

Мікрокаталітичний крекінг кумолу: особливості експериментальних результатів та шляхи вдосконалення

Р.В. Ліхньовський, А.В. Яковенко, Л.К. Патриляк, І.А. Манза, К.І. Патриляк

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

Суттєвим обмеженням імпульсного методу крекінгу кумолу є те, що він, не дозволяючи зводити матеріальний баланс досліду, не може служити надійною базою для однозначного ув'язування деяких особливостей експериментальних результатів із природою каталізатора. Зокрема, значний розкид результатів може бути притаманний методів у теперішньому його виконанні. Запропоновано доповнити його стадією контрольованого окиснювального видалення вуглистих відкладень з поверхні каталізатора, що дозволить суттєво підвищити інформативність експерименту завдяки можливості зведення матеріального балансу та кількісної оцінки розподілу продуктів ушільнення.

Пріоритетним напрямком розвитку вітчизняної нафтопереробної та нафтохімічної галузей є подальше поглиблення переробки нафти із застосуванням таких процесів, як крекінг, ізомеризація, алкілування, ароматизація тощо. Усі вони проходять за карбоній-іонним механізмом з активацією тієї чи іншої молекули через протонування на твердих кислотних каталізаторах, у яких активною компонентою виступає переважно цеоліт. Для вивчення кислотності каталізаторів розроблено цілий ряд методів, серед яких [1–10]:

- інфрачервона спектроскопія;
- метод термопрограмованої десорбції основ Льюїса;
- електронний парамагнітний резонанс;
- титрування з індикаторами Гаммета;
- калориметричне титрування основами Льюїса;
- крекінг індивідуальних вуглеводнів.

При використанні останнього методу характеристики кислотності одержують не прямо, а опосередковано – через каталітичну активність та розподіл продуктів крекінгу.

Крекінг індивідуальних вуглеводнів є найціннішим серед усіх вищезазначених методів, оскільки дає сукупну інформацію як щодо кислотності, так і щодо активності. Достоїнство крекінгових тестових реакцій полягає у відносній методичній простоті в поєднанні з надійністю, тому що методика легко реалізується у мікромасштабі при імпульсному варіанті подачі вуглеводню з використанням схеми серійного хроматографа. Останнє виключає будь-який відбір проб – дуже небажану процедуру, яка завжди пов'язана з незручностями і є джерелом додаткових помилок. Застосування полум'яно-іонізаційного детектора для аналізу продуктів підносить метод крекінгу до рівня найчутливіших у сучасній хімії.

Найбільш поширеною тестовою реакцією є крекінг кумолу [8–10]. Додаткова перевага цієї реакції перед

крекінгом, наприклад парафінів, полягає в порівняно простому складі каталізату, який крім неконвертованого кумолу вміщує пропілен і бензол з невеликими домішками етилбензолу і толуолу.

Мета даної роботи – спроба вдосконалити класичний імпульсний метод крекінгу кумолу виходячи з власного досвіду тривалого його використання при тестуванні великої кількості зразків кислотного типу.

Одним з вузлів типової установки (рис. 1) є мікро-реактор з внутрішнім діаметром 8 мм, в якому стаціонарно розташовують наважку каталізатора масою 0,1 г і розміром зерна 40–100 мкм. З обох боків наважку обмежують кварцовою кришкою. При зазначеному внутрішньому діаметрі реактора висота шару наважки становить близько 2 мм. Контроль температури зразка в процесі його підготовки та роботи здійснює термopара, гарячий спай якої розташований точно на рівні шару зразка. Після завантаження реактора наважку дегідратують в потоці газу-носія гелію (8,0 см³/хв) програмованим підвищенням (22 °С/хв) температури до 500 °С з наступним витримуванням наважки за такої температури протягом 1 год. Відтак, не змінюючи параметрів потоку гелію, реактор охолоджують до визначеної температури тестування каталізатора – як правило, 320 °С для свіжосинтезованих та 400 °С для термопарооброблених зразків. У своїй верхній частині реактор має спеціальну головку, охолоджувану проточною водою для попередження перегріву мембрани з полісиліконової резини, яка призначена для введення за допомогою мікрошприца строго каліброваних доз кумолу (наприклад по 2 мкл). Підхоплені потоком гелію пари кумолу проходять через шар каталізатора, де крекуються. Продукти реакції надходять у ловушку з рідким азотом і конденсуються в ній. Далі, в момент різкого підняття температури з використанням портативної електропечі, вміст ловушки виноситься потоком гелію

на розділення у хроматографічну колонку, а потім – у полум'яно-іонізаційний детектор. Типову хроматограму продуктів крекінгу однієї дози кумолу наведено на рис. 2.

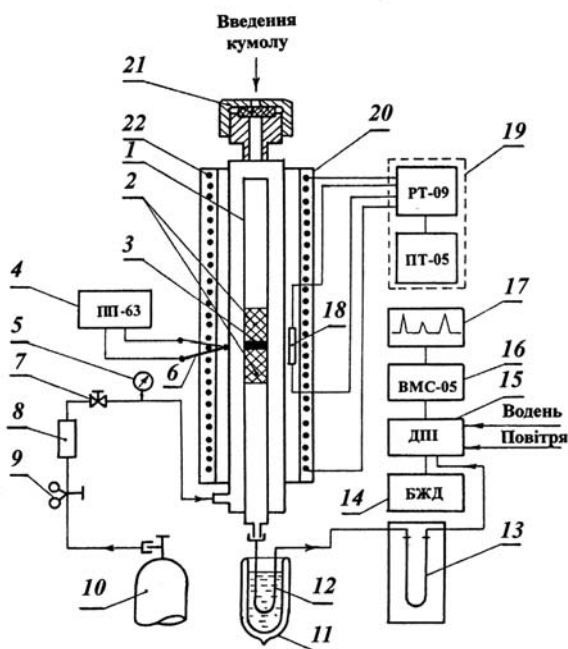


Рис. 1. Схема імпульсної установки крекінгу кумолу: 1 – реактор, 2 – кришка кварцова, 3 – каталізатор, 4 – потенціометр ПП-63, 5 – манометр зразковий, 6 – термопара, 7 – вентиль тонкого регулювання подачі газу, 8 – фільтр-осушувач, 9 – редуктор, 10 – балон з гелієм, 11 – дьюар, 12 – петля-ловушка, 13 – колонка хроматографічна, 14 – блок живлення детектора, 15 – детектор полум'яно-іонізаційний, 16 – вимірювач малих струмів, 17 – потенціометр-самописець, 18 – терморезисторний елемент, 19 – блок регулювання та програмування температури, 20 – кожух теплоізоляційний, 21 – мембрана силіконова, 22 – спіраль ніхромова

При експериментальному вивченні сотень зразків кислотних цеолітвмісних каталізаторів ми наштовхнулись на ряд цікавих особливостей. Зокрема, незважаючи на те, що кумол теоретично розпадається лише на пропілен і бензол у молярному співвідношенні 1:1, останнє спостерігається рідко. Загалом воно коливається в межах від 0,5–1 до 1–2,5. Якщо заниженість співвідношення по пропілену ще більш-менш зрозуміла через високу схильність останнього до полімеризації, то значно менш зрозумілою є заниженість по бензолу. Крім того, спостерігаються:

- різко занижена кількість каталізатору від перших імпульсів для деяких зразків;
- значні розбіжності між кількістю каталізатору на різних зразках;
- розбаланс між кількістю поданого кумолу та кількістю каталізатору.

Намагання відокремити те, що викликано можли-

вою негерметичністю чи іншими методичними недосконалостями, від спричиненого природою каталізатора породило статистичний масив даних, у якому кожен зразок випробовували мінімум 2–3 рази, а деякі зразки – до 10 разів. У результаті аналізу напрацьованого матеріалу сформульовано перелічені особливості як такі, що спричинені винятково природою каталізатора, тобто його хімічним складом та способом синтезу.

Основними факторами, які зумовлюють розкид експериментальних результатів, є різна крекуюча здатність досліджуваних зразків, а також різне утримування ними як самого кумолу, так і продуктів його крекінгу. Останнє не обов'язково безпосередньо пов'язано з коксоутворенням, яке, безумовно, проходить (деякі зразки чорніють). Крім коксоутворення велику роль відіграють процеси хемосорбції кумолу та продуктів його розщеплення кислотними центрами Бренстеда та Льюїса. І ті й інші представлені на зразках різними кількостями, співвідношеннями та кислотною силою, а отже, хемосорбція компонентів теж є дуже різноманітною.

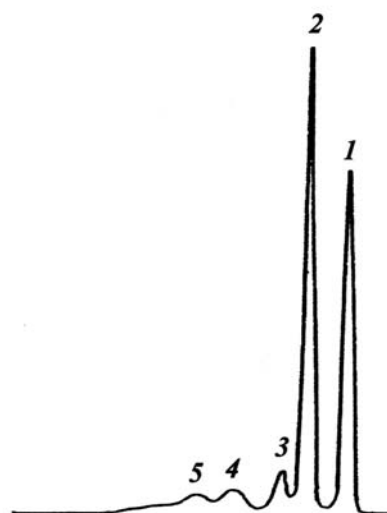


Рис. 2. Типова хроматограма продуктів крекінгу кумолу у мікрокаталітичному імпульсному методі: 1 – пропілен, 2 – бензол, 3 – толуол, 4 – етилбензол, 5 – неперетворений кумол

Звідси випливає висновок про властиву даному методу обмеженість, яка на перший погляд здається нездоланною, оскільки його можливості не дозволяють визначати ні якісно, ні кількісно утримувані каталізатором компоненти. Частково на це питання можна відповісти шляхом додаткової термодеструкції з наступним вловлюванням та аналізом утримуваних продуктів [11–13]. Для одержання повнішої відповіді використовують цілий арсенал сучасних методів [14], далеко не завжди доступних.

Незворотне утримування зразком тих чи інших компонентів як джерела коксоутворення, а також сам

процес коксування – це корінні проблеми роботи кислотних каталізаторів у карбоній-іонних реакціях перетворення вуглеводнів. Інформативність імпульсного методу набагато б зросла, якби вдалося звести повний матеріальний баланс у кожному досліді.

Шлях до цього ми вбачаємо у кількісному визначенні утримуваних зразком продуктів завдяки поступовому їх окисленню з одночасною фіксацією кількості виділеного оксиду вуглецю та води, що дасть сумарну кількість утримуваних компонентів, рівно ж як і зробить можливою диференціацію продуктів ущільнення за співвідношенням вуглецю та водню.

Наскільки нам відомо, такого роду комплексна оцінка в рамках імпульсного методу крекінгу кумолу ще ніким не реалізована. У зв'язку з цим існуючу імпульсну мікрокаталітичну установку крекінгу кумолу ми дообладнали вузлом регенерації каталізатора, що відкриває перед даним класичним методом нові перспективи.

Таким чином, використання імпульсного методу крекінгу кумолу дозволило виявити ряд особливостей каталізаторів залежно від їх хімічного складу та способу синтезу. Показано, що можливості методу можна суттєво розширити за рахунок доповнення звичайної мікрокаталітичної імпульсної установки вузлом регенерації каталізатора, що дасть змогу визначати не тільки кількість утримуваних каталізатором компонентів, а й співвідношення у них вуглецю та водню.

Література

1. Якобс П.А., *Карбонийонная активность цеолитов*, Москва, Химия, 1983.

2. *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Под ред. Дж. Рабо, Москва, Мир, Т.1, 1980.

3. Маркарян Г.Л., Лунина Е.В., *Журн. физ. химии*, 1996, **70** (9), 1670.

4. Konovalova T.A., Volodin A.M., Chesnokov V.V. et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1991, **43** (1), 225.

5. Патриляк Л., Тарануха О., *Вісн. Держ. ун-ту «Львівська політехніка», Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 235.

6. Patrylak L., *Adsorp. Sci Technol.*, 1999, **17** (2), 115.

7. Wojciechowski B.W., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1998, **40** (3), 209.

8. Corma A., Wojciechowski B.W., *Ibid.*, 1982, **24** (1), 1.

9. Liu Z., Dadyburjor D.B., *J. Catal.*, 1992, **134** (2), 583.

10. Youseff A.M., Ahmed A.J., Samra S.E. et al., *Adsorp. Sci. Technol.*, 1998, **16** (3), 175.

11. Патриляк К.І., Ліхнівський Р.В., Патриляк Л.К. та ін., *Катализ та нафтохімія*, 2000, (4), 19.

12. Patrylak K.I., Likhnyovskyi R.V., Patrylak L.K., *Abstracts of Dutch-Ukrainian International Colloquium on Catalysis*, M. Sychev (Ed.), Kiev, Ukraine, June 26–30, 2000, 85.

13. Patrylak K., Likhnyovskyi R., Patrylak L. et al., *Abstracts of 5th Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application"*, Yu.I. Tarasevich, R. Leboda, B. Kats (Eds), 4–9 Sept. 2000, Odessa, SCSEIO, 149.

14. Da-Zhen J., Sheng W., Shu-Guang F. et al., *J. Catal. (China)*, 1990, **11** (3), 210.

Надійшла до редакції 19 лютого 2001 р.

Микрокаталитический крекинг кумола: особенности экспериментальных результатов и пути совершенствования

Р.В. Лихневский, А.В. Яковенко, Л.К. Патриляк, И.А. Манза, К.И. Патриляк

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

Существенным ограничением импульсного метода крекинга кумола является то, что он, не позволяя сводить материальный баланс опыта, не может служить надежной базой для однозначной увязки некоторых особенностей экспериментальных результатов с природой каталитатора. В частности, значительный разброс результатов может быть свойствен методу в настоящем его выполнении. Предложено дополнить его стадией контролируемого окислительного удаления углистых отложений с поверхности каталитатора, что дает возможность существенно повысить информативность эксперимента благодаря возможности сведения материального баланса и количественной оценки распределения продуктов уплотнения.

Microcatalytic Cumene Cracking: Some Peculiarities of Experimental Results and Ways to the Improvement

R.V. Likhnyovskyi, A.V. Yakovenko, L.K. Patrylak, I.A. Manza, K.I. Patrylak

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine; 1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

As an essential restriction of the pulse cumene cracking method is the fact that the last, giving not the possibility to balance the cumene and reaction products, cannot serve as a reliable base for unambiguous treating of some peculiarities of experimental results through the catalyst nature. In particular, the considerable dispersion of the results may be peculiar to the method proper in its present fulfillment. It has been proposed to supplement the method with a stage of controlled oxidizing removal of the carbonaceous deposits from the catalyst surface what promises to heighten substantially the information obtained in consequence of the possibility to strike a matter balance as well as to evaluate the quantitative distribution of the carbonization products.

Вам потрібно знати октанове число бензину ?

У Вас немає коштів на закупівлю установки УИТ-85 ?

У Вас немає приміщення для моторної установки ?

Інститут біоорганічної хімії і нафтохімії НАН України має унікальну, малогабаритну, просту в експлуатації, екологічно чисту лабораторну установку для експрес-аналізу детонаційної стійкості автомобільних бензинів і компонентів за моторним і дослідницьким методами.

Робота приладу ґрунтується на визначенні параметрів реакції холодно-полум'яного окиснення вуглеводневого палива в потоці повітря і порівнянні теплових ефектів, які спричинені продуктом дослідження і еталонною сумішшю.

Прилад дозволяє робити 80–100 аналізів за добу; потребує для аналізу менш ніж 10 г палива (2 мкг на один вимір). Прилад незамінний при рутинних вимірах октанового числа в умовах нафтопереробного заводу, науково-дослідної лабораторії та випробувальної лабораторії нафтобази.

Основні характеристики приладу:

- метод аналізу – метод холодно-полум'яного окиснення вуглеводневої сировини;
- межі виміру 50 –100 октанових одиниць (о.о.);
- збіжність – $\pm 0,5$ о.о.;
- час одного виміру - не більше 10 хв;
- час виходу приладу на режим для повторного аналізу – не більше 5 хв;
- час підготовки приладу до роботи – не більше 30 хв;
- час безупинної роботи – 8 год;
- маса – не більше 10 кг.

Прилад і методика виміру проходять атестацію в Українському центрі стандартизації і метрології на відповідність вимогам ДСТУ за моторним і дослідницьким методами.

Телефон 559-71-30

Вплив катіонного складу цеолітів Y, одержаних *in situ*, на розподіл продуктів крекінгу кумолу

А.В. Яковенко, Л.К. Патриляк, Р.В. Ліхнівський, К.І. Патриляк

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

На основі вітчизняного каоліну *in situ* синтезовано ряд мікросферичних і гранульованих цеолітвмісних каталізаторів, вивчено їх властивості імпульсним методом крекінгу кумолу у зіставленні з властивостями зразків, одержаних на основі порошкоподібного цеоліту. Досліджено вплив вмісту цеолітної фази та її катіонного складу на активність каталізаторів і розподіл основних продуктів крекінгу кумолу – пропілену та бензолу. На зразку CaNaY виявлено аномальний розподіл компонентів з переважанням пропілену зі значним відхиленням від стехіометрії, тоді як на більшості зразків мають місце відхилення на користь бензолу. Одержані результати трактуються з позицій різних кількості і сили кислотних центрів Бренстеда та Льюїса у синтезованих зразках, що спричиняється до різного перебігу процесів хемосорбції компонентів, їх первинних і вторинних перетворень.

Сучасні каталізатори крекінгу та алкілювання у товарному вигляді складаються з двох компонентів: активної – цеолітної та матричної, або в'язучої. Існує два принципово відмінних способи одержання цеолітних каталізаторів [1], які спираються на кремній та алюміній різного походження. У першому з них джерелом цих елементів служать відповідні реагенти – силікат і алюмінат натрію, у другому – мінерал каолін. Другим способом цеоліт синтезують безпосередньо в матриці, *in situ* [2].

Для одержання каталізатора крекінгу цеоліт модифікують декатіонуванням, іноді додатково вводять рідкісноземельні елементи (РЗЕ), зокрема лантан [3, 4]. Катіонне наповнення каталізатора алкілювання складніше, оскільки він додатково вміщує кальцій. У підсумку його склад виражається формулою HPZECaNa [9].

Безпосередня мета даної роботи – вивчення залежності каталітичних властивостей зразків, приготованих різними способами, від їх хімічного, зокрема катіонного складу. Кінцева мета – створення технології синтезу каталізаторів алкілювання та крекінгу *in situ* на основі каоліну Просянівського родовища Дніпропетровської обл. [5–8].

Цеолітвмісні гранули розміром від 40–100 мкм (мікросфера) до 3–4 мм (циліндри) одержували на основі попередньо сформованого каоліну, керуючись літературними даними [10–13] та спираючись на власний досвід [6, 14]. Декатіонування цеолітвмісних гранул здійснювали обробкою їх 3М розчином NH_4NO_3 при температурі 85–90 °С з перемішуванням протягом 2–6 год. Аналогічно, але з використанням 1М розчинів, вводили в цеоліт катіони кальцію та лантану. Деякі зразки для порівняння готували на основі чистого порошкоподібного цеоліту Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$) з подальшим пресуванням готових форм до таблеток, подріб-

ненням останніх та розсіюванням.

Кислотність та активність синтезованих зразків вивчали з використанням мікроімпульсного методу крекінгу кумолу. Незважаючи на певні недоліки [15], даний метод широко застосовують для тестування зразків кислотних каталізаторів, оскільки він дає змогу оцінювати не тільки активність залежно від кількості імпульсів, а й розподіл продуктів крекінгу, передусім пропілену та бензолу (інші продукти – толуол і етилбензол – виступають лише у вигляді домішок).

У табл.1 наведено найхарактерніші зразки різного катіонного складу, різних способів приготування та різного вмісту цеолітної фази: шість – це одержані *in situ* мікросферичні каталізатори крекінгу HNaY та HLaNaY з вмістом цеоліту 21; 25 і 39 %; чотири – гранульовані каталізатори алкілювання та їх проміжні форми, причому один (зразок 9) одержано *in situ* з вмістом цеолітної фази 60 %, а решта (зразки 7, 8 і 10) являють собою чистий цеоліт у сформованому пресуванням вигляді.

Таблиця 1. Характеристика досліджуваних зразків

Номер зразка	Катіонний склад цеолітної фази	Вміст цеолітної фази, % (мас.)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
1	0,95HNaY	21	4,5
2	0,95HNaY	25	4,6
3	0,95HNaY	39	4,6
4	0,94H0,06LaNaY	21	4,5
5	0,87H0,07LaNaY	25	4,6
6	0,97H0,02LaNaY	39	4,6
7	0,55LaNaY	100	4,7
8	0,10H0,69La0,18CaY	100	4,7
9	0,14H0,58La0,21CaY	60	4,6
10	0,70CaNaY	100	4,7

На рис. 1 показано зміну конверсії кумолу для кожного зразка залежно від кількості імпульсів. Як і слід було очікувати, зі збільшенням вмісту цеолітної фази конверсія кумолу зростає, що особливо чітко проявляється зі зростанням кількості імпульсів кумолу. Це саме стосується і каталізаторів алкілювання, хоча в даному разі різниця у конверсії є не такою великою, а її падіння з кількістю імпульсів – теж менш значним.

