберігання; ресурсо-енергоощадні екотехнології для збільшення видобутку вуглеводневої сировини; базові оливи, поліфункціональні присадки і мастила для вузлів тертя в умовах високих навантажень, тисків і температур.

З 8 по 18 травня 1986 р. Г. Поп брав участь у ліквідації аварії на ЧАЕС.

Упродовж 2006–2014 рр. був членом експертної ради з хімії ВАК України. Нині Григорій Степанович – член вченої ради ІБОНХ НАН України, спеціалізованих рад із захисту кандидатських і докторських дисертацій за спеціальностями “Нафтохімія і вуглехімія”, “Колоїдна хімія” (хімічні науки), “Мастильні матеріали та екологічна безпека” (технічні науки), дійсний член Міжнародної академії технологічних наук і Нью-Йоркської академії наук, Міжнародного товариства інженерів нафтовиків і газовиків, редколегії наукового збірника “Каталіз и нефтехимия”. Він автор монографії “Нефть и газ в современной экономике”, 220 наукових публікацій, понад 100 патентів на винаходи.

Результати роботи Григорія Попа високо оцінені науковцями, відзначені численними нагородами на багатьох конкурсах: ВХТ ім. Д.І. Менделєєва, НТТ ім. І.М. Губкіна, ВО “Уренгойгазпром”, представлялись на міжнародних конференціях, симпозіумах і конгресах США, Франції, Іспанії, Росії, України. Товариство нафтовиків і газовиків SPE у 1997 р. нагородило Г. Попа медаллю “Realization and implementation of new technologies”. У 2014 р. він отримав дипломи від нафтохіміків (Львів) і хімотологів (Київ) “За найбільший вклад у розвиток фундаментальних і прикладних досліджень”.

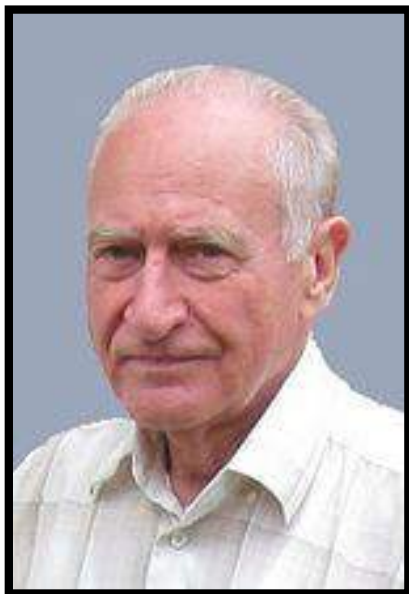
Внесок Г. Попа у розвиток науки і промисловості визнано на національному й міжнародному рівнях. Інформацію про вченого вміщено у книзі-довіднику до 900-річчя м. Хуст “Хуст над Тисою” (Ужгород, 1992), “Хіміки Закарпаття” (Ужгород, 2003), 17-му енциклопедичному виданні “Who’s who in the world” (1999), книгах “People of the 20th century” (2000), “The Europe 500: leaders for the new century” (2000), “Нафтогазова галузь України: поступ і особистості” (Київ, 2013), аудіовізуальній версії міжнародного довідника Закарпаття: “Хто є Хто” (Ужгород, 2013), “Календарі краєзнавчих пам’ятних дат на 2015 рік” (Ужгород, 2014).

Редколегія збірника “Каталіз и нефтехимия”, колеги та учні щиро вітають Григорія Степановича з ювілеєм, зичать йому доброго здоров’я, творчого довголіття, подальших наукових звершень.

ПАТРИЛЯК

Казимир Іванович

(16.12.1938 – 03.04.2015)



3 квітня 2015 року хімічна наука зазнала великої втрати: на 77-му році життя перестало битися серце відомого вченого-нафтохіміка, каталітика, доктора хімічних наук, професора Казимира Івановича Патриляка.

Народився Казимир Іванович 16 грудня 1938 р. на Лемківщині в с. Нагоряни Сяноцького повіту Ряшівського воєводства (Польща). У 1946 р. його родина була переселена до с. Гаї Розтоцькі Зборівського р-ну Тернопільської обл. У 1956 р. він закінчив середню школу, в 1961 р. – Львівський політехнічний інститут за спеціальністю “Технологія нафти та газу”.

Зі шкільних років він вирізнявся наполегливістю та вдумливістю, живим природним розумом та працелюбством, що в поєднанні з чудовою пам’яттю та “золотими” руками дозволило йому, вихідцю з простої селянської родини переселенців, досягти значних успіхів на науковій ниві, подолати складний шлях від випускника сільської школи до завідувача відділу академічної установи.

У 1969 р. К.І. Патриляк захистив кандидатську дисертацію на тему “Дослідження утворення та розкладу комплексу карбамід-октан” (Інститут нафтохімічних процесів АН Азербайджану, Баку), у 1986 р. – докторську на тему “Сполуки включення та наукові основи інтенсифікації процесів карбамідної депарафінації” (там же). У 1991 р. він очолив відділ каталітичного синтезу

Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії (ІБОНХ) НАН України. Обіймав посаду професора Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут” (НТУУ “КПІ”). Нагороджений трьома медалями, грамотами Урядової комісії з питань ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС, Почесною грамотою Президії НАН України, Грамотою Верховної Ради України.

К.І. Патриляк – автор і співавтор понад 300 наукових праць, серед яких дві монографії та більш як 20 винаходів. Учений досліджував складні гетерогенні й гетерогенно-каталітичні системи. Сформулював закономірність аномальної зміни тиску насиченої пари над речовиною в масивному та кластерному станах, проаналізував наслідки, що з неї випливають. Відкрив явище коливальної адсорбції, виявив його роль як перемикального механізму ряду коливальних процесів. Запропонував механізми практично важливих карбоній-іонних реакцій. Розробив чимало вітчизняних каталізаторів.

У 1978 р. вирішив актуальну для “Південмашу” (Дніпропетровськ) та оборонної промисловості проблему прогнозування на період до 20 років експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів без тривалих і дорогих натурних випробувань.

У 1986–1988 рр., після аварії на Чорнобильській АЕС, Казимир Іванович розробив найефективніші способи пілопригнічення й закріплення курних територій, у результаті чого рівні радіації повітряного басейну знизились у десятки разів. Він керував цими роботами від НАН України в зоні відчуження ЧАЕС та поза її межами.

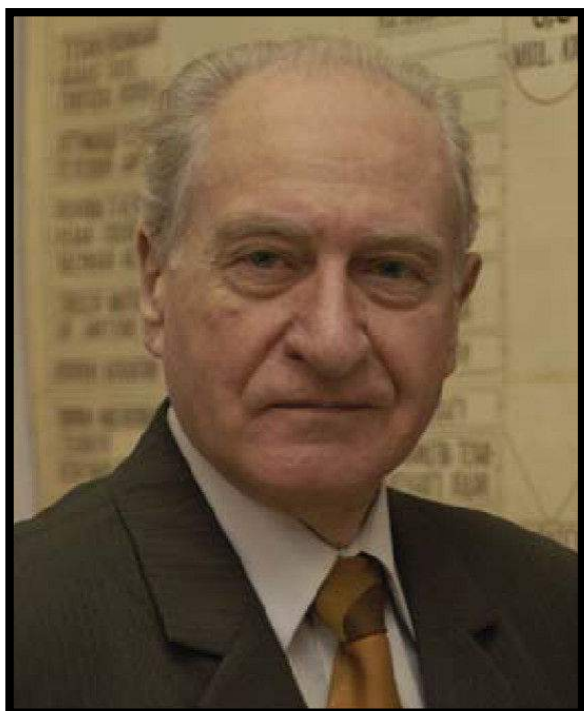
Дослідницькими кредо К.І. Патриляка були: “Природа нічого не приховує, потрібно лише навчитись її розуміти” та “Будучи впевненим у своїй правоті, не бійся експерименту та дискусій – від них лише виграєш”. Він був надзвичайно вимогливим до себе й оточення, у всьому намагався досягти ідеалу. Мав поетичну натуру, був закоханий у живопис та літературу.