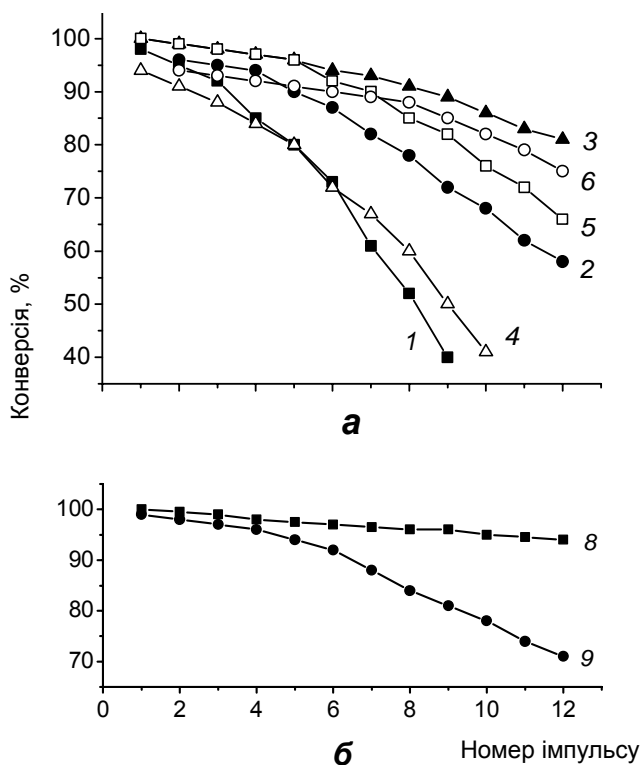


Рис. 1. Залежність активності каталізаторів крекінгу та алкілювання від кількості імпульсів кумолу: *a* – каталізатори крекінгу різного катіонного складу (1–3 – HNaY; 4–6 – HLaNaY) з різним вмістом цеолітної фази (1,4 – 21%; 2, 5 – 25%; 3, 6 – 39%); *б* – каталізатори алкілювання (HLaCaNaY): 8 – 100% цеоліту (пресування); 9 – 60% цеоліту (in situ)

Як видно з порівняння серій HNaY та HLaNaY, явно вираженого позитивного впливу лантану у разі каталізаторів крекінгу не помічено, що цілком зрозуміло: адже перебіг крекінгу забезпечується передусім кислотними центрами Бренстеда, а введення лантану призводить до зменшення кількості останніх.

Особливий інтерес становить розподіл продуктів крекінгу. За теорією, в результаті розщеплення однієї молекули кумолу повинно утворюватися по одній молекулі пропілену та бензолу. Показовим є молярне співвідношення пропілену та бензолу для каталізаторів крекінгу (рис. 2): зі зростанням вмісту цеолітної фази у зразках від 21 до 39% воно в цілому теж збільшується від 0,7 до одиниці.

Для каталізаторів алкілювання та проміжної форми LaNaY це співвідношення загалом також є меншим за

одиницю (табл. 2), але виділяються сильно збагачені пропіленом продукти крекінгу на CaNaY (зразок 10).

Таблиця 2. Вплив катіонного складу зразків на величину молярного співвідношення пропілен:бензол у продуктах крекінгу кумолу

Номер зразка	Катіонний склад цеолітної фази	Співвідношення пропілен:бензол в окремих імпульсах		
		1	3	5
7	0,55LaNaY	0,87	0,80	0,90
8	0,10H0,69La0,18CaY	0,83	0,70	0,65
9	0,14H0,58La0,21CaY	0,74	1,04	0,95
10	0,70CaNaY	2,70	1,30	1,50

Аналізовані каталітичні системи являють собою складне поєднання бренстедової та льюїсової кислотностей. Для крекінгу важливими є, як зазначалось, бренстедові кислотні центри. Але останні є не лише активними центрами каталізатора – вони виступають одночасно в ролі центрів хемосорбції як вихідного кумолу, так і продуктів його перетворення: бензолу, толуолу, етилбензолу та пропілену, причому хемосорбція перелічених компонентів, особливо пропілену на бренстедових кислотних центрах – це перша стадія подальших його перетворень у кокс.

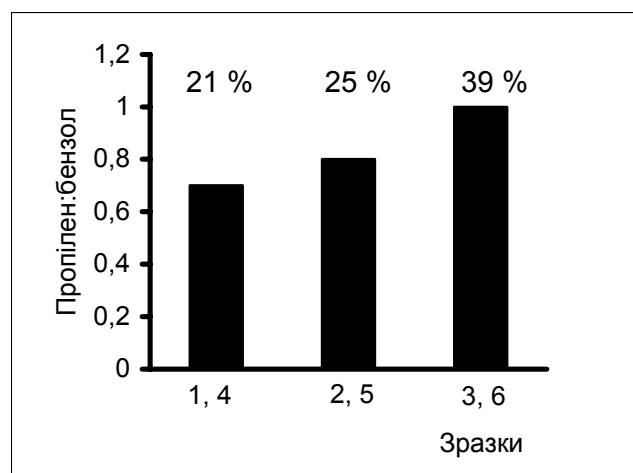


Рис. 2. Молярне співвідношення пропілен:бензол для каталізаторів крекінгу з різним вмістом цеолітної фази

На підставі сказаного може здатися, що при такій кількості діючих факторів розшифрувати експериментальні дані в поєднанні з уявленнями про природу кислотності каталізатора неможливо. Але серед одержаних результатів є такі, які можна трактувати як ключові: систематичне зростання співвідношення пропілен:бензол зі збільшенням вмісту цеолітної фази у каталізаторах крекінгу та сильне переважання пропілену в продуктах крекінгу на кальцієвій формі цеоліту.

Якщо кислотними центрами Бренстеда є поверхневі кислотні гідроксили, то в ролі центрів Льюїса у наших системах може виступати кілька інгредієнтів, і насам-

перед координаційно ненасичений алюміній [16–19], якого практично немає у катіонообмінних чистих цеолітах, але який може бути у глибоко декатіонованих цеолітних формах і якого є багато у матричній частині каталізаторів, синтезованих *in situ*. Іншим інгредієнтом, який виступає у ролі льюїсових кислотних центрів, є катіони лантану [9, 16–19].

А тому чим більше у каталізаторі матричної фази, тим більше у ньому координаційно ненасиченого алюмінію, що хемосорбуватиме продукти реакції, одним з яких є передусім пропілен як найсильніша серед усіх продуктів основа Льюїса. Та чи інша полімеризація пропілену на бренстедових кислотних центрах залежно від їх сили теж, безумовно, проходитиме, але експериментальні дані свідчать, що хемосорбція на координаційно ненасиченому алюмінії переважає. У разі каталізаторів алкілування ми не бачимо такої однозначності з тієї причини, що тут додається лантан як кислотний центр Льюїса. Так, у зразку 8, як у чистому цеоліті, координаційно ненасиченого алюмінію менше, зате лантану більше, ніж у зразку 9, одержаному *in situ*.

Унікальним в цьому відношенні є зразок 10 – CaNaY. Як чистий цеоліт, він не вміщує координаційно ненасиченого алюмінію, а катіони кальцію, хоча і є льюїсовими кислотними центрами [16–19], але вони значно слабші за катіони лантану, тобто даний зразок вміщує лише слабку різновидність льюїсових кислотних центрів. Особливою кислотністю Бренстеда даний зразок теж, як відомо, не відзначається. Цілком закономірно, що утворений внаслідок крекінгу пропілен в подальшому не хемосорбується і не полімеризується. Незрозумілим є лише низький вміст бензолу в продуктах реакції. Гадаємо, що бензол продовжує утримуватися тими відносно слабкими бренстедовими центрами, на яких крекуються молекули кумолу.

Таким чином, з використанням імпульсного методу крекінгу кумолу проведено систематичне дослідження свіжих каталізаторів крекінгу, одержаних *in situ*, залежно від вмісту цеолітної фази та катіонного складу зразків, а також порівняльне дослідження зразків алкілування, синтезованих як *in situ*, так і на основі чистого цеоліту.

Виявлено систематичне зростання співвідношення пропілен:бензол у продуктах крекінгу зі збільшенням вмісту цеолітної фази, а також аномальне співвідношення пропілену та бензолу на кальційовій формі цеоліту типу Y.

Дано трактування експериментальним фактам з позицій різного співвідношення льюїсової та бренстедової кислотностей у зразках, а також з точки зору поєднання процесів крекінгу кумолу та хемосорбції компонентів реакційної суміші.

Література

1. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., *Катализаторы процессов углубленной переработки нефти*, Москва, Химия, 1992.
2. Брек Д., *Цеолитовые молекулярные сита*, Москва, Мир, 1976.
3. Avidan A.A., *Akzo Catalysts Symposium. Fluid Catalytic Cracking*, B. van Keulen (Ed.), Akzo Chem. Div., Amersfort, Netherlands, 1991, 43.
4. Roelofsen J.W., *Akzo Catalysts Symposium. Fluid Catalytic Cracking*, B. van Keulen (Ed.), Akzo Chem. Div., Amersfort, Netherlands, 1991, 235.
5. Патриляк К., *Вісн. Держ. ун-ту «Львівська політехніка», Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 55.
6. Патриляк К.И., Назарок В.И., Патриляк Л.К. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (5), 798.
7. Бартош П.И., Выпирайленко В.И., Яковенко А.В., Патриляк К.И., *Материалы II Укр. науч.-техн. конф. по катализу*, Северодонецк, 2000, 27.
8. Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Бартош П.И., Храновская В.И., Патриляк К.И., *Там же*, 28.
9. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А., *Алкилирование на цеолитах*, Киев, Наук. думка, 1991.
10. Ищенко Л.М., Мегедь Н.Ф., Мирский Я.В., Митяева Л.П., *Цеолитные катализаторы и адсорбенты*, Сб. науч. тр. ГрозНИИ, Вып. 33, ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1978, 37.
11. Тахтамышева А.В., Коновальчиков Л.В., Нефедов Б.К., *Химия и технология топлив и масел*, 1990, (8), 10.
12. Pat. 3647718 USA, IC⁵VO1j 11/40, CO1b 33/28.
13. Pat. 5023220 USA, IC⁵VO1j 29/08, VO1j 21/16.
14. Патриляк К.И., Назарок В.И., Выпирайленко В.И. та ін., *Патент України* 28551А, від 16.10.2000, пріоритет від 26.06.97.
15. Ліхнівський Р.В., Яковенко А.В., Патриляк Л.К. та ін., *Катализ та нефтохімія*, 2001, (7), 1–4.
16. Патриляк Л., Тарануха О., *Вісн. Держ. ун-ту «Львівська політехніка», Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 235.
17. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., *Доп. НАН України*, 1999, (6), 163.
18. Patrylak L.K., *Adsorp. Sci. Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
19. Патриляк Л.К., Бартош П.И., Кукушкіна А.В., *Доп. НАН України*, 1999, (7), 145.

Надійшла до редакції 19 лютого 2001 р.

Влияние катионного состава цеолитов Y, полученных *in situ*, на распределение продуктов крекинга кумола

А.В. Яковенко, Л.К. Патрияк, Р.В. Лихневский, К.И. Патрияк

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

На основе отечественного каолина *in situ* синтезирован ряд микросферических и гранулированных цеолитсодержащих катализаторов, изучены их свойства импульсным методом крекинга кумола в сопоставлении со свойствами образцов, полученных на основе порошкообразного цеолита. Исследовано влияние содержания цеолитной фазы и ее катионного состава на активность катализаторов и распределение основных продуктов крекинга – пропилена и бензола. На образце CaNaY выявлено аномальное распределение компонентов в пользу пропилена со значительным отклонением от стехиометрии, тогда как на большинстве образцов имеют место отклонения с преимуществом бензола. Полученные результаты трактуются с позиций разного числа и разной силы кислотных центров Бренстеда и Льюиса в синтезированных образцах, что вызывает различное протекание процессов хемосорбции компонентов, их первичных и вторичных превращений.

The Influence of the Cation Composition of the *in situ* Synthesized Zeolites Y on the Cumene Cracking Products Distribution

A.V. Yakovenko, L.K. Patrylak, R.V. Likhnyovskyi, K.I. Patrylak

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine; 1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

On the basis of home kaolin *in situ* a range of microspherical and granulated zeolite-containing catalysts has been synthesized as well as their properties have been studied by means of pulse cumene cracking method as compared with the properties of samples obtained on the base of powdery zeolite. The impact of the zeolite phase content and its cation composition on the catalyst activity as well as on the distribution of the main cracking products – benzene and propylene – have been investigated. Over the CaNaY sample an anomalous distribution of the components in favour of propene under the considerable deviation from stoichiometry has been revealed, whereas for the majority of samples the deviations in favour of benzene have been observed. The obtained results have been treated from the position of different number and different strength of Brønsted and Lewis acid sites in the samples synthesized what gives rise to the different proceeding of the chemisorption processes of the components, their primary and secondary conversion.

Розподіл продуктів крекінгу кумолу на термо- та термопарооброблених цеолітвмісних каталізаторах

Л.К. Патрляк, О.М. Тарануха, І.А. Манза, Р.В. Ліхнівський, К.І. Патрляк

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

В лабораторних умовах змодельовано процес стабілізації мікросферичних цеолітвмісних каталізаторів крекінгу шляхом їх термопарообробки при 800 °С протягом 2 год. Методом термопрограмованої десорбції аміаку, а також імпульсним методом крекінгу кумолу вивчено кислотність, активність та селективність зразків різної термо- та термопарообробки. Термообробка каталізаторів при 800 °С в атмосфері неосушеного повітря призводить до дегідроксилювання поверхні за рахунок найсильніших кислотних центрів Бренстеда, тоді як термопарообробка при цій же температурі, хоч і викликає значні структурні руйнування цеолітної фази, не спричиняється до суттєвої зміни характеру кислотного спектру, що дуже чітко проявляється у селективності зразків.

Кислотні каталізатори, одержані *in situ* у вигляді як мікросфери, так і крупніших гранул, залежно від хімічного складу мають свої особливості, демонструючи в модельній реакції крекінгу кумолу різні активність, селективність, а також розбаланс між поданим кумолом та одержаними продуктами [1, 2].

Каталізатор крекінгу працює у дуже жорстких умовах, особливо в регенераторі, де температура сягає 700–750 °С при значному парціальному тиску водяної пари [3–7], а тому справжньою активністю каталізатора є так звана стабілізована, або рівноважна, активність, набагато нижча за його початкову.

Метою даної роботи є вивчення кислотності, активності та селективності на термо- та термопарооброблених мікросферичних цеолітвмісних каталізаторах в модельній реакції крекінгу кумолу. Завдання цього дослідження полягає у такому: синтез зразків *in situ* на основі каоліну Просянівського родовища [8]; моделювання в лабораторних умовах процесу стабілізації каталізатора [9]; та дослідження одержаних зразків методом термопрограмованої десорбції аміаку та імпульсним методом крекінгу кумолу [9].

Для порівняння вивчали як власні каталізатори, так і товарні зразки фірм "Грейс", "Енгельгард" та Уфимської каталізаторної фабрики.

З використанням установки, описаної раніше [9], здійснювали або термообробку (ТО) каталізатора, коли останній піддавали термічній дії в атмосфері звичайного неосушеного повітря (приблизно 5 % водяної пари), або термопарообробку (ТПО), коли термічну дію на зразок доповнювали дією чистої водяної пари. Було реалізовано три режими: ТО-550 – термообробка протягом 2 год в атмосферному повітрі при 550 °С; ТО-800 – така ж термообробка при 800 °С; ТПО-800 – термопарообробка протягом 2 год в атмосфері 100%-ї водяної пари при 800 °С.

Шляхом зіставлення показників крекінгу кумолу на

стабілізованому каталізаторі, відібраному з працюючої установки каталітичного крекінгу АТ "Укртатнафта", та на цьому ж каталізаторі, термопаростабілізованому при 800 °С протягом 2 год в лабораторних умовах, встановлено, що режим ТПО-800 моделює процес стабілізації у промисловій крекінг-установці, тобто свіжий промисловий каталізатор, стабілізований в режимі ТПО-800, за своєю активністю та розподілом продуктів реакції стає аналогічним каталізаторові, стабілізованому на установці каталітичного крекінгу в процесі тривалої циркуляції в системі реактор–регенератор.

Після стабілізації як наші зразки, так і каталізатори порівняння різко втрачають кислотність (рис. 1). Їх початкова активність також різко падає (рис. 2, а, б): для того щоб вийти на активність, співмірну активності свіжих зразків, доводиться підвищувати температуру крекінгу з 320 до 400 °С.

Селективність зразків оцінювали за величиною молярного співвідношення пропілен:бензол у продуктах крекінгу, вважаючи їх еквімолярні кількості за найвищу селективність. Однак такий розподіл продуктів крекінгу є швидше винятком, ніж правилом.

Своєрідним виявився, наприклад, розподіл продуктів крекінгу залежно від умов стабілізації зразка 0,95HNaY (таблиця). Свіжий зразок, що вміщує 39 % цеолітної фази, показує співвідношення пропілену та бензолу на рівні одиниці, яке не змінюється при реалізації режиму ТО-550. Зате перехід до режиму ТО-800 викликає аномальне, надстехіометричне збільшення вмісту пропілену в продуктах реакції, дуже подібне до того, що спостерігалось на свіжому зразку CaNaY [2]. Навпаки, режим ТПО-800 дає співвідношення пропілену та бензолу, також близьке до одиниці. Причиною порушення стехіометрії є хемосорбція кумолу та продуктів його перетворення на кислотних центрах Льюїса [2] – трьохкоординованих атомах алюмінію та обмінних катіонах [10–12] – і полімеризація пропілену на

кислотних центрах Бренстеда, що має наслідком складний баланс між цими двома основними групами процесів і, залежно від хімічного складу зразка та хімії його поверхні, вливається в ту чи іншу сумарну картину.

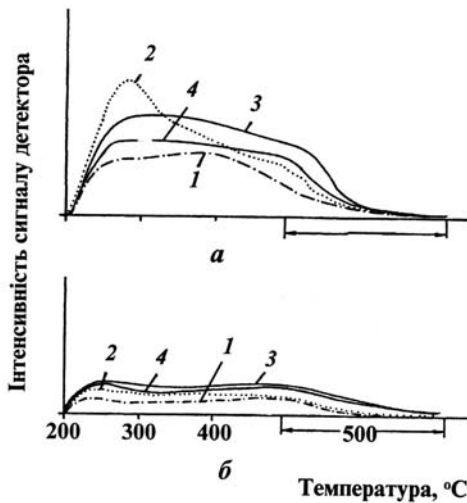


Рис. 1. Кислотність свіжих (а) та стабілізованих у режимі ТПО-800 (б) зразків за термопрограмованою десорбцією аміаку: 1 – каталізатор фірми Енгельгард, 2 – уфимський каталізатор, 3 – 0,96H₀,02LaNaY, 4 – 0,95HNaY

Молярне співвідношення пропілену та бензолу в продуктах крекінгу кумолу на зразку 0,95HNaY залежно від умов термо- та термопарообробки та кількості імпульсів кумолу

Умова	Номер імпульсу				
	2	4	6	8	10
Без ТО та ТПО	1,01	1,15	1,07	0,92	1,07
ТО-550	1,03	0,95	0,93	1,08	1,06
ТО-800	1,63	1,21	1,24	1,35	1,39
ТПО-800	1,09	1,09	1,01	0,95	1,04

Зокрема, різке зменшення кислотності зразків у процесі стабілізації може бути викликано як руйнуванням цеолітної структури, так і дегідроксилуванням поверхні зразків. У режимі ТО-800, очевидно, переважає дегідроксилування [13]: передусім втрачаються, центри полімеризації пропілену – найсильніші кислотні центри, тобто гідроксильні групи з найрухливішими протонами. Найбільш наочно це проявляється на прикладі зразка фірми "Грейс", що у свіжому вигляді має явно переважаючу сильну кислотність (рис. 3), яка практично повністю втрачається після режиму ТО-800. Крекінг кумолу забезпечується і слабшими кислотними центрами, співмірними, можливо, за силою з центрами зразка CaNaY [2]. У режимі ТПО-800 100%-на водяна пара, призводячи до значного руйнування цеолітної структури з великою втратою загальної кислотності, водночас є достатньо ефективним чинни-

ком, протидіючим аномальній втраті сильних кислотних центрів. Тому співвідношення між сильними та слабкими кислотними центрами у спектрі кислотності в цілому особливих змін не зазнає (рис. 1), і, як результат, розподіл продуктів реакції залишається близьким до стехіометрії, тобто до їх розподілу на свіжому зразку.