Багато уваги Казимир Іванович приділяв вихованню наукової зміни. Випустив багато інженерів-технологів і магістрів, підготував 10 кандидатів та одного доктора наук. Був членом Державної екзаменаційної комісії НТУУ “КПІ”, членом спеціалізованих вчених рад Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України із захисту кандидатських і докторських дисертацій, а також вчених рад ІБОНХ НАН України та Українського науково-дослідного інституту нафтопереробної промисловості “МАСМА”. У 1993–1996 рр. входив до складу експертної ради з хімії Вищої атестаційної комісії при Раді Міністрів України. Був членом редколегій журналів “Теоретическая и экспериментальная химия” (Україна) і “Нефтехимия” (РФ). Впродовж десятиліття був прискіпливим науковим редактором збірника “Катализ и нефтехимия”. До останніх днів життя читав лекції в НТУУ “КПІ”.

Світлі спогади про Казимира Івановича Патриляка – талановитого вченого, наставника, інтелігентної, високоерудованої, чуйної й щирої людини – назавжди збережуться в серцях його рідних, близьких, учнів та колег. Науковим доробком професора Патриляка К.І. будуть користуватися ще не одне десятиліття.

Вічна йому пам’ять.

Світлої пам'яті педагога, колеги, видатного каталітика



Казимир Іванович народився 16 грудня 1938 р. на Лемківщині, в с. Нагор'яни Сяноцького повіту Ряшівського воєводства (Польща) в родині світлої пам'яті Івана Михайловича та Марії Михайлівни Патриляків. Розташовану на мальовничих схилах Бескидів між річками Сян, Дунаєць, Уж і Попрад Лемківщину здавна заселяла етнографічна група українців – лемки, життя яких протягом усієї історії існування краю було розмінною монетою в політичних баталіях між різними країнами. Фіналом стало виселення українців з їхніх етнічних земель, і в 1946 р. родина Патриляків переселилася в с. Гаї Розтоцькі Зборівського р-ну Тернопільської обл. Тут К.І. Патриляк у 1956 р. закінчив середню школу. Допитливість, прагнення пізнавати нове, бажання розширити свій кругозір привели вчорашнього випускника-десятикласника до Львівського політехнічного інституту, до якого він вступив і успішно закінчив у 1961 р. за спеціальністю “Технологія нафти та газу”. А далі – нелегкий шлях в омріяну

велику науку, який Казимир Іванович гідно пройшов від інженера Інституту хімії полімерів та мономерів АН УРСР до завідувача відділу каталітичного синтезу Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. Шлях, на якому далеко не завжди у супроводі були очікувані досягнення. Це був час віри в себе і розчарувань, повної зневіри у власних силах і безмежних позитивних емоцій, злетів і падінь. У 1969 р. він захистив кандидатську дисертацію на тему “Дослідження утворення та розкладу комплексу карбамідоктан”, а в 1986 р. – докторську на тему “Сполуки включення та наукові основи процесів карбамідної депарафінізації”. Діапазон наукових інтересів Казимира Івановича був доволі широкий і включав як експериментальні дослідження, так і теоретичні напрацювання. Він плідно працював у сфері гетерогенного і, зокрема, цеолітного каталізу й розробив технологічні рішення створення низки каталізаторів: ароматизації легких парафінів; алкілування ізобутану бутенами для утилізації бутан–бутенової фракції каталітичного крекінгу у високооктановий компонент бензинів; диспропорціонування толуолу до бензолу та параксилолу, які вкрай необхідні для хімічної та нафтохімічної промисловості. Серед його знакових здобутків – створення механізмів найважливіших реакцій карбоній-іонних перетворень вуглеводнів; формулювання закономірності аномальної зміни тиску насиченої пари над речовиною в масивному і кластерному станах та з'ясування наслідків, які з неї випливають; відкриття й розвиток явища коливальної адсорбції.

У 1978 р. Казимир Іванович вирішив проблему прогнозування на 20 років експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів без тривалих і дорогих натурних випробувань, що мало важливе значення для оборонної промисловості.

Протягом 1986–1988 рр. усі свої знання він спрямував на вирішення проблеми пилопригнічення й закріплення курних територій, які потерпіли від аварії на Чорнобильській АЕС. Розроблені ним підходи були покладені в основу високоефективних способів, що забезпечило зниження рівнів радіації повітряного басейну в десятки разів. Казимир Іванович керував цими роботами від АН України в зоні відчуження

ЧАЕС та поза її межами. Було закріплено понад 5 тис. га курних площ різних типів, курні узбіччя шосейних доріг протяжністю в сотні кілометрів, усунено пиління сотень кілометрів ґрунтових доріг.

У 1991 р. Казимир Іванович очолив відділ каталітичного синтезу Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії (ІБОНХ) НАН України, а згодом обіймав посаду професора Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут” (НТУУ “КПІ”), вдало поєднуючи наукову та викладацьку діяльність. Авторство та співавторство у понад 300 наукових праць, у тому числі двох монографій, більш як 20 патентів на винаходи, підготовка десяти кандидатів та одного доктора хімічних наук, багатьох інженерів-технологів і магістрів – ось оцінка його наукової діяльності.

“Отличный специалист, денег не берет, может и пошутить, в меру требователен”, “дуже цікавий викладач і пари в нього цікаві”, “дядька очень-очень умный, а пары ведет, как-будто сказки внукам рассказывает” – це, мабуть, найоб’єктивніша оцінка Казимира Івановича як викладача, бо це оцінка молодих людей – студентів кафедри “Технології неорганічних речовин і загальної хімічної технології”, де він читав лекції на тему “Сучасні каталізатори та технологія переробки нафти на їх основі”.

Багато часу він присвятив громадській роботі. Казимир Іванович був членом вчених рад ІБОНХ НАН України та Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України із захисту кандидатських і докторських дисертацій, членом Державної екзаменаційної комісії НТУУ “КПІ” зі спеціальності “Хімічна технологія неорганічних речовин”, членом експертної ради з хімії ВАК України, входив до складу редколегій журналів “Каталіз і нафтохімія”, “Теоретическая и экспериментальная химия” (обидва – НАН України) і “Нефтехимия” (Російська АН). К.І. Патриляк – учасник міжнародних конференцій і симпозіумів, здобувач ряду наукових грантів, нагороджений трьома медалями, грамотами Урядової комісії з питань ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС, Почесною грамотою Президії НАН України, Грамотою Верховної Ради України.

Його кредо як науковця: “будучи впевненим у своїй правоті, не бійся експерименту, не бійся дискусії – від них лише виграєш”. Мабуть, звідси те, що ідеї, закладені Казимиром Івановичем в наукові дослідження, завжди вражали аудиторію своєю оригінальністю, неординарністю, сміливістю. Безмежно відданий науці, він жив нею, заражаючи своїм ентузіазмом оточення, дивуючи ясністю думки й витонченістю експерименту. Патріот своєї землі, її історії, культури, мови, звичаїв – він був Громадянином України. Любов до прекрасного, глибокі знання, нестандартність бачення та оцінки ситуації робили його чудовим співбесідником на будь-яку тему: мистецтво, література, поезія, історія, ну і, звісно, наука. Цікава непересічна Людина, він буквально горів новими ідеями. Однак доля невблаганна – 3 квітня 2015 р. у віці 76 р. Казимир Іванович Патриляк відійшов у вічність. Хтось мудрий сказав, що “герої не вмирають, вони просто перестають бути серед нас”. Хочеться вірити, що Казимира Івановича просто немає серед нас. Але він продовжує жити у своїх дітях, внуках, учнях. Світла йому пам’ять.

Заступник директора ІБОНХ НАН України

В.І. Кашковський

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 в двух экземплярах утвержденное в установленном порядке экспертное заключение о возможности опубликования материалов в открытой печати.

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 указывается 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. Таблицы должны иметь название, каждая графа таблицы – подзаголовок, определяющий содержание графы.

8. Символы типа \sin , \max , \exp , \log , \lim , 0 (нуль), на-

звания 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:

Фамилия и инициалы автора(ов), *Название книги*, Место издания, Издательство, год.

Статьи в журнале, сборнике, книге:

1. Фамилия и инициалы автора(ов), *Название журнала*, год, **том** (номер), страницы.