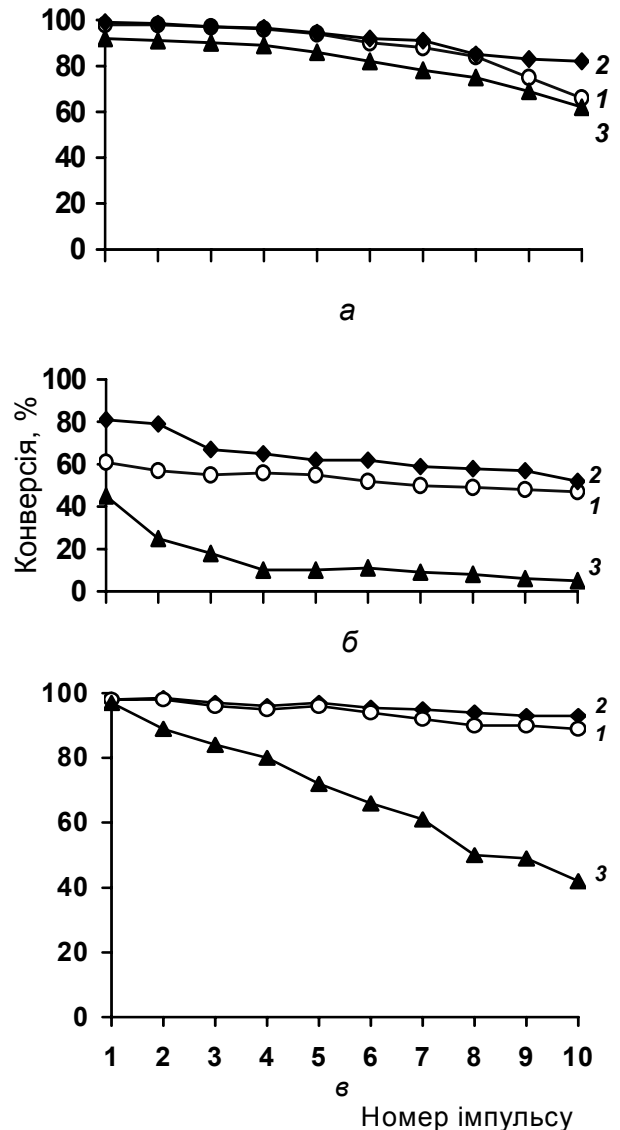


Рис. 2. Залежність конверсії кумолу від числа імпульсів для свіжих (а) зразків (температура випробування 320 °С), ТПО-зразків (б) і ТО-зразків (в) (температура випробування 400 °С): 1 – каталізатор фірми "Енгельгард", 2 – 0,95HNaY, 3 – каталізатор Уфимської каталізаторної фабрики

Після стабілізації, як вже зазначалося, виникає необхідність підвищення температури крекінгу з 320 до 400 °С для одержання активності, співмірної з активністю свіжих зразків для каталізаторів фірми "Енгельгард" та нашого. Уфимський же зразок втрачає активність настільки різко, що й цієї температури для нього недостатньо (рис. 2, а, в). Найбільших спустошень він

зазнає після режиму ТПО-800 (рис. 2, а, б), тобто його термопарова стабільність є значно нижчою.

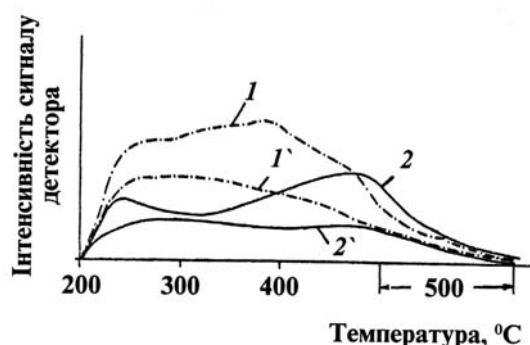


Рис. 3. Зміна кислотного спектра каталізаторів у результаті реалізації режиму ТО-800: 1 – свіжий каталізатор фірми "Енгельгард", 2 – свіжий каталізатор фірми "Грейс", 1' – каталізатор фірми Енгельгард після ТО-800, 2' – каталізатор фірми "Грейс" після режиму ТО-800

Таким чином, термо- та термопарообробка мікросферичних каталізаторів крекінгу призводить до різних ступенів руйнування цеолітної фази та принципово різних змін у спектрі кислотності каталізаторів, що має своїм наслідком не лише значне падіння активності зразків, але й дуже суттєві зміни їх селективності.

Література

1. Ліхнівський Р.В., Яковенко А.В., Патриляк Л.К. та ін., *Катализ та нафтохімія*, 2001, (7), 1–4.
2. Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Ліхнівський Р.В., Патриляк К.І., *Там же*, 5–8.
3. Rowlands G., Konuk A., Kleinschrodt F., *Akzo Catalysts Symposium. Fluid Catalytic Cracking*, B. van Keulen (Ed.), Amersfort, Netherlands, Akzo Chem. Div., 1991, 139.
4. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., *Катализаторы процессов углубленной переработки нефти*, Москва, Химия, 1992.
5. *Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах*, Под ред. С.Н. Хаджиева, Москва, Химия, 1982.
6. Roelofsen J.W., *Akzo Catalysts Symposium. Fluid Catalytic Cracking*, B. van Keulen (Ed.), Amersfort, Netherlands, Akzo Chem. Div., 1991, 235.
7. Войцеховский Б.В., Корма А., *Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика*, Москва, Химия, 1990.
8. Патриляк К.И., Назарок В.И., Патриляк Л.К. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (5), 798.
9. Patrylak L., *Adsorp. Sci. Technol.*, 2000, **18** (5), 399.
10. Патриляк Л., Тарануха О., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 235.
11. Patrylak L.K., *Adsorp. Sci. Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
12. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., *Доп. НАН України*, 1999, (6), 163.
13. Якобс П.А., *Карбонийионная активность цеолитов*, Москва, Химия, 1983

Надійшла до редакції 19 лютого 2001 р.

Распределение продуктов крекинга кумола на термо- и термопарообработанных цеолитсодержащих катализаторах

Л.К. Патриляк, О.М. Тарануха, И.А. Манза, Р.В. Лихневский, К.И. Патриляк

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

В лабораторных условиях смоделирован процесс стабилизации микросферических цеолитсодержащих катализаторов крекинга путем их термопарообработки при 800 °C в течение 2 ч. Методом термопрограммированной десорбции аммиака, а также импульсным методом крекинга кумола изучены кислотность, активность и селективность образцов различной термо- и термопарообработки. Термопарообработка катализаторов при 800 °C в атмосфере неосушенного воздуха приводит к дегидроксилированию поверхности за счет самых сильных кислотных центров Бренстеда, тогда как термопарообработка при этой же температуре, хотя и вызывает значительные структурные разрушения цеолитной фазы, не вызывает существенного изменения характера кислотного спектра, что весьма четко проявляется в селективности образцов.

Cumene Cracking Product Distribution over the Thermotreated and Steamed Zeolite-Containing Catalysts

L.K. Patrylak, O.M. Taranookha, I.A. Manza, R.V. Likhnyovskyi, K.I. Patrylak

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine; 1, Murmanskaya Str., 02094 Kyiv, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52.

Under the laboratory conditions the stabilization process of microspherical zeolite-containing cracking catalysts has been modelled by means of their steaming at 800 °C for 2 h. By the method of ammonia thermodesorption as well as by pulse cumene cracking method acidity, activity and selectivity of the samples of different thermotreating and steaming have been studied. Thermotreating of samples at 800 °C in a dried air leads to the surface dehydroxylation at the expense of the strongest Brønsted acid sites, whereas the steaming at the same temperature, despite the considerable destruction of zeolite phase, does not give rise to the substantial change of acid spectrum character, what is clearly reflected by the selectivity of the samples.

НАЙСУЧАСНІШІ СЕРТИФІКАЦІЙНІ ПОСЛУГИ – ГАРАНТ УСПІШНОГО БІЗНЕСУ!

**Орган з сертифікації “СЕПРОНАФТОТЕРМ” ІБОНХ НАН України
Атестат акредитації в Системі УкрСЕПРО № UA4.001.109 від 02.08.99 р.**

“СЕПРОНАФТОТЕРМ” працює на ринку сертифікаційних послуг протягом 5 років. Орган проводить сертифікацію:

- ◆ нафтопродуктів (моторних олів, автомобільних бензинів, дизельного палива, пластичних мастил, бітумів);
- ◆ хімічної продукції технічного призначення (автохімії);
- ◆ лакофарбових матеріалів і розчинників до них;
- ◆ миючих засобів (рідких, порошкоподібних, піномуючих і т. д.);
- ◆ шампунів, мил, відбілювачів;
- ◆ засобів для укладання волосся, барвників;
- ◆ парфюмерно-косметичної продукції і т. д.

“СЕПРОНАФТОТЕРМ” у своєму розпорядженні має власні лабораторії на базі Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. В органі з сертифікації працюють провідні спеціалісти в галузі нафтопереробки та біоорганічної хімії. Все це дозволяє керівництву “СЕПРОНАФТОТЕРМ” проводити гнучку цінову політику під час роботи з замовниками. У разі заявки на сертифікацію широкого асортименту продукції ціни обговорюються додатково.

На сертифікацію можуть бути заявлені як окремі партії продукції, так і продукція, що випускається серійно. Оптимальна схема сертифікації вибирається, виходячи з інтересів замовника з урахуванням останніх змін в Системі УкрСЕПРО.

Орган з сертифікації “СЕПРОНАФТОТЕРМ” запрошує підприємства, організації, фірми, що займаються виробництвом та імпортом продукції, до взаємовигідного співробітництва.

Сучасне лабораторне устаткування, кваліфікований персонал, неупередженість у виконанні робіт і їх об'єктивність роблять “СЕПРОНАФТОТЕРМ” Вашим надійним партнером!

Телефон: 552 -70 -59

Про деякі особливості ІЧ-спектрів полікатион-декатіонованих форм фожазитів

П.І. Бартош, Л.К. Патриляк, І.А. Манза, К.І. Патриляк

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 537-25-52

Приготовано каталізатори HLaCaNaY на основі порошкоподібного NaY (зразок 1) та NaY, синтезованого *in situ* у гранулах попередньо сформованого каоліну (зразок 2). Зразок 1 піддавали термопаровій обробці. Кислотність каталізаторів вивчали методами термопрограмованої десорбції аміаку та ІЧ-спектроскопії. Виявлено значні відмінності між спектрами термопрограмованої десорбції аміаку зразка 1 залежно від умов термопарової обробки. Одночасно в ІЧ-спектрі поглинання з'явилась смуга при 3610 см^{-1} , яка характеризує кислотні гідроксильні групи, яку вважають властивою лише ІЧ-спектру каталізатора HLaCaNaX. Зразок 2 дає цю смугу поглинання без жодної термопарової обробки. Висловлено припущення, що наявність смуги при 3610 см^{-1} у ІЧ-спектрі HLaCaNaY свідчить про поєднання в межах одного зразка достоїнств каталізаторів на основі цеолітів X та Y.

Полікатион-декатіоновані форми фожазитів широко вивчаються, оскільки вони є носіями кислотних властивостей і каталізують реакції карбоній-іонного типу, в тому числі найважливіші з них – крекінг та алкілування. Одним з найбільш використовуваних методів дослідження кислотних властивостей цеолітів є інфрачервона спектроскопія: кислотні форми фожазитів інтенсивно поглинають в області валентних коливань гідроксильних груп ($3500\text{--}3800\text{ см}^{-1}$) та хемосорбованого піридину ($1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$). ІЧ-спектри полікатион-декатіонованих форм фожазитів HLaCaNaX та HLaCaNaY дають дві найінформативніші смуги поглинання при 3550 та 3650 см^{-1} . Разом з тим ІЧ-спектр HLaCaNaX має додаткову смугу при 3610 см^{-1} [1, 2]. На противагу добре відомій смузі при 3600 см^{-1} , яка характеризує гідроксильні групи лужної природи [3], смуга при 3610 см^{-1} представляє кислотні OH-групи, важливі з точки зору перебігу реакції алкілування ізобутану бутенами, яка лежить в основі виробництва високооктанового компонента бензину. Вважають [1, 2], що дана смуга властива лише ІЧ-спектрам полікатион-декатіонованих форм цеоліту типу X. Не виключено, що завдяки певній специфічній кислотності останні мають деякі переваги перед своїми аналогами типу Y, наприклад щодо продуктивності каталізатора та тривалості його роботи до регенерації. Однак з точки зору самої регенерації привабливішою є полікатион-декатіонована форма цеоліту типу Y як більш термовологостійка. А тому поєднання специфічної кислотності зразків HLaCaNaX з термовологостійкістю їх аналогів HLaCaNaY було б дуже привабливим.

Мета даної роботи – спроба змінити кислотний спектр полікатион-декатіонованої форми цеоліту Y шляхом термопарової обробки (ТПО) останньої у вигляді чистої цеолітної фази, а також шляхом синтезу цеолітної фази в суміші з матрицею *in situ* на основі

каолінових гранул [4] без ТПО як завершальної операції.

Вихідним матеріалом для синтезу чистого HLaCaNaY слугували цеоліт NaY (Si/Al = 2,35) АТ "Сорбент" (Нижній Новгород, Росія) та звичайний набір реагентів [5]. Для іонного обміну використовували порошкоподібний вихідний зразок, який при $85\text{ }^\circ\text{C}$ та постійному перемішуванні 4 рази піддавали півторагодинній обробці нітратом кальцію, двічі – нітратом лантану і 1 раз – нітратом амонію, внаслідок чого виходили на зразок 1 оптимального з точки зору алкілування катіонного складу [5, 6]. Зразок таблетували пресуванням при 15 МПа , дробили та відсівали фракцію $1\text{--}2\text{ мм}$, яку піддавали ТПО в діапазоні $200\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ за описаною методикою [7]. Зразок 2, синтезований *in situ* на основі гранульованого каоліну [4], вміщував 75% цеоліту Y в суміші з каоліновою матрицею. Обмін вихідного натрію на кальцій, лантан та амоній здійснювали так, як і для порошкоподібного NaY, але зі збільшенням часу процедури кожного обміну до 3 год. Зразок 2 за катіонним складом з точністю до $2\text{--}3\%$ від обмінної ємності був аналогічний зразкові на основі порошкоподібного NaY. Зразок 2 термопарообробці не піддавали. Кислотність каталізаторів вивчали методом термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку у варіанті, описаному в роботі [8]. ІЧ-спектри зразків знімали за методикою [9].

Характер спектрів ТПД аміаку синтезованих каталізаторів (рис. 1) залежить як від природи зразка, так і від умов його активації. Свіжий HLaCaNaY, будучи активованим до $380\text{ }^\circ\text{C}$ перед подачею на нього аміаку, характеризується трикомпонентним спектром кислотності (рис.1, 1) з максимумами при 297 ; 378 і $478\text{ }^\circ\text{C}$. Починаючи з $500\text{ }^\circ\text{C}$, ТПО свіжого зразка 1 протягом 2 год діє на нього надзвичайно руйнівню, внаслідок чого у кілька разів зменшується площа ТПД-спектра.

Навіть термопрограмована активація зразка до 500 °С в потоці сухого гелію дає дуже видозмінений спектр (рис.1, 2) зі значним зниженням інтенсивності смуг, особливо високотемпературної, при помітному зміщенні максимумів перших двох. Зовсім відмінні спектри ТПД одержано після ТПО зразка 1 протягом 2 год при 250 °С з наступною термопрограмованою активацією до 380 °С (рис.1, 3) та після ТПО протягом 3 год при 200 °С у такому ж режимі термоактивації (рис.1, 4). На кривих 3 і 4 не спостерігається середньотемпературного максимуму, але якщо ТПД-спектр 3 сильно "перекошений" у високотемпературну область, то спектр 4 демонструє дві смуги при 300 і 478 °С з деяким переважанням інтенсивності першої. Цими ж смугами характеризується ТПД-спектр зразка 2 (рис.1, 5), знятий після термоактивації до 380 °С. Однак для нього ширина другої смуги є дещо більшою, а за висотою вона дещо переважає смугу при 300 °С.

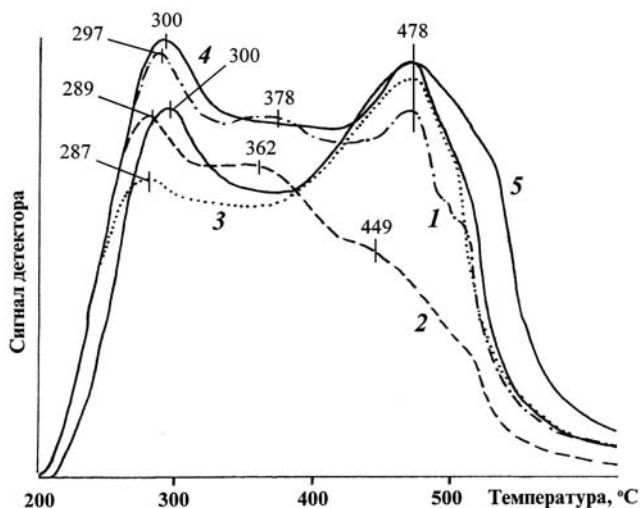


Рис.1. Спектри ТПД аміаку: 1 – зразок 1 (термоактивація – 380 °С), 2 – зразок 1 (термоактивація – 500 °С), 3 – зразок 1 (ТПО, 2 год, 250 °С; термоактивація – 380 °С), 4 – зразок 1 (ТПО, 3 год, 200 °С; термоактивація – 380 °С), 5 – зразок 2 (термоактивація – 380 °С)

В області 3400–3800 cm^{-1} свіжий зразок 1 характеризується типовим спектром поглинання (рис. 2, а). Від одержуваних раніше спектрів аналогічних зразків [2, 10] він помітно відрізняється лише шириною відповідних смуг поглинання: розширеною смугою при 3550 cm^{-1} та звуженою смугою при 3650 cm^{-1} , що, очевидно, слід віднести на рахунок проведення іонного обміну не при кімнатній температурі [2, 10], а при 85 °С. Відчутно змінюється спектр після ТПО зразка при 250 °С протягом 2 год (рис. 2, б): інтенсивність цих основних смуг в результаті ТПО суттєво падає, зате явно проявляється смуга поглинання при 3610 cm^{-1} . Намітилась ця смуга також у спектрі зразка 2 (рис. 2, в), який не піддавали, як уже говорилося, жодній ТПО.

Загалом інтенсивність смуги при 3610 cm^{-1} для обох зразків є значно нижчою за таку для HLaCaNaX [1, 2]. Після хемосорбції піридину смуга при 3610 cm^{-1} зникає (рис. 2, г), як і смуга при 3650 cm^{-1} , тобто вони обидві характеризують кислотні гідроксили у великих порожнинах цеолітів. Можна припустити, що смугою поглинання при 3610 cm^{-1} характеризуються гідроксили підвищеної кислотності, оскільки ТПО, що має своїм результатом передусім dealюмінівання [11], сприяє видаленню слабких кислотних центрів [12] і звуженню кислотного спектра зразка.

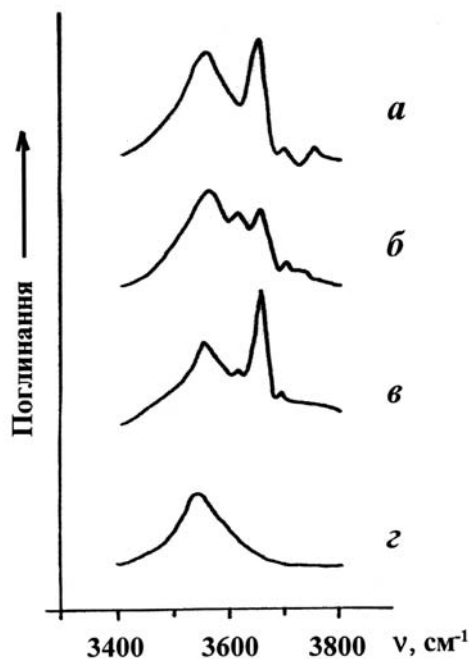


Рис. 2. ІЧ-спектри спектри поглинання в області валентних коливань ОН-груп: а – зразок 1, б – зразок 1 (ТПО, 2 год, 250 °С), в – зразок 2, г – зразок 2 після хемосорбції піридину

Таким чином, одержано зразки HLaCaNaY двома принципово різними способами, ІЧ-спектри яких характеризуються наявністю смуги поглинання при 3610 cm^{-1} , яка до цих пір вважалась характерною прикметою спектрів поглинання полікатион-декатіонованих форм цеоліту типу X [1, 2]. Одержаний результат відкриває перспективу суміщення достоїнств полікатион-декатіонованих форм обох типів цеолітів в межах одного катализатора.