2. Фамилия и инициалы автора(ов), *Название сборника*, год, (номер), страницы.

3. Фамилия и инициалы автора(ов), *Название книги*, Место издания, Издательство, год, страницы.

4. Фамилия и инициалы автора(ов), *Название сборника, Тезисы докладов*, Город, год, страницы.

Авторефераты диссертаций, диссертации:

Фамилия и инициалы автора, указатель, по какой специальности и на соискание какого *научного звания* защищается диссертация, Место издания, год публикации.

Патенты:

Вид и номер документа, Страна патентования, Индекс международной классификации изобретений, Инициалы и фамилия автора(ов), дата опубликования, номер бюллетеня, страница.

Электронные издания из Интернет:

Фамилия и инициалы автора(ов), *Название документа* (дата публикации), [WWW документ], URL – полный электронный адрес ресурса (дата просмотра документа).

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

<i>Копачевская Н.С., Халамейда С.В., Зажигалов В.А.</i> Механохимическая активация молибденосодержащих систем.....	1
<i>Махно С.Н., Чернявская Т.В., Шелудько Е.В., Кухаренко О.Е., Петрусь Л.В., Тарасюк О.П., Козыровская Н.О., Рогальский С.П.</i> Электрофизические свойства композитной мембраны на основе бактериальной целлюлозы и протонной ионной жидкости.....	13
<i>Шаранда М.Е., Левицкая С.И., Брей В.В.</i> Конверсия сорбита в пропиленгликоль на Си-содержащих оксидах	18
<i>Божко Е.А., Жила Р.С., Шелудько Е.В., Полункин Е.В.</i> Кинетические закономерности обрыва цепей окисления бензилового спирта бис(салицилальдиминатами) меди.....	24
<i>Грищенко Л.Н., Безуглая Т.Н., Трачевский В.В., Вакалюк А.В., Беда А.А., Диюк В.Е.</i> Плазмохимическое бромирование углеродного волокна как метод получения кислотно-основных катализаторов	31
<i>Грищенко Л.Н., Безуглая Т.Н., Вакалюк А.В., Радкевич В.З., Беда О.А., Диюк В.Е.</i> Функционализация углеродного волокна Br- и S- содержащими соединениями	35
<i>Грищенко Л.Н., Безуглая Т.Н., Вакалюк А.В., Радкевич В.З., Беда О.А., Диюк В.Е.</i> Функционализация углеродного волокна S-содержащими группами.....	38
<i>Бодачевский Ю.С., Поп Г.С., Рогальский С.П.</i> Влияние активаторов на сульфурование сложных эфиров высших жирных кислот растительных масел	41
<i>Шкарапута Л.Н., Степаненко В.И., Сасинович Л.М., Доля Н.Н., Пиеничук Р.Ф., Тищенко Л.А., Даниленко В.В., Цехмистер Я.В., Яковичин Л.Г., Шевченко Л.А.</i> Разработка и внедрение высокоэффективных антимикробных средств для сельского хозяйства и медицины.....	47
<i>Миронюк И.Е., Кругляк О.С., Нестюк Н.В., Шаповал Г.С.</i> Моделирование редокс-процессов при адсорбции тиолсодержащих аминокислот и кислорода на поверхности золотого катода.....	59
<i>Коваль Л.И., Дзюба В.И., Пехньо В.И.</i> Новый метод оценки активности антиоксидантов (способ и субстрат).....	65
<i>Железный Л.В.</i> Влияние углеводородного состава базовых нефтяных масел на окисление высокотемпературных смазок	70
<i>Сыч Н.В., Стрелко В.В., Купчик Л.А., Цыба Н.Н., Федоришин А.С.</i> Получение сульфированных катализаторов на основе косточкового сырья для гидролиза полисахаридов	76
<i>Шаранда М.Е.</i> Получение 2-этил-4-метил-1,3-диоксолана на твердых кислотных катализаторах.....	82
<i>Зубенко С.А., Патриляк Л.К.</i> Влияние свободных жирных кислот и воды на щелочную переэтерификацию рапсового масла <i>n</i> -бутанолом	87
<i>Каменских Д.С., Ткаченко Т.В., Евдокименко В.А., Кашиковский В.И.</i> Взрывной автогидролиз пентозансодержащего сырья	90
XXX научная конференция по биоорганической химии и нефтехимии Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины (тезисы).....	96
<i>Конюшенко В.П.</i> Нанохимия. Особенности протекания газо-жидкостных реакций в тонких пленках высокократной пены.....	106
<i>Поп Григорий Степанович.</i> К 70-летию со дня рождения.....	108
<i>Патриляк К.И. (16.12.1938 – 03.04.2015)</i>	110
<i>Светлой памяти педагога, коллеги, выдающегося каталитика</i>	111
Правила для авторов	113