Література

1. Тельбиз Г.М., Галич П.Н., Гутьєря В.С., Докл. АН СССР, 1982, **262** (1), 256.
2. Тельбиз Г.М., Дис. канд. хим. наук, Отделение нефтехимии Института физико-органической химии и углехимии АН УССР, Киев, 1984.

3. Corma A., Nieman J., *Akzo Catalytic Symposium 1991. Fluid Catalytic Cracking*, ed. by B. van Keulen, Amersfoort, The Netherlands, Akzo Chem. Div., 1991, 217.

4. Патриляк К., Яковенко А., Патриляк Л. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5/6), 16.

5. Патриляк К.И., Цуприк И.Н., Галич П.Н. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1983, (25), 51.

6. Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Манза И.А., Патриляк К.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (4), 247.

7. Patrylak L., *Adsorp. Sci. Technol.*, 1999, **17** (2), 115.

8. Patrylak L., *Adsorp. Sci. Technol.*, 2000, **18** (5), 399.

9. Патриляк Л.К., Бартош П.И., Кукушкіна А.В., *Доп. НАН України*, 1999, (7), 145.

10. Патриляк К.И., Бортышевский В.А., Цуприк И.Н. и др., *Докл. АН СССР*, 1985, **283** (2), 384.

11. Jacobs P.A. *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Amsterdam, Oxford, New York, Elsevier, 1977.

12. McDaniel C.V., Maher P.K., *Zeolite Stability and Ultrastable Zeolites, in Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. by J.A. Rabo, Washington, Amer. Chem. Soc., 1976, 285.

Надійшла до редакції 31 січня 2001 р.

О некоторых особенностях ИК-спектров поликатион-декатонированных форм фожазитов

П.И. Бартош, Л.К. Патриляк, И.А. Манза, К.И. Патриляк

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

Приготовлены катализаторы HLaCaNaY на основе порошкообразного NaY (образец 1) и NaY, синтезированного *in situ* в гранулах предварительно сформированного каолина (образец 2). Образец 1 подвергали термopарообработке. Кислотность катализаторов изучали методами термopрограммированной десорбции аммиака и ИК-спектроскопии. Обнаружены значительные различия между спектрами термopрограммированной десорбции аммиака образца 1 в зависимости от условий термopаровой обработки. Одновременно в ИК-спектре появилась полоса поглощения при 3610 см^{-1} , характеризующая кислотные гидроксилы и считающаяся свойственной лишь для ИК-спектра катализатора HLaCaNaX. Образец 2 дает эту полосу поглощения без термopарообработки. Высказано предположение, что наличие полосы при 3610 см^{-1} в ИК-спектре HLaCaNaY свидетельствует о сочетании в пределах одного образца достоинств катализаторов на основе цеолитов X и Y.

Some Peculiarities of IR Absorption Characteristics of Polication-Decationized Faujasite

P.I. Bartosh, L.K. Patrylak, I.A. Manza, K.I. Patrylak

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

HLaCaNaY catalysts on the basis of powdery NaY (sample 1) and NaY, synthesized *in situ* in the granules of previously moulded kaolin (sample 2), have been prepared. Sample 1 has been subjected to the steaming. Acidity of the catalysts has been studied by ammonia TPD and IR methods. Valuable differences between ammonia TPD spectra of sample 1 depending on the steaming conditions have been revealed. Simultaneously in the IR spectrum appeared the absorption band at 3610 cm^{-1} , which characterizes the acid hydroxyls and is considered to be proper to IR spectrum of HLaCaNaX catalyst only. Sample 2 gives this absorption band without any steaming. A supposition has been expressed that the band at 3610 cm^{-1} in IR spectrum of HLaCaNaY evidences the combination of advantages of the catalysts on the basis of zeolites X and Y within the same sample.

Катализ обрыва цепей окисления органических соединений гигантским кластером палладия $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$

Г.А. Ковтун, Т.М. Каменева, М.Н. Варгафтик, И.И. Мусеев

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

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления органических соединений гигантским кластером палладия $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ (I). Эффективная константа обрыва цепей окисления бензилового спирта на (I) $k = (2,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$ л/(моль · с) (50 °С).

При исследовании цепного окисления индивидуальных органических соединений (первичных и вторичных спиртов, алифатических аминов, стирола, бензальдегида, N,N'-диалкилацетамидов, эстеров пентаэритрита и монокарбоновых кислот C₅–C₉) молекулярным кислородом нами впервые обнаружен каталитический обрыв цепей гигантским кластером палладия $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ (I) (синтез, строение (I) (рисунок) изложены в работе [1]), ведущий к длительному торможению окисления (50–80 °С) без видимых изменений реакционной смеси (I), где *Phen* – 1,10-фенатролин; *OAc* – ацетат-ион. Так, в присутствии (I) брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления бензилового спирта $f = \tau W_i / [(I)_0] > 30$ (50 °С); τ – период индукции, $W_i = (1,5–3,0) \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) – скорость инициирования цепей азобисизобутиронитрилом.

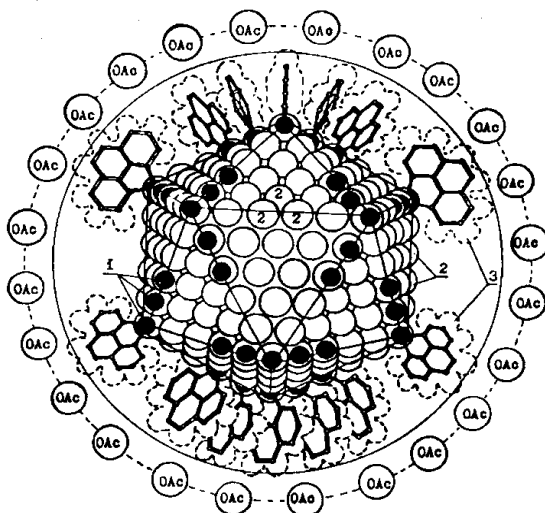


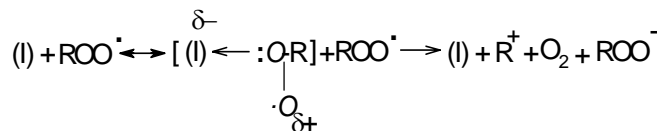
Рис. Схема гигантского кластера палладия формулы (I): 1 – атомы Pd, координированные с лигандами *Phen*, 2 – атомы Pd, доступные для координации с анионами *OAc* или с молекулами субстрата, 3 – ван-дер-ваальсовы границы координированных молекул *Phen*.

Скорость инициированного окисления, измеренная по поглощению O₂ при $P_{O_2} \geq 0,02$ МПа (методика [2]), подчиняется уравнению

$$W = \text{const} [O_2]^0 W_i / [(I)_0],$$

согласуясь с общей кинетической моделью координации пероксильных радикалов ROO· при металлокомплексе [2]. Ингибирование окисления бензилового спирта вызывают также дисперсные частицы Pd и, что интересно, частицы Mo, V, Nb, Ni, Zn (размер частиц $\approx 300 \text{ \AA}$). Частицы дисперсных металлов размером $\leq 300 \text{ \AA}$ принято называть безлигандными кластерами металлов. В отличие от кластера (I) и дисперсных частиц Pd(0), свободные лиганды (*Phen*, *AcOH*), а также карбоксилат $Pd(OAc)_2$ не ингибируют окисления исследуемых органических соединений.

Полученные результаты согласуются со способностью кластера (I) повышать электрофильность носителя цепей – пероксильного радикала – за счет координации, что облегчает последующую стадию его восстановления при взаимодействии с другим пероксильным радикалом:



В этих превращениях происходит диспропорционирование радикалов ROO· в координационной сфере палладийсодержащего соединения – гигантского кластера (I). Исходя из зависимости скорости ингибированного окисления бензилового спирта от начальной концентрации кластера (I) по методике [3] оценена эффективная константа обрыва цепей $k = (2,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$ л/(моль·с) (50 °С). Для известного промышленного акцептора пероксильных радикалов 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-метилфенола измеренная в аналогичных условиях величина $k = (1,3 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/(моль · с).

Полученные результаты свидетельствуют о существовании новой области использования металлокластеров, бурно развиваемого направления современной химии, молекулярной биологии и биохимии – в качестве ингибиторов окисления каталитического действия в актах обрыва цепей [3].

Литература

1. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., *Успехи химии*, 1990, **59** (12), 1931.
2. Ковтун Г.А., Беренблум А.С., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР., Сер. хим.*, 1981 (7), 1495.
3. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

Поступила в редакцию 26 февраля 2001 г.

Катализ обрыва ланцюгів окиснення органічних сполук гігантським кластером паладію $Pd_{561} Phen_{60} (OAc)_{180}$

Г.О. Ковтун, Т.М. Каменева, М.Н. Варгафтик, І.І. Моїсєєв

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

Виявлено катализ обрыва ланцюгів окиснення органічних сполук гігантським кластером паладію $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ (I). Ефективна константа обрыва ланцюгів окиснення бензильового спирту на (I) $k = (2,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$ л/(моль · с) (50 °С).

Catalysis of oxidation chains breaking of organic compounds by giant palladium cluster $Pd_{561} Phen_{60} (OAc)_{180}$

G.O. Kovtun, T.M. Kameneva, M.N. Vargafik, I.I. Moiseev

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

The catalysis of oxidation chains breaking of organic compounds by giant palladium cluster $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ (I) has been revealed. An effective constant of chains breaking of benzalcohol acidification on (I) $k = (2,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$ l/(mol s) (50 °С).

Катализ обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов

Г.А. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова, Н.И. Плотникова

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

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов ($M = \text{Co, Fe, Cu, Pd, Sn}$) с составом остова металла $M_3 \div M_9, \text{Pd}_{561}$. Измерены стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексиламина $f \gg 1$ (75 °C).

Активно проводится синтез и исследуются каталитические свойства химических веществ, молекулы которых содержат остов, состоящий из атомов металлов, соединенных прямыми связями металл–металл [1–3]. Соединения этого класса названы кластерными (от англ. cluster – гроздь, рой, скопление) [4]. Кластерный катализ сегодня стал одним из ведущих направлений в катализе химических реакций [1–3].

В статье [5] описан, по-видимому, первый пример катализа обрыва цепей окисления органических соединений гигантским кластером палладия $\text{Pd}_{561} \text{Phen}_{60} (\text{OAc})_{180}$ (*Phen* – 1,10-фенатролин, *OAc* – ацетат анион).

В данной работе при исследовании инициированного окисления индивидуальных органических соединений молекулярным кислородом (40–90 °C): алифатических аминов (циклогексил-, ди-*n*-бутил-, бензиламин), спиртов (циклогексиловый, *n*-октиловый, бензиловый), сульфоксидов (диметил-, диэтилсульфоксид), винильных мономеров (стирол) – обнаружен каталитический обрыв цепей кластерами переходных металлов M_n , ведущий к длительному торможению окисления, где M_n находится в диспергированном или растворенном состоянии.

В качестве объектов исследования использованы кластеры M_n (таблица), имеющие различный состав металлоостова, $M_n = M_3 \div M_9$ (малые кластеры металлов [1]), и Pd_{561} (гигантские кластеры палладия [2]). Отметим, что термин “гигантский кластер” предложен и стал общепринятым [1, 2], когда соревнование за наращивание величины металлоостова кластера M_n приблизилось к разумной границе возможностей метода рентгеноструктурного анализа.

Лиганды в исследуемых кластерах имеют реберную (μ), граневую (μ_3) и внутривершинную (μ_m^{BH}) координации (m – число вершин, с которыми связан внутренний атом) [1]. Элементный анализ (M, C, H, N, S) металлокластеров, синтезированных по известным методикам (таблица), соответствовал приведенным в таблице формулам.

Исследуемые кластеры металлов в концентрациях 10^{-3} – 10^{-6} моль/л ингибируют инициированное окисле-

ние органических соединений (вольнометрический метод поглощения кислорода окисляемым субстратом [15]). Скорость окисления (W) не зависит от парциального давления кислорода в интервале 0,02–0,1 МПа, т. е. обрыв цепей происходит по реакции M_n с пероксильными радикалами ROO^\cdot [15].

Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексиламина f при 75 °C и $W_i = 7,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

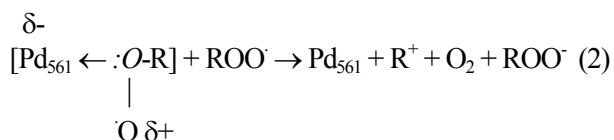
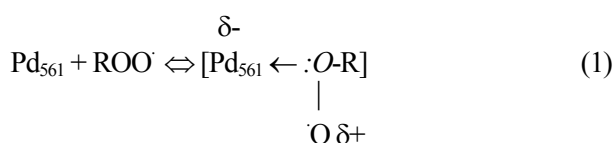
Состав металлоостова M_n	Формула кластера	f	Ссылка на методику синтеза и строения кластера
Fe_3	$\text{Fe}_3(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_2(\text{CO})_8$	65 ± 8	[6]
Fe_3	$\text{Fe}_3(\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{OH})_2(\text{CO})_9$	> 15	[1]
Co_3	$\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCH}_3)(\text{CO})_9$	120 ± 9	[7]
Fe_4	$\text{Fe}_4(\text{CO})_4(\mu_4\text{-NC}_2\text{H}_5)(\mu_4\text{-ONC}_2\text{H}_5)$	> 100	[8]
Fe_4	$[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_4]^{2-}$	> 20	[1]
Cu_4	$\text{Cu}_4[\mu_3\text{-S}(\text{S})\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_2]_4$	380 ± 10	[9]
Co_4	$\text{Co}_4(\text{acac})_4(\text{CH}_3\text{OH})_4[\mu\text{-}(\text{OCH}_3)_4]$	≈ 300	[1,10]
Fe_5	$[\text{Fe}_5(\mu_8^{\text{BH}}\text{-C})(\text{CO})_{15}]^{2-}$	85 ± 7	[11]
Fe_5Co	$[\text{Fe}_5\text{Co}(\mu^{\text{BH}}\text{-C})(\text{CO})_{16}]^{-1}$	> 10	[1]
Co_6	$\text{Co}_6(\mu^{\text{BH}}\text{-C})(\text{CO})_{12}(\text{S}_2)$	> 40	[12]
Co_6	$[\text{Co}_6(\mu^{\text{BH}}\text{-N})(\text{CO})_{15}]^{-}$	> 100	[13]
Co_8	$[\text{Co}_8(\mu^{\text{BH}}\text{-C})(\text{CO})_{18}]^{-}$	> 100	[14]
Sn_9	$\text{JSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_7(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}$	51 ± 8	[1]
Pd_{561}	$\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{O}_2)_{60}(\text{PF}_6)_{60}$	> 40	[2]
Pd_{561}	$\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$	> 30	[2]

В отдельных опытах показано, что органические лиганды в M_n (*Phen*, *AcOH*, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NOH}$) при концентрациях $< 10^{-2}$ моль/л не влияют на скорость инициированного окисления алифатических аминов и спиртов. Период торможения окисления кластерами M_n во много раз превышает время однократного (стехиометрического) обрыва цепей (теоретический

период индукции $\tau = n [M_n]_0 / W_i$, где W_i – скорость инициирования цепей окисления азобисизобутиронитрилом). Так, при начальной концентрации кластера $Cu_4[\mu_3-S(S)P(OC_3H_7-изо)_2]$, равной $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, когда окисление ди-*n*-бутиламина заторможено в 10 раз, теоретический период индукции $\tau = 3$ мин. Но и после 3 ч проведения опыта скорость окисления W не изменяется, т. е. на одной молекуле исследуемого кластера обрывается более 60 цепей. Величины брутто-стехиометрических коэффициентов f , оцененные по этой методике, обобщены в таблице на примере окисляемого циклогексиламина при 75 °С. Из анализа этих данных следует, что параметр $f \gg n$. Подчеркнем, что для гигантских кластеров Pd_{561} число атомов Pd, доступных на поверхности кластера для координации реагентов, ≈ 20 [2].

На основании показателей таблицы выявить характерные “кластерные особенности” в изменении брутто-параметров f , по сравнению с таковыми для ранее изученных многочисленных моноядерных комплексов металлов [15], нам не удалось – исследуемые кластеры M_n являются характерными катализаторами обрыва цепей окисления, обеспечивая достаточно высокие значения параметров f . Возможные особенности катализа обрыва цепей, по-видимому, кроются в детальном механизмах катализа кластерами M_n , которые предстоит еще исследовать.

На наличие таких особенностей указывают уже первые результаты исследования механизма катализа обрыва цепей окисления бензилового спирта в присутствии гигантского кластера $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ [5]. Полученные данные согласуются со способностью кластера Pd_{561} повышать электрофильность носителя цепей – пероксильного радикала – за счет координации, облегчающей последующую стадию восстановления, в результате реагирования с другим пероксильным радикалом:



Моноядерные хелатные комплексы металлов имеют иной механизм катализа обрыва цепей окисления спиртов: одноэлектронные превращения валентных форм центрального атома при их последовательном взаимодействии с пероксильными радикалами ($M^n \leftrightarrow M^{n+1}$) [15].

Таким образом, полученные результаты, а также результаты работы [5] свидетельствуют о возникновении нового направления в использовании металлокластеров – в качестве ингибиторов окисления каталитического действия в актах обрыва цепей.

Литература

1. Губин С.П., *Химия кластеров*, Москва, Наука, 1987.
2. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., *Успехи химии*, 1990, **59** (12), 1931.
3. Moiseev I.I., Stromnova T.A., Vargaftik M.N., *J. Molec. Catal.*, 1994, **86**, 71.
4. Cotton F.A., *Quart. Rev.*, 1966, **20**, 390.
5. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 16–17.
6. Hubel W., Braye E.N., *J. Inorg. And Nucl. Chem.*, 1959, **10**, 204.
7. Seyferth D., *Adv. Organometal. Chem.*, 1976, **14**, 97.
8. Gerasio G., Rosseti R., Stanghellini P.L., *J. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 387.
9. Lawton S.L., Rohrbaugh W.J., Kokotailo G., *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 612.
10. Bertrand J.A., Caine D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2298.
11. Jackson P.F., Johnson B.F.G., Lewis J. et al., *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 1980, 564.
12. Лопатин В.Е., Губин С.П., *Изв. СО АН СССР, Сер. химия*, 1982, **4** (9), 42.
13. Martinengo S., Ciani G., Sironi A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 7095.
14. Albano V.G., Chini P., Ciani G. Et. et al., *J. Chem. Dalton. Trans.*, 1978, 463.
15. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

Поступила в редакцию 3 марта 2001 г.

Катализ обриву ланцюгів окиснення органічних сполук кластерами металів

Г.О. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова, Н.І. Плотнікова

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

Виявлено катализ обриву ланцюгів окиснення органічних сполук кластерами металів ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Sn}$) зі складом остова металу $M_3 \div M_9, \text{Pd}_{561}$. Виміряно стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення циклогексиламіну $f \gg 1$ (75 °C).

Catalysis of chains breaking of organic compounds acidification by clusters of metals

G.O. Kovtun, G.F. Pustarnakova, N.I Plotnikova

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

The catalysis of chains breaking of organic compounds acidification by clusters of metals ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Pd}$) with structure of a stroma of metal $M_3 \div M_9, \text{Pd}_{561}$ has been revealed. Stoichiometric coefficients of chains breaking of cyclohexylamine acidification $f \gg 1$ (75 °C) have been determined.

ДО УВАГИ ВІТЧИЗНЯНИХ ВИРОБНИКІВ ТА ПОСТАЧАЛЬНИКІВ НАФТОПРОДУКТІВ!

ВАШІ ЗРАЗКИ – НАШЕ РІШЕННЯ!

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України у своєму складі має Випробувальну лабораторію нафтопродуктів, зареєстровану у реєстрі системи сертифікації УкрСЕПРО 20 травня 1999 року, № И А6. 001. Н. 108.

Лабораторія акредитована на право проведення випробувань, в тому числі з метою сертифікації нафтопродуктів:

- бензини автомобільні;
- палива дизельні та газотурбінні;
- мазути;
- оливи моторні (карбюраторні, дизельні та інші).

Телефон: 559-71-30

УДК 542.943.7:547.233:546.21

© 2001

Катализ обрыва цепей окисления алифатических аминов дендримерным комплексом кобальта

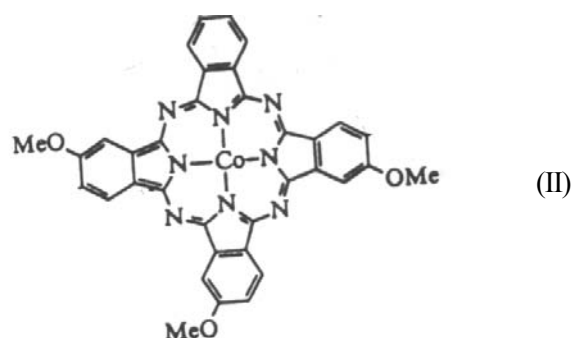
Г.А. Ковтун, В.В. Суховеев

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

Комплекс кобальта(2+) с фталоцианинсодержащим дендримером (I) и его низкомолекулярный аналог (II) катализируют обрыв цепей инициированного окисления алифатических аминов (циклогексил-, бензил-, ди-*n*-бутиламин) при 50–75 °С. Константы скорости взаимодействия α -аминопероксильных радикалов с (I) примерно в 100 раз ниже, чем с (II), что обусловлено стерическим эффектом дендримерного лиганда.

В последние годы активно развивается новая область химии – координационная химия дендримеров [1, 2]. Внешне напоминающие ветви экзотических деревьев или морские звезды они привлекают внимание исследователей как новые катализаторы химических реакций [2].

В ходе исследований гомогенного металлокомплексного катализа радикальных реакций [3, 4] нами получен, по-видимому, первый пример катализа обрыва цепей окисления алифатических аминов фталоцианинсодержащим дендримером кобальта:

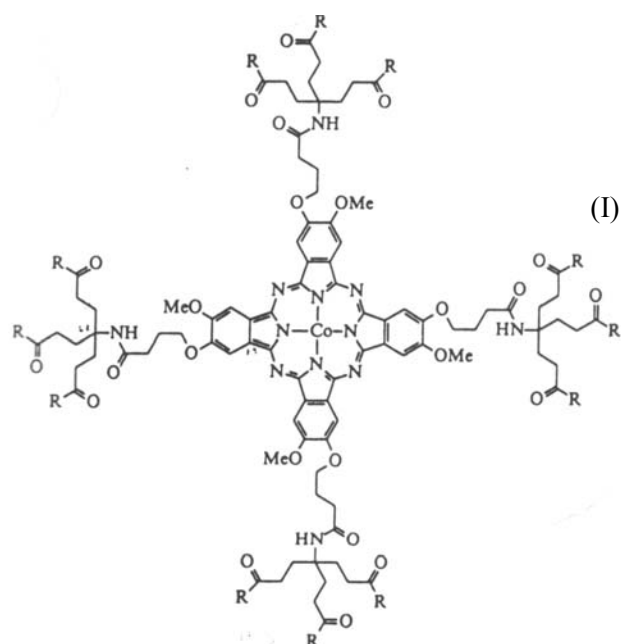


Экспериментальная часть

Комплексы (I) и (II) получены согласно [5]. Элементный анализ этих соединений (C, H, N, Co) соответствовал приведенным выше формулам. В качестве субстратов окисления при 50–75 °С использовали циклогексил-, бензил- и ди-*n*-бутиламин (RH). Носителями их цепей окисления являются α -аминопероксильные радикалы $>C(NH)OO\cdot$ [4]. Скорость инициированного окисления RH измеряли волюмометрическим методом по поглощению кислорода (методика [4]) и независимо по накоплению пероксидов (метод иодометрии [4]). В качестве инициатора цепей окисления использовали азобисизобутиронитрил [3].

Результаты исследований

Дендримерный комплекс и его низкомолекулярный аналог ингибируют окисление алифатических аминов (рисунок). Скорость окисления (W) не зависит от парциального давления кислорода в интервале 0,02–0,1 МПа, т. е. обрыв цепей происходит по реакции комплексов CoL α -аминопероксильными радикалами, а не с α -аминоалкильными. Характерно, что время тормозящего действия CoL в десятки раз превышает теоретическое одноэлектронное превращение центрального атома в реакции с пероксильными радикалами (период индукции $\tau = [CoL]_0/W_i$; W_i – скорость инициирования



и сравнены эти свойства с его мономолекулярным аналогом:

цепей окисления). Так, при начальной концентрации дендримера, равной $7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, когда инициированное окисление циклогексиламина заторможено в 8 раз (рисунок), теоретический период индукции $\tau = 1,5$ мин. Но и после проведения окисления в течение 150 мин, W существенно не изменялась, т.е. на одной молекуле дендримерного, а также и низкомолекулярного комплекса обрывается более 10^2 цепей. Следовательно, исследуемые металлокомплексы каталитически участвуют в обрыве цепей окисления алифатических аминов (брутто-стехиометрические коэффициенты $f \gg 1$). Отметим, что особенностей в изменении величин f для этих соединений обнаружить не удалось – оба металлокомплекса являются типичными катализаторами обрыва цепей окисления [3, 4], обеспечивающими высокие значения параметра f .

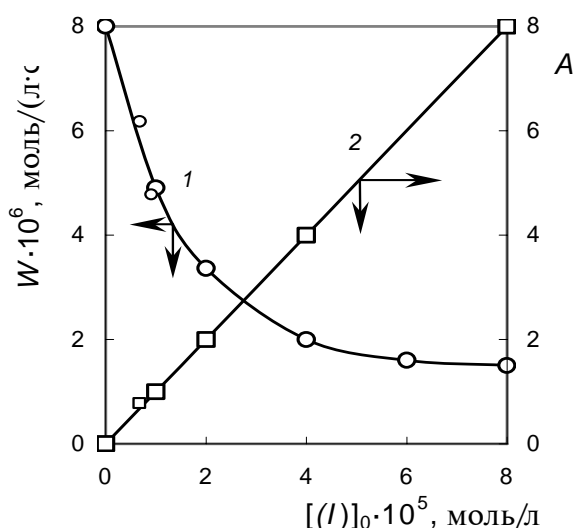
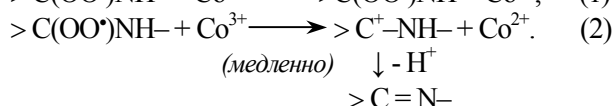
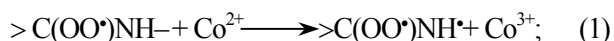


Рис. Зависимость скорости инициированного окисления циклогексиламина $W(I)$ и параметра A (2) от начальной концентрации дендримерного комплекса кобальта $[(I)_0]$ при 75°C и $W_1 = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

Механизм металлокомплексного катализа обрыва цепей окисления алифатических аминов известен [3, 4] и заключается в чередовании одноэлектронных реакций окисления-восстановления центрального атома M металлокомплекса α -аминопероксильными радикалами [4]:



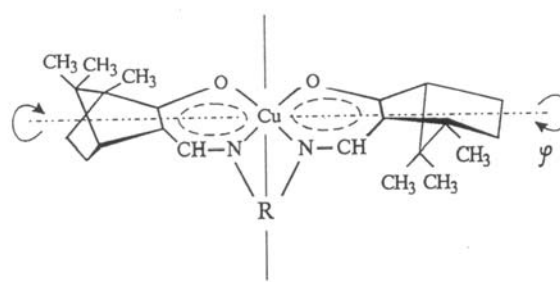
Анализ одноэлектронных реакций (1) и (2) вместе с известным механизмом неингибированного окисления алифатических аминов ведет к кинетическому уравнению [3]

$$A = W_0/W - W/W_0 = k [CoL]_0 / (W_1 k_6)^{1/2}, \quad (3)$$

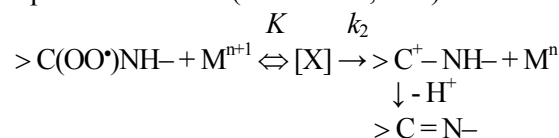
где k_6 – константа скорости обрыва цепей окисления в реакции диспропорционирования двух α -аминопероксильных радикалов [3, 4], $k \approx k_2$; $W = W_0$ при $[CoL]_0 = 0$.

Из зависимости параметра A от начальной концентрации комплекса при $W_1 = \text{const}$ (рисунок) определена величина k . В окисляющихся циклогексилаmine и бензилаmine $k = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^6$ (II) и $(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (I) при 75°C , $(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^6$ (II) и $(3,3 \pm 0,4) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (I) при 50°C соответственно, т.е. величина k для дендримерного комплекса (I) в приблизительно 100 раз ниже, чем для его низкомолекулярного аналога (II).

Причина наблюдаемых различий в величинах k заключается, по-видимому, в том, что высокомолекулярный дендримерный лиганд L в молекуле (I) создает сильные стерические препятствия взаимодействию α -аминопероксильного радикала с центральным атомом в молекуле (I) по сравнению с низкомолекулярным лигандом L в молекуле комплекса (II). В работе [6] показана роль стерического фактора в реакционной способности α -амино- и α -оксипероксильных радикалов с комплексами меди(2+), имеющими различные углы поворота металлоциклов $Cu[O, N]_2$ относительно друг друга вокруг центрального атома (φ) в зависимости от заместителя $R = (CH_2CH_2)_n$, где $n = 1-3$:



Для этих реагентов величина k уменьшается симбно увеличению угла φ с 0 до 80° . Результаты данной работы, а также статьи [6] согласуются с представлениями [3, 4] о координации пероксильного радикала центральным атомом ($M^{n+} = Co^{3+}, Cu^{2+}$):



В соответствии с этой схемой уменьшение $k \approx Kk_2$, обусловлено, по крайней мере, снижением константы комплексообразования K с увеличением стерических препятствий при координации пероксильного радикала центральным атомом M^{n+} .

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об экспериментальной возможности регулирования реакционной способности комплексов металлов при взаимодействии их с пероксильными радикалами за счет использования стерического эффекта дендримерных лигандов. Такой подход может быть плодотворным.

творным и при исследовании особенностей механизмов катализа иммобилизованных комплексов и кластеров металлов на поверхности полимерных носителей – активно развивающегося направления гетерогенного металлокомплексного и гетерогенного кластерного катализа химических реакций [7–9].

Литература

1. Cuadrado I., Morau M., Cosado C.M., Alonso B., Losanda J., *Coord. Chem. Rev.*, 1999, (195), 395.
2. Белецкая И.П., Чучурюкин А.П., *Успехи химии*, 2000, **69**, (8), 699.
3. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
4. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
5. Kimura M., Sugichara Y., Muto T., Honabusa K., Shirai H., Kobauschi N., *Chem. Eur. J.*, 1999, (5), 3495.
6. Ковтун Г.А., Беренблом А.С., Моисеев И.И., Панова Г.В., *Координационная химия*, 1983, **9**, (11), 1573.
7. Лисичкин Г.В., Юффа А.Я., *Гетерогенные металлокомплексные катализаторы*, Москва, Химия, 1981.
8. Хартгли Ф., *Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов*, Москва, Мир, 1989.
9. Губин С.П., *Химия кластеров*, Москва, Химия, 1987.

Поступила в редакцию 16 февраля 2001 г.

Катализ обриву ланцюгів окиснення аліфатичних амінів дендримерним комплексом кобальту

Г.О. Ковтун, В.В. Суховеєв

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

Комплекс кобальту (2+) з фталоціанінвмісним дендримером (I) та його низькомолекулярний аналог (II) каталізують обрив ланцюгів ініційованого окиснення аліфатичних амінів (циклогексил-, бензил-, ди-*n*-бутиламін) при 50–75 °С. Константи швидкості взаємодії α -амінопероксильних радикалів з (I) приблизно у 100 разів менші, ніж з (II), що зумовлено стеричним ефектом дендримерного ліганду.

Catalysis of oxidation chains breaking of aliphatic amines by dendrimer cobalt complex

G.O. Kovtun, V.V. Suchoveev

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

Dendrimer complexes of cobalt (2+) (I) and its low molecular weight analogue (II) catalyze oxidation breaking of chains of aliphatic amines (cyclohexyl-, benzyl, di-*n*-butylamin) at 50–75 °C. Constants of the reaction rate of α -aminoperoxy radicals with (I) are 100 times lower, than that with (II). This is caused by steric effect of dendrimer ligand.

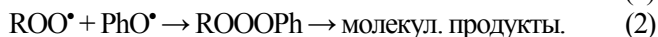
Катализ обрыва цепей окисления дигидробензолов 2,6-диметил-4-замещенными фенолами

Г.А. Ковтун, Г.Ф. Пустарникова

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

2,6-Диметил-4-*R*-фенолы ($R = \text{CH}_3, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{трет.-C}_4\text{H}_9, \text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$) катализируют обрыв цепей окисления дигидробензолов (циклогексадиена-1,3, дигидрофенантрена-9,10). Обоснован механизм катализа, измерены стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексадиена-1,3: $f = 3,0 (\text{CH}_3), 6,2 (n\text{-C}_3\text{H}_7), 9,5 (\text{изо-C}_3\text{H}_7), 21,0 (\text{трет.-C}_4\text{H}_9), 34,5 (\text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2)$ при 50 °С.

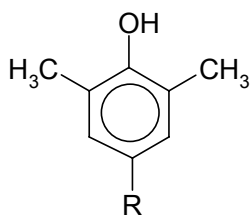
Фенолы (PhOH) широко используются в качестве стабилизаторов окисления нефтепродуктов и других органических материалов [1, 2]. В основе их антиокислительного действия лежат последовательные реакции обрыва цепей окисления [1]:



Согласно реакциям (1) и (2) стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления $f = 2$ [1, 2].

В работе [3] нами приведены первые примеры многократного (*каталитического*) обрыва цепей окисления органических соединений свободными и координированными ионами постпереходных металлов фенолами ($f \gg 2$).

С целью поиска условий реализации катализа обрыва цепей окисления органических соединений в данной работе впервые исследованы 2,6-диметил-4-замещенные фенолы общей формулы

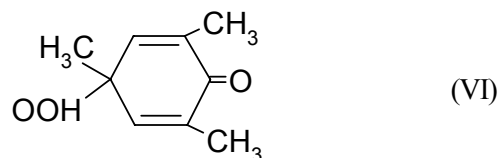


где $R = \text{CH}_3$ (I), $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (II), $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ (III), $\text{трет.-C}_4\text{H}_9$ (IV), $\text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$ (V).

Чистоту используемых соединений контролировали по данным температур плавления и тонкослойной хроматографии на силикагеле (элюэнт – хлорбензол). Характерной особенностью строения исследуемых соединений (I) – (V) является то, что электронные свойства заместителей R (полярные, резонансные) близки [4], в то время как по объему они значительно различаются вследствие различного пространственно-строения [5].

В качестве субстратов окисления кислородом использовали дигидробензолы: циклогексадиен-1,3 и дигидрофенантрен-9,10 (RH). Носителями цепей окисления субстратов RH являются гидропероксильные радикалы HOO^\bullet [2, 3]. Скорость инициированного окисления RH (1,0 моль/л в растворе бензола) измеряли по поглощению кислорода (методика [1]) и независимо по накоплению H_2O_2 (метод йодометрии в сочетании с селективным разложением оксидата каталазой гриба *Penicilium Vitale* [3]). Как инициатор цепей окисления применялся азобис-*изо*-бутиронитрил [3]. Спектры ЭПР феноксильных радикалов регистрировали при -70 °С на приборе EX – 2542 (методика [1]).

Подтверждением протекания реакции (1) при стабилизации окисления циклогексадиена-1,3 фенолом (I) являются его расходование (метод ИК-спектроскопии [1]); контроль по частоте валентных колебаний OH-связи), накопление H_2O_2 (метод йодометрии [2]) и образование короткоживущих феноксильных радикалов (метод ЭПР [1]; константа СТВ с 2,6-протонами ядра $a_{2,6} = 6,1$ э). В оксидате идентифицирован хинолидный гидропероксид (VI) – продукт реакции (2):



Строение этого соединения подтверждено результатами элементного анализа, молекулярной массой и данными УФ-спектров (в растворе бензола спектр представляет собой широкую полосу с $\lambda_{\text{max}} \approx 250$ нм).

Наблюдаемый период тормозящего действия фенола (IV) в окисляющемся дигидрофенантрена-9,10 при 50 °С, измеренный по кинетике поглощения кислорода и в независимых опытах по скорости расходования фенола, в ≈ 10 раз превышает период торможения τ , вычисленный в соответствии с протеканием реакций

(1) и (2) [1] ($f=2$): $\tau = 2 [\text{PhOH}]_0 / W_1$, где W_1 – скорость иницирования цепей окисления.

Величины параметров f для исследуемых фенолов (I) – (V) при 50 °С приведены в таблице.

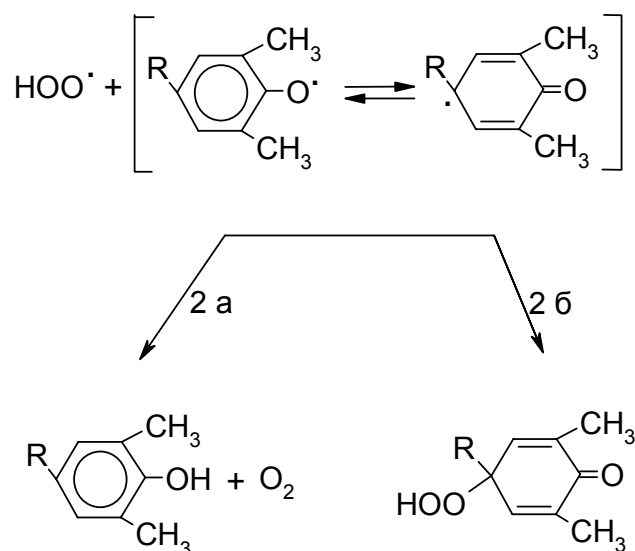
Стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексана-1,3 при 50 °С 2,6-диметил-4-R-фенолами, полученные по данным кинетики поглощения кислорода, и стерические константы Чартона V_R заместителей 4-R

4-R	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	<i>трет.</i> -C ₄ H ₉	<i>трет.</i> -C ₄ H ₉ CH ₂
f	3,0 ± 0,1	6,2 ± 0,2	9,5 ± 1,0	21,0 ± 2,0*	34,5 ± 3,0
V_R [5]	0,52	0,68	0,76	1,24	1,34

*Значение $f = 22 \pm 2$ измерено по скорости расходования фенола (IV).

Из анализа этих данных видно, что исследуемые фенолы многократно участвуют в обрыве цепей окисления дигидробензолов ($f \gg 2$). Величины f возрастают в следующем ряду 4-R-заместителей: (V) > (IV) > (III) > (II) > (I), который совпадает с рядом уменьшения стерических свойств 4-R-заместителей, характеризуемых известными стерическими константами Чартона V_R [5].

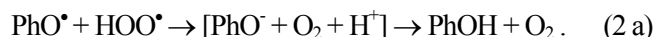
Согласно выводам [3], взаимодействие гидропероксильного и феноксильного радикалов возможно по двум параллельным маршрутам – (2 а) и (2 б):



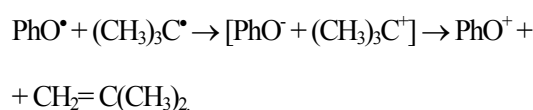
Реализация маршрута (2 б) ведет к однократному обрыву цепи ($f=2$), а маршрута (2 а) – к регенерации исходного фенола и, как следствие, – к возрастанию стехиометрического коэффициента обрыва цепей ($f \gg 2$). Можно полагать, что расширение пространственного

объема 4-R-заместителя препятствует протеканию реакции (2 б) и таким образом способствует, регенерации фенола по реакции (2 а).

Элементарный акт реакции (2 а), по-видимому, является одноэлектронным переносом от гидропероксильного радикала (как более электроноакцепторной частицы) к феноксильному радикалу с последующим превращением между возникающими протоном H^+ и анионом PhO^- :



Отметим, что одноэлектронные переносы в реакциях свободных радикалов – хорошо известное и изученное явление [6]. Так, с таким механизмом связано протекание реакции между феноксильным и *трет.*-бутильным радикалами:



Таким образом, полученные результаты создают принципиально новую возможность использовать алкилфенолы в качестве стабилизаторов окисления каталитического действия при стабилизации окисления кислородом органических соединений и материалов на их основе, носителями цепей которых являются гидропероксильные радикалы.

Литература

1. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К., *Ценные реакции окисления углеводов в жидкой фазе*, Москва, Наука, 1965.
2. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
3. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
4. Гордон А., Форд Р., *Спутник химика*, Москва, Мир, 1976.
5. Charton M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, (6), 1552.
6. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г., *Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов*, Киев, Наук. думка, 1977.

Поступила в редакцию 22 января 2001 г.

Каталіз обриву ланцюгів окиснення дигідробензолів 2,6-диметил-4-заміщеними фенолами

Г.О. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова

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

2,6-Диметил-4-R-феноли (R = CH₃, *n*-C₃H₇, *ізо*-C₃H₇, *трет.*-C₄H₉, *трет.*-C₄H₉CH₂) каталізують обрив ланцюгів окиснення дигідробензолів (циклогексадієну-1,3, дигідрофенантрєну-9,10). Обґрунтовано механізм каталізу, виміряно стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення циклогексадієну-1,3: $f = 3,0$ (CH₃), 6,2 (*n*-C₃H₇), 9,5 (*ізо*-C₃H₇), 21,0 (*трет.*-C₄H₉), 34,5 (*трет.*-C₄H₉CH₂) при 50 °С.