Зміст

<i>Копачевська Н.С., Халамейда С.В., Зажигалов В.О.</i> Механохімічне активування молібденвмісних систем.....	1
<i>Махно С.М., Чернявська Т.В., Шелудько Є.В., Кухаренко О.Є., Петрусь Л.В., Тарасюк О.П., Козирівська Н.О., Рогальський С.П.</i> Електрофізичні властивості композитної мембрани на основі бактерійної целюлози та протонної іонної рідини.....	13
<i>Шаранда М.Є., Левицька С.І., Брей В.В.</i> Конверсія сорбіту в пропіленгліколь на С ₁ -вмісних оксидах.....	18
<i>Божко О.О., Жила Р.С., Шелудько Є.В., Полункін Є.В.</i> Кінетичні закономірності обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту <i>bis</i> (саліцилальдимінатами) міді.....	24
<i>Гріщенко Л.М., Безугла Т.М., Трачевський В.В., Вакалюк А.В., Беда О.А., Дюк В.Є.</i> Плазмохімічне бромвання вуглецевого волокна як метод отримання кислотно-основних каталізаторів.....	31
<i>Гріщенко Л.М., Безугла Т.М., Вакалюк А.В., Радкевіч В.З., Беда О.А., Дюк В.Є.</i> Функціоналізація вуглецевого волокна Br- та S-вмісними групами.....	35
<i>Гріщенко Л.М., Безугла Т.М., Вакалюк А.В., Радкевіч В.З., Беда О.А., Дюк В.Є.</i> Функціоналізація вуглецевого волокна S-вмісними групами.....	38
<i>Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Рогальський С.П.</i> Вплив активаторів на сульфуровання естерів вищих жирних кислот олій.....	41
<i>Шкаранута Л.М., Степаненко В.І., Сасинович Л.М., Доля М.М., Пиєничук Р.Ф., Тищенко Л.О., Даниленко В.В., Цехмістер Я.В., Яковишин Л.Г., Шевченко Л.А.</i> Розробка та впровадження високоефективних антимікробних засобів для сільського господарства та медицини.....	47
<i>Миронюк І.Є., Кругляк О.С., Нестюк Н.В., Шаповал Г.С.</i> Моделювання редокс-процесів при адсорбції тіолвмісних амінокислот і кисню на поверхні золотого катода.....	59
<i>Коваль Л.І., Дзюба В.І., Пехньо В.І.</i> Новий метод оцінювання активності антиоксидантів (спосіб і субстрат).....	65
<i>Железний Л.В.</i> Вплив вуглеводневого складу базових нафтових масел на окиснення високотемпературних мастил.....	70
<i>Сич Н.В., Стрелко В.В., Купчик Л.А., Циба М.М., Федоришин О.С.</i> Одержання сульфованих каталізаторів на основі кісточкової сировини для гідролізу поліцукридів.....	76
<i>Шаранда М.Є.</i> Одержання 2-етил-4-метил-1,3-діоксолану на твердих кислотних каталізаторах.....	82
<i>Зубенко С.О., Патриляк Л.К.</i> Вплив вільних жирних кислот та води на лужну переестерифікацію ріпакової олії <i>n</i> -бутанолом.....	87
<i>Каменських Д.С., Ткаченко Т.В., Євдокименко В.О., Кашиковський В.І.</i> Вибуховий автогідроліз пентозановмісної сировини.....	90
XXX наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (тези).....	96
<i>Конюшенко В.П.</i> Нанохімія. Особливості перебігу газо-рідинних реакцій в тонких плівках високотемпературної піни.....	106
<i>Поп Григорій Степанович.</i> До 70-річчя від дня народження.....	108
<i>Патриляк К.І. (16.12.1938 – 03.04.2015)</i>	110
<i>Світлої пам'яті педагога, колеги, видатного каталітика</i>	111
Правила для авторів.....	113