Dihydrobenzols oxidation chain breaking catalysis by 2,6-dimethyl-4-substituted phenols

G.O. Kovtun, G.F. Pustarnakova

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

2,6-Dimethyl-4-R-phenols (R = CH₃, *n*-C₃H₇, *ізо*-C₃H₇, *трет.*-C₄H₉, *трет.*-C₄H₉CH₂) catalyze oxidation chains breaking for dihydrobenzols (cyclohexadiene-1,3, dihydrophenantrene-9,10). The mechanism of such catalysis has been substantiated. The stoichiometric coefficients of the cyclohexadiene-1,3 oxidation chains breaking by $f = 3,0$ (CH₃), 6,2 (*n*-C₃H₇), 9,5 (*ізо*-C₃H₇), 21,0 (*трет.*-C₄H₉), 34,5 (*трет.*-C₄H₉CH₂) has been measured at 50 °С

НОВА ЕФЕКТИВНА БІОТЕХНОЛОГІЯ НА СЛУЖБІ ЕКОЛОГІЇ!

Відділом мікробіології очистки води Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України (Гвоздяк П.І.) та лабораторією екологічних досліджень Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (Павленко М.І.) розроблена та впроваджена на АТП–13060 м. Києва біотехнологія очищення води від нафтопродуктів. Вона базується на використанні асоціації нафтоокиснюючих мікроорганізмів, які іммобілізовані на водонерозчинних насадках типу "ВІЯ", що розміщені в спеціальних конструкціях – "Вежах".

Забруднена нафтопродуктами вода після попереднього механічного очищення у відстійниках проходить через два біофільтри "Вежа", де очищається від вуглеводневих забруднень і повторно використовується для миття автотранспорту.

Телефон: 444-35-79, 559-70-03

УДК 661.7:547.361.3:661.7:547.426.1:661.7:547.424:122.3-31:661.7:547.431.2

© 2001

Аллилацетат и синтезы на его основе

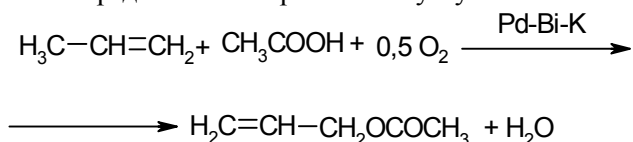
А.А. Григорьев^а, Е.А. Кацман^б

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

^бВсероссийский НИИ органического синтеза, Российская Федерация, 107005
Москва, ул. Радио, 12; факс: (095) 261-07-77

Статья посвящена синтезу органических соединений на основе аллилацетата, который в последние годы благодаря работам И.И. Моисеева и сотрудников, открывших метод прямого ацетоксилирования олефиновых соединений карбоновыми кислотами в присутствии солей палладия и щелочного металла, стал широкодоступным мономером. На основе аллилацетата получены аллиловый спирт, глицидол, глицерин и их эфиры, эпихлоргидрин, γ -ацетопропилацетат, γ -ацетопропиловый спирт, 1,2,4-бутантриол, метилциклопропилкетон, винилциклопропан и др. Из метилциклопропилкетона синтезирован ряд биологически активных соединений. Разработана технология получения указанных выше соединений.

Открывая в начале 60-х годов И.И. Моисеевым с сотрудниками [1] реакция прямого ацетоксилирования олефиновых углеводородов карбоновыми кислотами в присутствии солей металлов VIII группы, главным образом палладия и щелочных металлов (К, Вi), а также последовавшая за этим разработка гетерогенной каталитической системы [2] сыграли важную роль в расширении сырьевой базы для основного органического и нефтехимического синтезов. Особое место среди этих процессов занимает получение аллилацетата непосредственно из пропилена и уксусной кислоты:



Наличие в молекуле аллилацетата двойной С=C-связи и ацетоксигруппы обуславливает широкие возможности его применения.

Ассортимент продуктов, которые могут быть получены из аллилацетата, весьма обширен. В первую очередь это относится к таким многотоннажным соединениям, как аллиловый спирт, глицидол, глицерин, эпихлоргидрин, γ -ацетопропиловый спирт (γ -АПС), γ -ацетопропилацетат (γ -АПА), бутандиол-1,4, тетрагидрофуран и другие, из которых, в свою очередь, производят многие полимерные материалы, обладающие повышенной термо- и кислотостойкостью, а также различные клеи, пластификаторы, фунгициды, лекарственные препараты и т. д. [3, 4].

Опытно-промышленное производство аллилацетата было создано в начале 70-х годов на одном из нефтехимкомбинатов бывшего Союза, и многолетняя эксплуатация подтвердила его высокую технологическую и экономическую эффективность.

Синтез аллилацетата осуществляется в кожухот-

рубчатом реакторе в присутствии Pd-Bi-K-катализатора при температуре 180–200 °С и давлении 0,7–0,8 МПа. Срок службы катализатора составляет не менее 4 тыс. ч, выход аллилацетата – более 95 %, сьем – 270–300 кг/(м³·ч) [5].

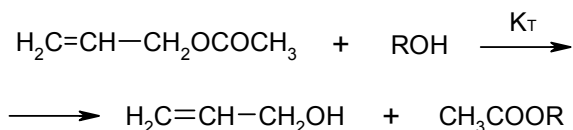
В настоящей статье приведены некоторые синтезы продуктов на основе аллилацетата, выполненные во ВНИИ органического синтеза (Москва) и в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины.

Получение аллилового спирта. Аллиловый спирт является одним из ключевых продуктов. Он используется для синтеза глицидола, глицерина, аллиловых, глицидиловых и некоторых других эфиров, которые применяются в производстве волокон, лакокрасочных материалов, герметиков, формованных изделий, армированных стеклопластиков, полимеров, а также при получении пищевых продуктов, медикаментов, парфюмерной продукции и др.

Известны и освоены промышленностью способы получения аллилового спирта гидролизом хлористого аллила, восстановлением акролеина и изомеризацией окиси пропилена характеризуются рядом недостатков технологического, экономического и экологического характера.

Получение аллилового спирта из аллилацетата, как омылением, так и гидролизом и алкоголизом, представляется весьма перспективным [6]. В последнем случае наряду с аллиловым спиртом получают эфир уксусной кислоты, который может быть использован как растворитель (например бутилацетат). Получение аллилового спирта из аллилацетата гидролизом в присутствии кислого катализатора имеет то преимущество, что в этом случае образующаяся уксусная кислота возвращается в стадию синтеза аллилацетата. Кислотный гидролиз аллилацетата (катализаторы HCl, H₂SO₄-

катионит) протекает с высокой селективностью. Практически единственными продуктами являются аллиловый спирт и уксусная кислота или соответствующий эфир в случае алкоголиза:



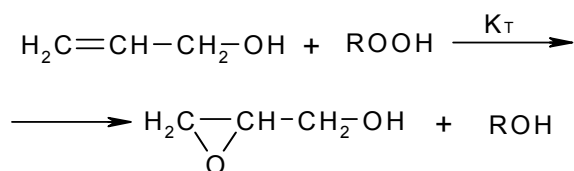
Реакция кислотно-каталитического гидролиза аллилацетата обратима, равновесная степень превращения зависит главным образом от мольного соотношения реагирующих компонентов, достигая 90 % при 15-кратном избытке воды, в меньшей степени – от температуры и не зависит от природы и концентрации катализатора. Зависимость константы скорости гидролиза от концентрации катализатора (катионит КУ-2–8 ч.с.) носит линейный характер, что свидетельствует о первом порядке реакции по катализатору. Катиониты как катализаторы гидролиза имеют ряд преимуществ перед минеральными кислотами. Благодаря им легко осуществить непрерывный процесс, что очень важно, отпадает необходимость в защите оборудования от коррозии и нейтрализации реакционной смеси после окончания реакции. Испытание катионита в условиях непрерывной работы при 85 °С и объемной скорости 0,75–1,5 ч⁻¹ в течение более 3 тыс. ч показало его высокую активность и стабильность.

При осуществлении процесса в реакционно-ректификационном аппарате с использованием в качестве катализатора катионита достигается практически полное превращение аллилацетата при дву-, трехкратном мольном избытке воды или спирта, что существенно упрощает схему разделения и очистку продуктов реакции [7]. Выделенный аллиловый спирт содержит следы аллилацетата, от которого освобождались обработкой раствором соды или щелочи с последующей ректификацией. Полученный таким образом аллиловый спирт пригоден для синтеза глицидола.

Получение глицидола и глицерина. Основное количество получаемого аллилового спирта высокой степени чистоты расходуется на производство глицидола и глицерина.

Глицидол (2,3-эпоксипропанол) представляет интерес как полупродукт для синтеза различных соединений, нашедших применение в производстве каучуков, лаков, терморезистивных смол, пластмасс, поверхностно-активных веществ, красителей, фото- и фармацевтических препаратов, пестицидов и др.

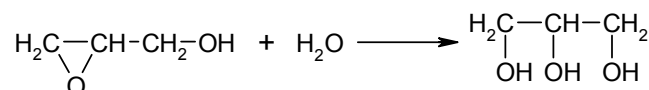
Наиболее детально исследован и широко используется в мировой практике метод получения глицидола эпексидированием аллилового спирта [8]. В качестве эпексидирующего агента применяют главным образом 30%-й раствор перекиси водорода:



В этом случае реакцию осуществляют в присутствии катализатора вольфрамовой кислоты или ее солей. Для реализации описываемого процесса в многотоннажном промышленном масштабе необходимо было создать гетерогенный гранулированный катализатор, лишенный недостатков гомогенного (H₂WO₄) и порошкообразного (CaWO₄), а также реакционное устройство для осуществления непрерывного процесса.

В результате выполненных исследований [3, 4] удалось создать эффективный, удобный в эксплуатации гетерогенный стационарный катализатор эпексидирования на основе шеелита (CaWO₄) путем введения в его состав компонентов, придающих катализатору в ходе последующей обработки необходимую инертность по отношению к перекиси водорода, а также механическую прочность в условиях воздействия циркулирующей реакционной смеси при сохранении высокой селективности реакции. Катализатор имел насыпную плотность 0,8–1,2 г/см³, удельную поверхность 15–40 м²/г, предел прочности на сжатие 80–140 кг/см². Катализатор не теряет прочности при контакте с реакционной массой в течение 2 тыс. ч.

Исследовано влияние различных факторов на процесс эпексидирования аллилового спирта с использованием этого катализатора. С целью получения необходимых данных для выбора реакционного устройства изучена зависимость скорости реакции эпексидирования аллилового спирта, а также гидролиза глицидола в глицерин:



от концентрации реагентов, катализатора, температуры и гидродинамического режима. На основе полученных кинетических и гидродинамических данных построена математическая модель реакционного аппарата со стационарным слоем катализатора [9]. Оптимальным с учетом всех требований оказался каскад реакторов проточно-циркуляционного типа идеального перемешивания с принудительной циркуляцией и выносным теплообменником для отвода тепла реакции, включающий от два-три аппарата. При этом последний реактор каскада работает в диффузионном режиме по перекиси водорода и является дозревателем. Производительность реактора в опытно-производстве составляла около 0,12 кг глицидола/л катализатора в 1 ч.

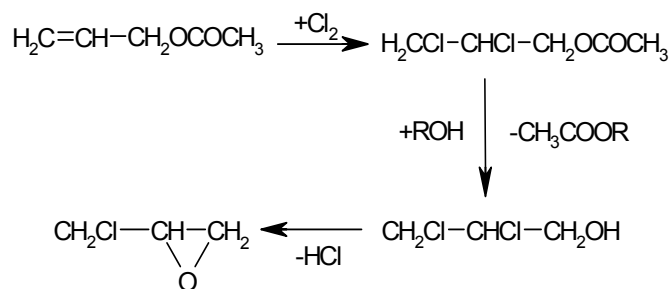
Следует отметить, что при синтезе глицидола для последующего превращения его в глицерин режим процесса эпексидирования может быть значительно более жестким, съём продукта и производительность

аппаратов можно повысить в 3–4 раза.

Скорость реакции гидролиза глицидола подчиняется уравнению первого порядка по катализатору (H_2SO_4) и глицидолу. Энергия активации реакции гидролиза составляла около 6 ккал/моль. Селективность процесса в опытных условиях превышала 99 %. Применения катионитов для гидролиза глицидола, несмотря на технологические преимущества, нецелесообразно из-за ограниченного срока их службы.

Процесс получения глицидола по разработанной технологии осуществляется на опытно-промышленной установке в течение 25 лет. Полученный товарный глицидол содержит не менее 98 % основного вещества, до 0,1 влаги и 0,2 глицерина. Испытания показали, что глицидол такого качества пригоден для применения во всех областях органического синтеза. При этом поскольку продукт не содержит хлора, рекомендован для применения в пищевой, парфюмерной промышленности, а также в косметике.

Получение эпихлоргидрина. Самым перспективным направлением использования аллилацетата является получение из него одного из многотоннажных продуктов – эпихлоргидрина. Процесс включает в себя стадии аддитивного хлорирования аллилацетата свободным хлором, кислотного гидролиза или алкоголиза алифатическими спиртами C_1 – C_4 , образующейся смеси изомеров 1,2- и 1,3-дихлорацетоксипропана (ДХАП) в соответствующие изомеры дихлоргидрина глицерида (ДХГГ) с последующим дегидрохлорированием их известным методом в эпихлоргидрин [3, 10]:



Синтез 1,2- и 1,3-ДХАП. Реакция присоединения хлора к аллилацетату катализируется хлоридами металлов I, VII и VIII групп, которые применяются в виде растворов или наносятся на носитель (Al_2O_3 , уголь, алюмосиликаты и др.). Применение гетерогенных каталитических систем в промышленности является предпочтительным. Эффективным оказался разработанный новый катализатор $CoCl_2/Al_2O_3$ [10]. Степень превращения аллилацетата в ДХАП мало зависит от концентрации $CoCl_2$ в интервале 0,5–10 %, в то же время выход 1,2- и 1,3-изомеров ДХАП при этом возрастает с 80 до 95 %. Результаты исследований по определению влияния параметров процесса на селективность и выход целевых продуктов изложены в работе [10].

Испытание катализатора 5 % $CoCl_2/Al_2O_3$ наточной установке в течение 250 ч показало его стабильную работу. Катализатор сохранял первоначальные физические характеристики.

Выделение и очистку ДХАП осуществляли фракционированной разгонкой в вакууме, при этом получили продукт с содержанием основного вещества около 99 %.

Гидролиз (алкоголиз) ДХАП. Полученную смесь изомеров ДХАП подвергали кислотному гидролизу или алкоголизу алифатическими спиртами в соответствующие изомеры ДХГГ [3]. Гидролиз ДХАП протекает и в отсутствие катализатора при 100 °С с индукционным периодом, в течение которого в реакционной смеси накапливается соляная кислота, образующаяся в результате гидролиза ДХАП. Каталитический гидролиз ДХАП протекает практически без индукционного периода. Равновесная степень гидролиза ДХАП при увеличении мольного избытка воды от 1 до 5 возрастает от 45 до 90 %. Выход ДХГГ зависит от температуры и снижается с 99 до 94 % при ее увеличении с 80 до 100 °С за счет частичного омыления C–Cl-связи и образования монохлоргидрина глицерина. Добавление в реакционную смесь HCl в количестве около 0,6 моль/л тормозит образование монохлоргидрина глицерина (эффект общего иона).

Практический интерес представляет получение ДХГГ реакцией алкоголиза ДХАП алифатическими спиртами.

Исследование кинетики реакции гидролиза и алкоголиза ДХАП показало, что обе реакции описываются кинетическими уравнениями второго порядка для обратимых реакций при постоянной концентрации катализатора и подчиняются уравнению Аррениуса. Энергия активации равна соответственно 10,4 и 10,7 ккал/моль (алкоголиз *n*-бутанолом).

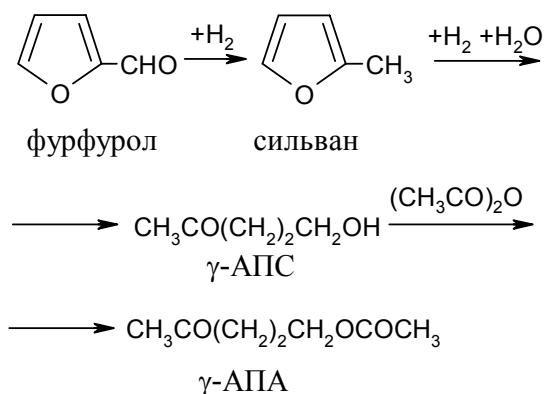
Дальнейшее превращение ДХГГ в этилхлоргидрин и глицерин детально изучено, освоено в промышленном масштабе и не нуждается в дополнительных исследованиях.

Предлагаемый метод получения эпихлоргидрина и глицерина из аллилацетата имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с традиционным хлорным методом получения их из хлористого аллила: в этом случае резко уменьшается общий расход хлора (в 2,5 раза), существенно снижается количество сточных вод, содержащих хлорид кальция и хлорорганические примеси, уменьшается металлоемкость оборудования поскольку на всех стадиях процесса используются концентрированные растворы, кроме того, получаемые эфиры уксусной кислоты применяются как растворители.

Получение γ -ацетопропилацетата (γ -АПА) и γ -ацетопропилового спирта (γ -АПС). Указанные соединения приобрели исключительно важное значение

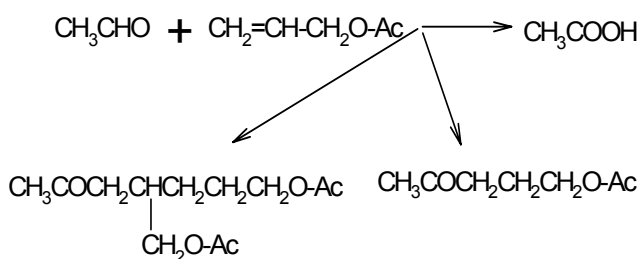
в медицинской промышленности для синтеза витамина В₁ и в нефтехимической промышленности для синтеза инициатора полимеризации каучуков – азопентанола-ц, в производстве олигодиедиолов, ряда лекарственных препаратов и др.

Освоенное ранее промышленностью в ограниченном масштабе получение γ -АПС и γ -АПА основано на использовании в качестве сырья дефицитного фурфурола и имеет ряд существенных недостатков, которые делают этот процесс не пригодным для крупнотоннажного производства [11]:



В связи с постоянно растущим спросом на эти продукты и невозможностью дальнейшего увеличения их производства на базе фурфурола были предприняты попытки получить γ -АПС и γ -АПА из доступных продуктов нефтехимии. С освоением промышленностью нового метода получения аллилацетата стало возможным производство γ -АПА из аллилацетата и ацетальдегида реакцией свободнорадикального присоединения карбонильных соединений к α -, β -ненасыщенным соединениям [12, 13].

Химизм этой реакции детально исследован в работах Г.И. Никишина и М.Г. Виноградова с сотрудниками (ИОХ АН СССР). Применительно к рассматриваемому конкретному случаю ацильные радикалы ($\text{CH}_3\dot{\text{C}}=\text{O}$), генерируемые в системе, способны атаковать как α -, так и β -углеродные атомы винильной группы, в результате чего образуются γ - и β -АПА, в значительно больших количествах – уксусная кислота. Мольный избыток альдегида по отношению к аллилацетату значительно влияет на селективное превращение последнего. При увеличении количества альдегида реакция тепломеризации почти полностью подавляется и основным продуктом реакции является АПА:



Наиболее подходящий реактор для осуществления этой реакции – змеевик, работающий с принудительной циркуляцией реакционной смеси при кратности 15–40. Реакция протекает при 50–60 °С, давление составляет 0,4 Мпа, объемная скорость подачи воздуха – 50–60 об. на 1об. сырья в 1 ч. Конверсия аллилацетата в этих условиях составляет 80–85 %, селективное превращение в АПА – 78–85 %.

Процесс получения АПА был отработан на опытной установке и реализован в опытно-промышленном масштабе [14].

Диацетоксиоктанон, образующийся в качестве побочного продукта, обладает хорошими экстракционными свойствами и, как показали исследования, может быть применен для экстракции металлов из водных растворов [15].

Наряду с изложенным выше представлялось необходимым исследовать кислотный гидролиз и алкоголиз γ -АПА в спирт. Было изучено влияние на процесс гидролиза природы и концентрации катализатора, мольного соотношения γ -АПА:вода, температуры, а также условий выделения и очистки γ -АПС до требуемых кондиций. Результаты этих исследований изложены в работах [3, 13]. Необходимо лишь дополнить, что для промышленного процесса в качестве катализатора рекомендован катионит. Испытания показали, что его первоначальная активность не снижается в условиях непрерывной работы в течение 2000 ч и более.

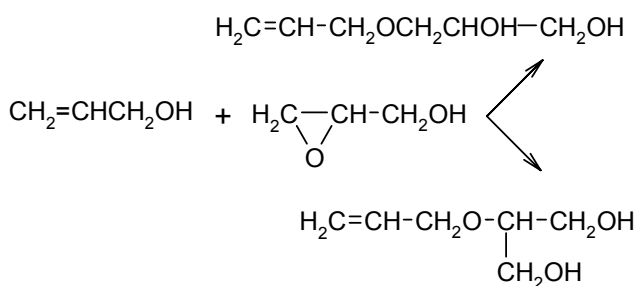
Алкоголиз γ -АПА этанолом и *n*-бутанолом изучали в интервале температур 60–100 °С и при мольном соотношении эфир:спирт 1:1–5 в присутствии HCl , H_2SO_4 и катионитов. Селективность алкоголиза γ -АПА в оптимальных условиях составляет 95–99,5 %, равновесная степень превращения γ -АПА зависит от мольного избытка спирта и достигает 89–91 % при пятикратном его избытке.

Разработаны два варианта схемы выделения и очистки γ -АПС, получаемого кислотным гидролизом. В обоих случаях обеспечивается получение спирта требуемой чистоты [13]. Выделение γ -АПС из реакционной смеси улучшается при поддержании рН среды в определенном интервале, а также при осуществлении процесса ректификации в вакууме с минимальным временем пребывания смеси в зоне высоких температур.

Получение эфиров глицерина и глицидола. Моноаллиловый эфир глицерина (МАЭГ) – смесь α - и β -изомеров – и аллилглицидиловый эфир (АГЭ) относятся к мономерам универсального назначения, так как в их молекулах присутствует два вида функциональных групп. Наличие двойной связи обуславливает реакционную способность процессов полимеризации, вулканизации, высыхания, сшивки и других, присутствие гидроксильных групп в МАЭГ или оксирановой в АГЭ позволяет им вступать в реакции конденсации,

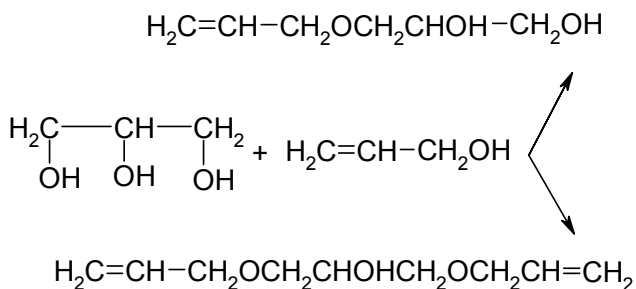
что определяет возможность использовать МАЭГ и АГЭ в модификации полимеров и олигомеров с целью придания им дополнительных полезных свойств. Именно поэтому эти эфиры широко используются в производстве высококачественных экологически чистых мебельных лаков, полиуретановых каучуков широкого назначения, в качестве активного разбавителя диановых эпоксидных смол, компаундов и для других целей.

Разработаны два способа получения МАЭГ [16]. Один из них основан на кислотно-каталитическом присоединении аллилового спирта к глицидолу (90 °С, H₂SO₄, катиониты) и позволяет получать исключительно смесь двух изомеров с высоким выходом:



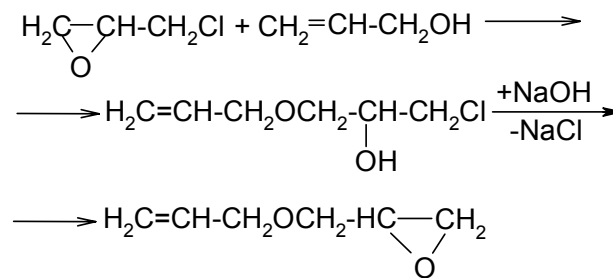
Получение МАЭГ этим способом было освоено в опытном масштабе, что обеспечивало потребность заинтересованных организаций в этом продукте.

По другому способу МАЭГ получают из глицерина и аллилового спирта при 90 °С в присутствии специально разработанного гетерогенного катализатора:



При этом целевыми продуктами может быть как МАЭГ, так и диаллиловый эфир глицерина, соотношения между которыми регулируются в широких пределах условиями реакции. Оба эти метода получения МАЭГ в отличие от традиционных, основанных на использовании в качестве сырья хлористого аллила, экологически и технологически более предпочтительны.

Аллилглицидиловый эфир (АГЭ) производится исключительно классическим методом по следующей схеме:

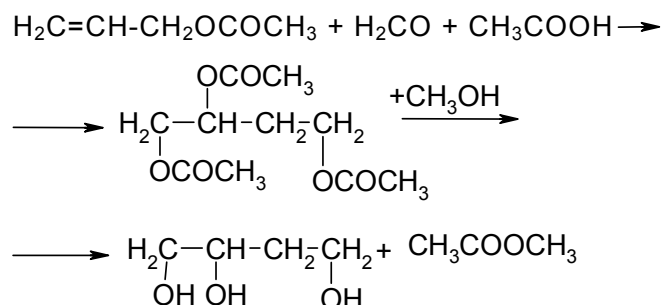


Применение в этом синтезе исходных мономеров – аллилового спирта и эпихлоргидрина, полученных из аллилацетата описанным выше способом, а также многочисленных усовершенствований обеих стадий делают этот продукт технически доступным, экономически выгодным и экологически безопасным.

Процесс получения АГЭ прошел экспериментальную проверку при выпуске опытных партий продукта высокого качества. Содержание основного вещества составляет 97,5–98 %, влаги – не более 0,15 %. Применение АГЭ в качестве активного разбавителя диановых эпоксидных смол и компаундов, а также как сырья при производстве алифатических эпоксидных смол и других процессах органического синтеза подтвердило высокое качество получаемого продукта.

1,2,4-Бутантриол. Этот продукт представляет исключительный интерес для производства твердых ракетных топлив. В литературе описано несколько методов получения бутантриола, однако все они характеризуются рядом существенных недостатков, делающих его труднодоступным и невозможным для крупнотоннажного производства [16].

В результате работ, выполненных во ВНИИОСе, удалось усовершенствовать и проверить на опытной установке способ получения бутантриола омылением его триацетата, полученного по реакции Принса взаимодействием аллилацетата с параформом, уксусной кислотой и уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты:



Процесс получения бутантриола по разработанной технологии протекает с высоким выходом целевого продукта, при этом получают также дополнительно эфир.

Получение метилциклопропилкетона. Одним из наиболее ценных продуктов, получаемых из аллилаце-

тата, является метилциклопропилкетон (МЦПК). Содержащий в молекуле циклопропановое кольцо и высокореакционную карбонильную группу, МЦПК открывает широкие синтетические возможности для получения различных органических продуктов с широким спектром полезных свойств [17].

Практический интерес к МЦПК возник еще в 50-е годы, когда было показано, что он может служить исходным сырьем для получения энергоемких соединений, представляющих интерес для различной военной и космической техники. Однако отсутствие в то время эффективного метода получения МЦПК не позволило использовать его широко в практике нефтехимического и органического синтеза.

Первые систематизировал и описал методы получения МЦПК А.П. Мещеряков с сотрудниками [18]. Ими установлено, что наибольший выход МЦПК получается из γ -ацетопропилхлорида (γ -АПХ) при обработке его щелочью. γ -АПХ, в свою очередь, получали по схеме:



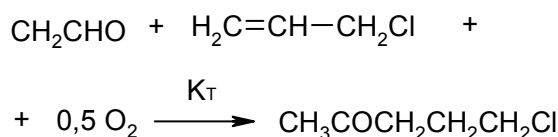
Процесс получения МЦПК по этой технологической схеме отличался низкими выходами целевых продуктов, отсутствием эффективных и доступных катализаторов. Принятая технология в ряде случаев затрудняла создание реакционных аппаратов большой единичной мощности, наконец, самое важное, – синтез МЦПК базировался на использовании дефицитного сырья – фурфуrolа.

Поэтому с учетом ценности МЦПК были поставлены задачи разработать новые, более современные методы его получения, в частности из нефтехимического сырья, выбрать эффективные катализаторы и разработать другие мероприятия, направленные на снижение стоимости целевых продуктов, в расчете на перспективу расширения их производства.

Получение МЦПК из хлористого аллила и ацетальдегида. Анализ литературных данных показал, что высокий выход МЦПК достигается только при получении его из γ -АПХ, в то же время синтез последнего из γ -АПС и HCl протекает с низким выходом в связи с необходимостью защиты оборудования от коррозии и расходом большого количества катализатора (PdCl₂).

Нами было показано, что γ -АПХ может быть получен в одну стадию из ацетальдегида и хлористого аллила – крупнотоннажных промышленных продуктов аналогично вышеописанному способу получения γ -АПА, путем свободно-радикального, инициируемого

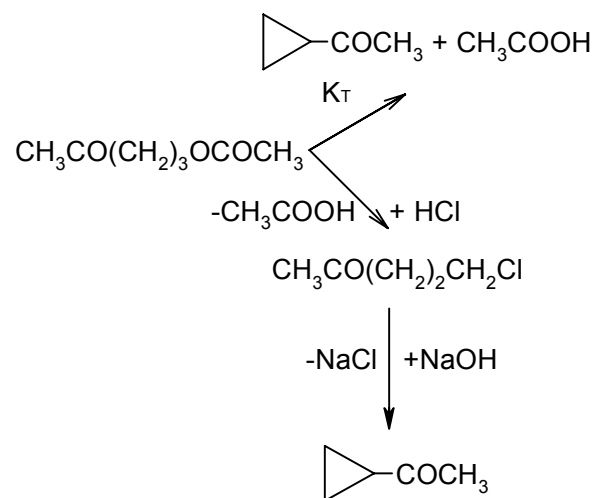
кислородом, присоединения альдегида к хлористому аллилу, катализируемому солями металлов переменной валентности:



Максимальный выход γ -АПХ в оптимальных условиях реакции не превышал 75%. Полученный, после отгонки ацетальдегида, хлористого аллила и уксусной кислоты γ -АПХ-сырец направляли на получение МЦПК. Выход товарного кетона на этой стадии достигал 92–95% теоретического.

Процессы получения γ -АПХ и МЦПК отработаны на пилотной и опытной установках, при этом получены необходимые данные для проектирования крупнотоннажного производства МЦПК.

Получение МЦПК из аллилацетата и ацетальдегида. Относительно низкий выход γ -АПХ из хлористого аллила побудил к дальнейшему поиску новых путей синтеза МЦПК, в частности из аллилацетата и ацетальдегида через γ -АПА [19]:



Для осуществления циклизации γ -АПА в МЦПК разработано и предложено много оригинальных катализаторов, из которых для опытно-промышленной проверки был рекомендован контакт, состоящий из металлического железа и диатомита, пропитанных щелочью и модифицированными различными добавками. При температуре 350–420 °С катализатор обеспечивал 92–97%-ю конверсию γ -АПА и выход МЦПК до 80%.

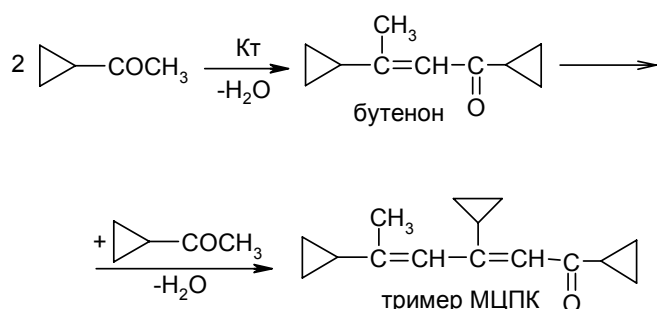
Альтернативный бескатализаторный путь превращения γ -АПА в МЦПК включает в себя получение γ -АПХ из γ -АПА и HCl (выход 90–92%), далее – описанным выше способом. Конечный продукт содержал не менее 98,5% основного вещества.

В этой части работы результаты исследований были использованы для создания опытно-промышлен-

ного производства МЦПК, что сделало его доступным для широкого применения.

Получение 1,3-дициклопропилбутен-2-она-1 (бутенон). Практический и теоретический интерес представляло осуществление альдольно-кетоновой конденсации МЦПК с получением соединения, содержащего два и более циклопропановых колец в молекуле, а также сопряженной С=C-C=O-связи, что позволило бы расширить синтетические возможности и получить новые соединения.

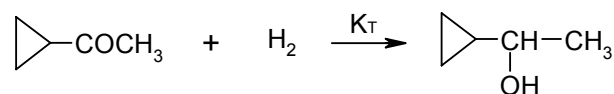
Применение известных катализаторов (щелочи, основания) для конденсации МЦПК (температура 80–100 °С) приводило к образованию кроме бутенона тримера МЦПК с выходом 30 % и более:



Наличие в МЦПК метильной группы и циклопропанового кольца и связанное с этим снижение реакционной способности карбонильной группы обуславливают специфический характер условий протекания альдольно-кетоновой конденсации, существенно отличающейся от аналогичной конденсации ацетона. Протекание реакции при 100–140 °С с образованием непосредственно бутенона и отсутствие соответствующего альдоля при низких температурах свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией этого процесса является, по-видимому, электрофильная атака молекулы кетона на енолизированную форму МЦПК. Отщепление молекулы воды от альдоля в условиях реакции происходит быстро. Не исключено, что катализатор не только обеспечивает енолизацию, но и участвует в последующей стадии, повышая электрофильность молекулы МЦПК, образуя с ней комплекс; кроме того, он проводит дегидратацию альдоля.

Конденсация МЦПК с образованием одного бутенона протекает в присутствии гидроксида алюминия в форме псевдобенита, пептизированной азотной кислотой и высушенной при температуре 120–180 °С. Реакция протекает при температуре кипения МЦПК в аппарате специальной конструкции. Срок службы катализатора Al(OH)₃ без регенерации в условиях непрерывного процесса на опытно-промышленной установке составляет 450–800 ч и существенно зависит от качества сырья. Разработан метод регенерации катализатора, позволяющий увеличить срок службы до 1500 ч и более.

Получение метилциклопропилкарбинола (МЦПК-ол). Описанные в литературе [19] способы получения МЦПК-ола каталитическим гидрированием МЦПК отличается низкой селективностью:



Наряду с восстановлением карбонильной группы происходит гидрогенолиз циклопропанового кольца, в результате чего образуется смесь МЦПК-ола и пентанола, имеющих близкие температуры кипения, что делает практически невозможным разделение этих спиртов.

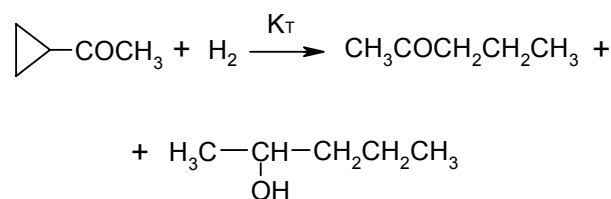
После детального изучения данной реакции среди промышленных катализаторов был выбран Cu-Cr-Ba – катализатор, который в результате промотирования и подбора оптимальных условий реакции обеспечивал 90–95%-е превращение МЦПК в карбинол при 40–60 °С, давлении 0,1 МПа, объемной скорости подачи кетона 0,1–0,75 ч⁻¹, мольном избытке водорода 2,5 и выше.

Получение пентанола-2 и метилпропилкетона. Доступность и относительно низкая стоимость МЦПК, полученного из аллилацетата, стали решающими факторами при выборе промышленного метода получения этих продуктов для медицинских препаратов.

Пентанол-2 является исходным продуктом для получения психотропного препарата – этаминала натрия и наркотического – тиопентала натрия, а также растворителем для широкого круга материалов.

Важное значение для медицинской промышленности имеет и метилпропилкетон. В связи с этим представляется целесообразным поиск катализатора и условий проведения процесса, позволяющих получать либо один пентанол-2, либо в смеси с кетоном.

Было найдено, что в присутствии палладиевого катализатора и при определенных условиях процесс протекает именно таким образом, а соотношение между продуктами реакции можно регулировать температурой, мольным избытком водорода и временем контакта [4, 20, 21]:

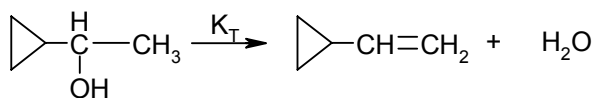


Процесс получения пентанола-2 был отработан в опытном масштабе. Конверсия МЦПК при 100–150 °С и объемной скорости 0,05–0,2 ч⁻¹ достигала 99–100 %. Полученные опытные партии продукта с чистотой 99,5–99,9 % были испытаны на Усолье-Сибирском

химфармкомбинате и Рижском химфармзаводе с положительными результатами. Пентанол-2 по качеству значительно превосходит импортный продукт.

Получение винилциклопропана. Винилциклопропан (ВЦП) представляет интерес как мономер, содержащий циклопропановое кольцо и двойную этиленовую связь, что позволяет рассматривать его как диенофил в реакции Дильса-Альдера с получением энергоемких углеводородов.

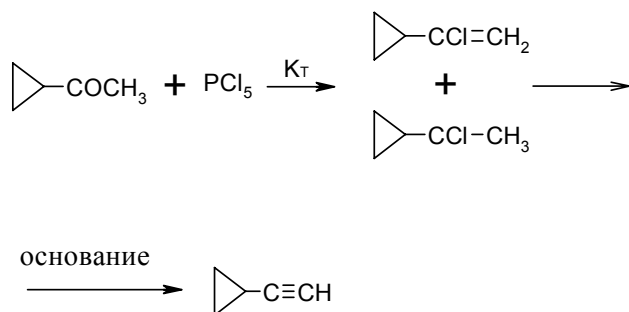
Анализ литературы показал, что многочисленные попытки осуществить дегидратацию МЦПК-ола в ВЦП не привели к желаемым результатам. Выход целевого продукта не превышал 54 % [19], а образующиеся при этом в качестве побочных *цис*- и *транс*-пиперилены, изопрен, пентадиен-1,4 и другие примеси затрудняли получение чистого ВЦП:



Трудности при получении ВЦП с высоким выходом обусловлены особенностью строения последнего, для которого характерна пониженная устойчивость циклопропанового кольца.

Высокоселективную дегидратацию МЦПК-ола в ВЦП удалось осуществить на специально созданном бифункциональном катализаторе на основе $\gamma\text{-A}_2\text{O}_3$, обладающего невысокой апротонной и протонной кислотностями, что позволило полностью подавить процессы изомеризации и получить ВЦП (температура – 230–250 °С) с чистотой 99,9 %. Производительность катализатора в оптимальных условиях достигает 8,0 кг ВЦП/(л кат.ч.)

Циклопропилацетилен. Перспективным продуктом для получения различных циклопропановых соединений является циклопропилацетилен, полученный из МЦПК [19]:

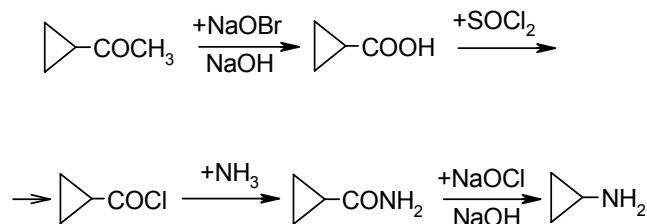


Хлорирование МЦПК осуществляли в среде хлористого метилена, хлороформа или четыреххлористого углерода, а дегидрохлорирование образующейся смеси – кипячением со щелочью. Выход циклопропил-ацетилена, полученного по этому методу, составляет

около 60 %, со степенью чистоты – не менее 98 %.

Циклопропиламин (ЦПА). В последние годы этот продукт используется для синтеза нового высокоэффективного антибиотика широкого спектра действия – цiproфлоксацина и других биологически активных соединений. Известны следующие методы получения ЦПА: восстановление циклопропанкарбонитрила и кислотный гидролиз амида циклопропанкарбонной кислоты [19].

Описано также получение ЦПА из МЦПК:



Выход полупродуктов на каждой из приведенных выше стадий превышает 85 %. Процесс отработан на опытной установке, а полученный продукт испытан в синтезе цiproфлоксацина с положительными результатами.

Синтез биологически активных соединений. Доступность и высокая реакционная способность МЦПК позволили более широко использовать его в органическом синтезе для получения многих соединений, представляющих практическую ценность.

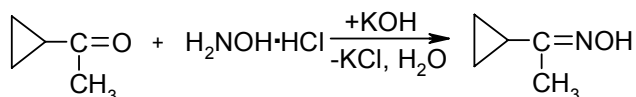
Известно, что многие соединения, выполняющие важные функции в растениях, бактериях, грибах и живых организмах, содержат циклопропановые фрагменты.

Среди производных циклопропана обнаружены эффективные инсектициды, акарициды, нематоциды, бактерициды, гербициды, антиспазмолитики, анальгетики, антидепрессанты и вещества для лечения приобретенного иммунодефицита человека.