Contents

<i>Kopachevska N.S., Khalameida S.V., Zazhigalov V.A.</i> Mechanochemical activation of molybdenum containing systems.....	1
<i>Makhno S.M., Cherniavska T.V., Sheludko E.V., Kukhareno O.E., Petrus L.V., Tarasyuk O.P., Kozyrovska N.O., Rogalsky S.P.</i> Electrophysical properties of composite membrane based on bacterial cellulose and protic ionic liquid.....	13
<i>Sharanda M.E., Levytska S.I., Brei V.V.</i> Conversion of sorbitol to propylene glycol over Cu-containing oxides	18
<i>Bozhko Ye.O., Zhyla R.S., Sheludko Ye.V. Polunkin, Ye.V.</i> Kinetic regularities of the chain termination of benzyl alcohol oxidation by salen-type copper(II) complexes	24
<i>Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Trachevskiy V.V., Vakaliuk A.V., Byeda O.A., Diyuk V.Ye.</i> Plasma bromination as pre-treatment of carbon fiber for acid-base catalyst preparation.....	31
<i>Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Vakaliuk A.V., Radkevich V.Z., Byeda O.A., Diyuk V.E.</i> Functionalization of carbon fibres with Br- and S-containing groups.....	35
<i>Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Vakaliuk A.V., Radkevich V.Z., Byeda O.A., Diyuk V.E.</i> Functionalization of carbon fibres with S-containing groups.....	38
<i>Bodachivskiy Yu.S., Pop G.S., Rogalsky S.P.</i> Effect of accelerants on oil's fatty acid esters sulfurization	41
<i>Shkaraputa L.M., Stepanenko V.I., Sasinovich L.M., Dolya M.M., Pshenichuk R.F., Tishchenko L.O., Danilenko V.V., Tsekhmister Ya.V., Yakovishin L.G., Shevchenko L.A.</i> The development and introduction of high-efficiency antimicrobial facilities for agriculture and medicine	47
<i>Myronyuk I.Ye., Kruglyak O.S., Nestyuk N.V., Shapoval G.S.</i> Modeling of redox-processes during adsorption of thiol amino acids and oxygen on the surface of the gold cathode.....	59
<i>Koval L.I., Dziuba V.I., Pekhnyo V.I.</i> Novel method for the evaluation of the activity of antioxidants (procedure and substrate)	65
<i>Zheleznyi L.V.</i> Influence of hydro-carbon composition of basic petroleum oils on the oxidation of high temperature greases	70
<i>Sych N.V., Strelko V.V., Kupchyk L.A., Tsyba N.N., Fedoryshyn O.S.</i> Obtaining of sulfonated catalysts on the base of stone raw material for polysaccharide hydrolysis	76
<i>Sharanda M.Ye.</i> Obtaining of 2-ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane over solid acidic catalysts	82
<i>Zubenko S.O., Patrylak L.K.</i> Influence of free fatty acids and water on alkaline transesterification of rapeseed oil by <i>n</i> -butanol	87
<i>Kamenskyh D.S., Tkachenko T.V., Yevdokymenko V.O., Kashkovskiy V.I.</i> Autohydrolysis of pentosan containing raw material	90
XXX Scientific Conference on Bioorganic Chemistry and Petrochemistry Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine (thesis)	96
<i>Konyushenko V.P.</i> Nanochemistry. Peculiarities of gas-liquid reactions in thin films of high-expansion foam	106
<i>Pop Grygoriy Stepanovych.</i> To the 70th anniversary of birth.....	108
<i>Patrylak K.I. (16.12.1938 – 03.04.2015)</i>	110
<i>Blessed memory of the teacher, colleagues, distinguished expert in the field of catalysis</i>	111
Regulations for authors	113