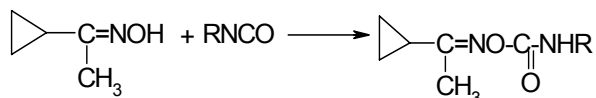
Не менее перспективными являются и производные тиолан-1,1-диоксида, зарекомендовавшие себя как высокоактивные инсектициды, акарициды, гербициды, фунгициды, регуляторы роста растений, антиастматические и противовоспалительные средства. Кроме того, тиолан-1,1-диоксидный цикл практически не токсичен для человека и животных, что является важной его особенностью. Учитывая эти факты, можно ожидать, что новые соединения, содержащие циклопропановые и тиолан-1,1-диоксидные фрагменты, окажутся экологически безопасными и биологически активными.



Одним из направлений исследований явилось получение исходных соединений, содержащих циклические пятичленные сульфоны и циклопропановые фрагменты, для последующих синтезов на их основе производных карбамоилоксимов [22]. N-замещенные

карбамоилоксимы МЦПК получали следующим образом:

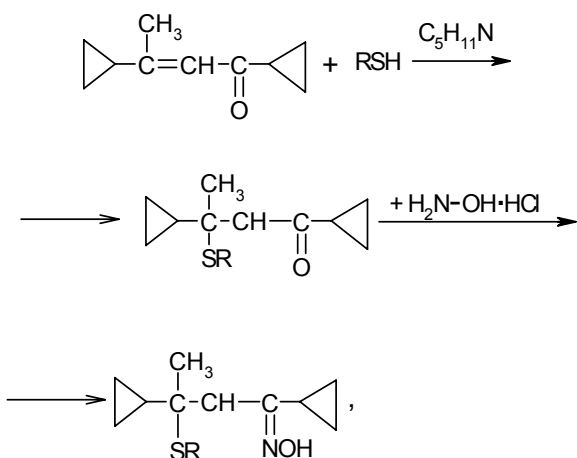


В результате взаимодействия метилциклопропилкетоксида с изоцианатами (50 °С, растворитель – диоксан, катализатор – триэтиламин) были получены N-замещенные карбамоилоксимы МЦПК:



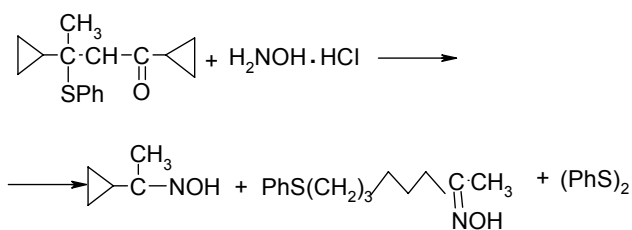
где R = CH₃, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃, Ph, 2-ClC₆H₄, 3-NO₂C₆H₄, 2-CH₃C₆H₄, CH₂Ph, , 

Кроме МЦПК для синтезов использовался также 1,3-дихлоропропилбутен-2-он-1. Однако попытки получить его оксим не привели к желаемому результату, поэтому в дальнейших опытах вначале был получен ряд тиозамещенных бутенена:

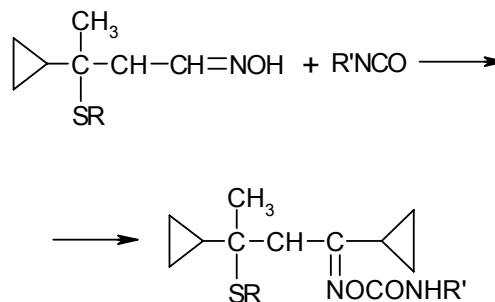


где R=CH₃, *n*-C₄H₉, Ph, -CH₂Ph.

При этом в случае R=Ph реакция протекает иначе:

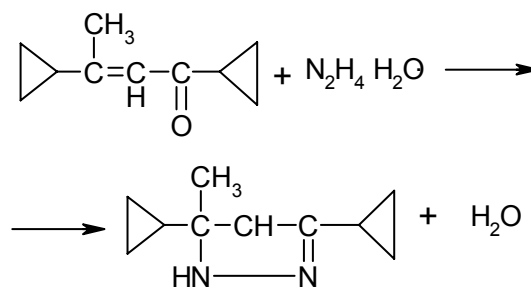


N-замещенные карбамоилоксимы получали взаимодействием оксимов с изоцианатами в диоксане или эфире:

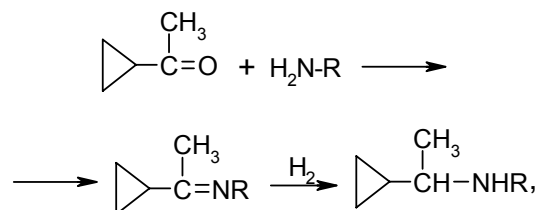


где R, R'=CH₃, CH₃; CH₃, Ph; CH₃, 2-CH₃C₆H₄; *n*-C₄H₉, CH₃; *n*-C₄H₉, Ph; *n*-C₄H₉, 3-NO₂C₆H₄; CH₂Ph, Ph; CH₂Ph, 3-NO₂C₆H₄.

При взаимодействии 1,3-дихлоропропилбутен-2-она-1 с гидразингидратом получен соответствующий пирозолин:



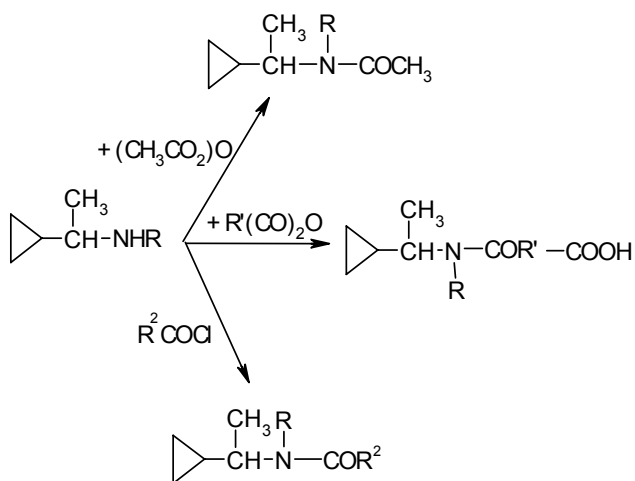
Были синтезированы также N-(1-циклопропилэтил)амины и их производные [23]:



где R=Ph, C₆H₅, C₆H₁₁, *n*-OCH₂C₆H₄, *o*-OCH₂C₆H₄.

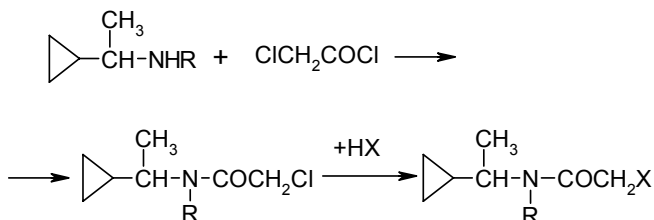
Наиболее приемлемым препаративным способом гидрирования полученных кетиминов, содержащих циклопропановое кольцо, оказалось гидрирование металлическим натрием в этиловом или изопропиловом спирте. Выход аминов в этом случае достигал 92%.

Полученные N-(1-циклопропилэтил)амины и кетимины использовались для синтеза на их основе производных, в частности алифатических и ароматических карбоновых кислот, при этом в качестве ацилирующих агентов применяли ангидриды и хлорангидриды соответствующих кислот:



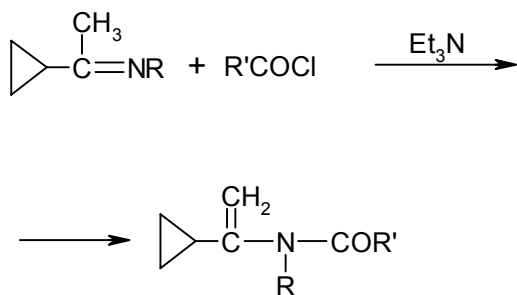
В отдельных случаях выход целевых продуктов достигал 99%.

При использовании ClCH_2COCl были получены следующие вещества:

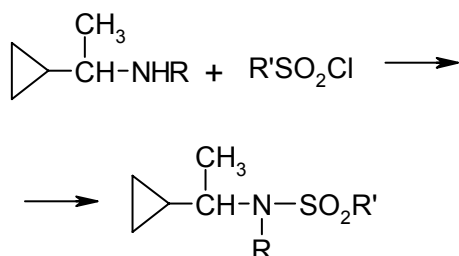


Аналоги этих соединений обладают гербицидным действием и используются в сельском хозяйстве.

В случае реакции кетиминов с хлорангидридами кислот получены N-(1-циклопропилвинил)-амиды кислот:



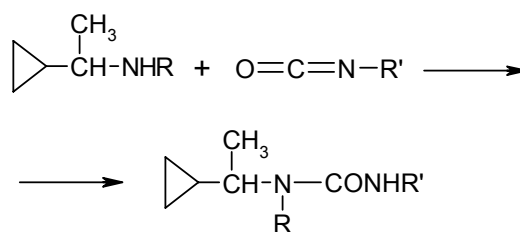
Несомненный интерес представляет получение сульфамидов на основе N-замещенных N-(1-циклопропилэтил)аминов:



Синтез сульфамидов осуществляли в среде инертного растворителя или воде при температуре 40–50 °С в присутствии акцептора HCl триэтиламина.

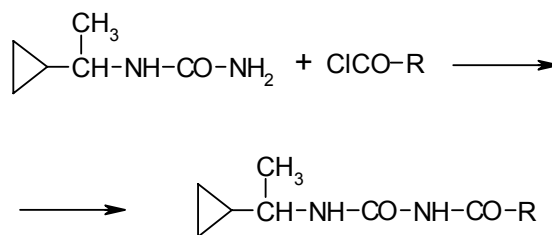
Известно, что мочевины и тиомочевины и их производные широко используются в сельском хозяйстве в качестве гербицидов дефолиантов, зооцидов и для других целей. В связи с этим были синтезированы циклопропилсодержащие мочевины, тиомочевины и ацилмочевины.

Синтез производных мочевины осуществляли в среде ацетона по схеме

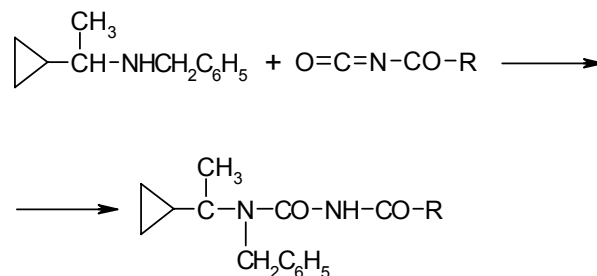


Аналогичным образом получали тиомочевины в среде этилового спирта.

Ацилмочевины получали двумя путями – с помощью хлорацетидов кислот:

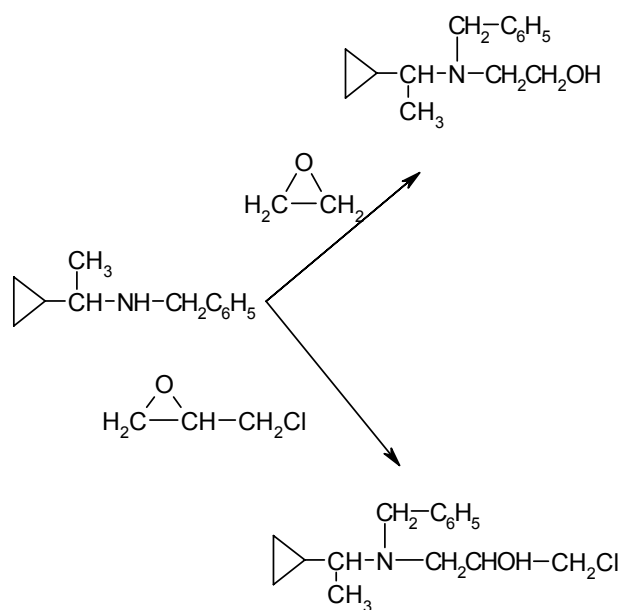


и ацилизоцианатов:



Выход целевых продуктов составлял 61–99%.

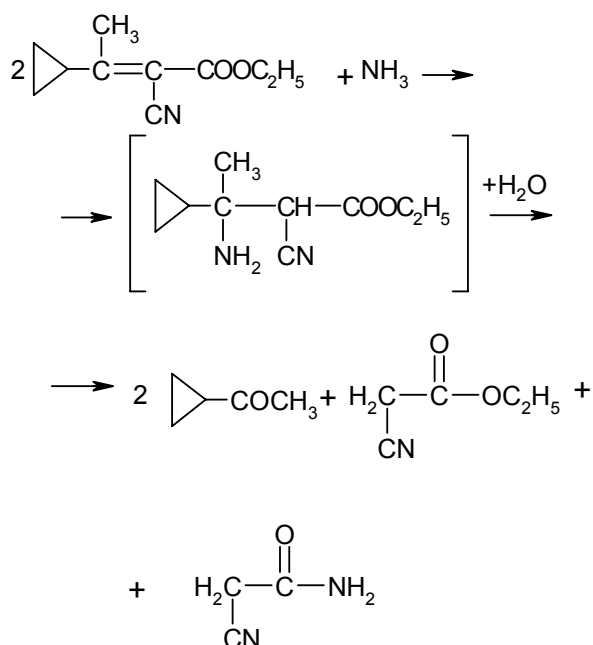
Для получения производных аминокислот использовали окись этилена, эпихлоргидрин и др.



Выход конечных продуктов достигал 70–96 %.

Известно, что циклопропилсодержащие аминокислоты являются активными регуляторами роста растений, а также широко используются в синтезе лекарственных препаратов.

В связи с этим были синтезированы новые аминокислоты, содержащие циклопропановый фрагмент, а также изучены их свойства. При этом оказалось, что при взаимодействии, например, этилового эфира 2-циан-3-циклопропилбутен-2-овой кислоты с аминами происходит разрыв двойной C=C-связи с образованием:



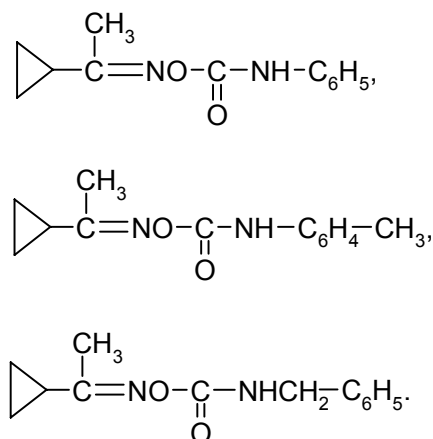
Аналогичным образом протекает реакция с бензиламином и диметилгидразином.

Биологическую активность синтезированных соединений исследовали во ВНИИХСЗР (г. Москва), ВНИИ по БИХС (г. Купавна) и в других специали-

рованных институтах.

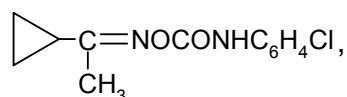
Выявлены соединения, обладающие высокой гербицидной, фунгицидной, инсектоакарицидной и противоопухолевой активностью.

Наблюдается зависимость гербицидной активности от структуры молекулы в случае соединений



Введение в орто-положение фенильного кольца метильной группы и внедрение метиленовой группы между фенильным кольцом и атомом азота приводят к существенному увеличению активности.

Более подробно биологическая активность синтезированных соединений и зависимость активности от структуры изложены в работах [21, 22]. Мы лишь отметим соединение

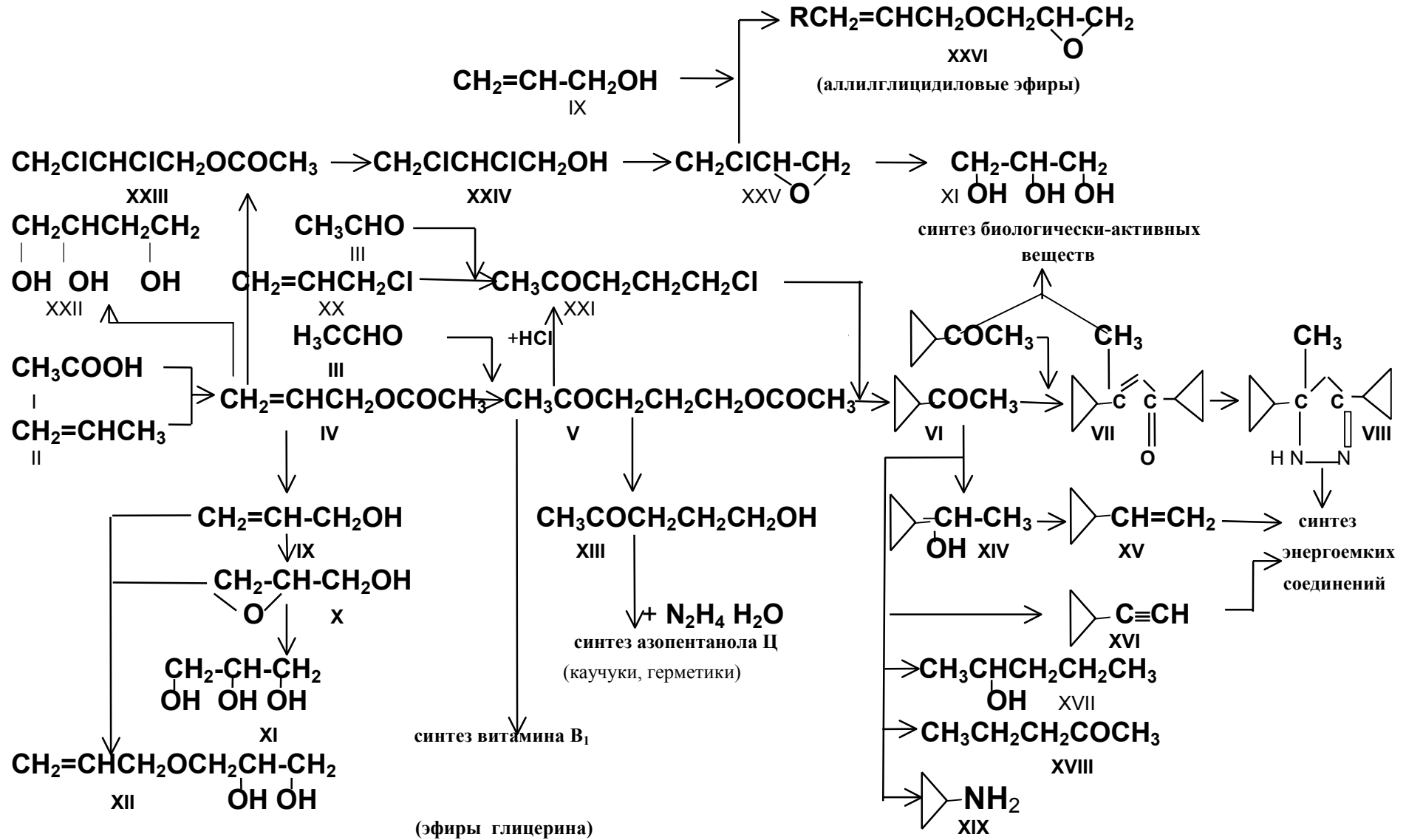


которое по результатам испытаний в НИИ экспериментальной диагностики и терапии опухолей ВИНЦ АМН СССР проявило высокую противоопухолевую активность и рекомендуется для дальнейшего изучения его действия на животных, а также ряд соединений, проявивших антиалкогольную активность, в частности N-замещенные N-(1-циклопропилэтил)амиды хлорзамещенных ароматических карбоновых кислот.

Приведенными здесь соединениями не исчерпываются синтетические возможности соединений, получаемых из аллилацетата. Исследования в этой области перспективны и, несомненно, будут развиваться дальше.

Экономические преимущества описанных синтезов на основе аллилацетата по сравнению с традиционными схемами производства этих продуктов проявляются особенно отчетливо при создании единого комплекса процессов на базе установки получения аллилацетата (схема). Создание единого комплекса позволяет получить дополнительный экономический эффект за счет уменьшения накладных расходов, рационального комбинирования технологических потоков, использования энергии и объектов общезаводского хозяйства.

Синтез органических соединений на основе аллилацетата



Таким образом, учитывая благоприятные технико-экономические показатели производства глицерина, глицидола, эпихлоргидрина, γ -АПС, γ -АПА и эфиров, а также МЦПК и продуктов на его основе, в том числе биологически активных соединений, доступность сырьевой базы для их производства, а также рост потребности народного хозяйства в этих продуктах, можно рекомендовать описанные процессы к внедрению в промышленность.

Література

1. Моисеев И.И., Сыркин Я.К., Варгафтик М.Н., А.с. СССР 154537, *Бюл. изобр.*, 1963, (10).
2. *Europ. Chem. News*, 1972, **22** (551), 36.
3. Григорьев А.А., Кацман Е.А., Хчяян Х.Е. и др., *Хим. пром-сть.*, 1982, (6), 8.
4. Черных С.П., Чекрий П.С., *Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева*, 1989, **34** (6), 626.
5. Федорова Н.М., Иоффе А.Э., Дармоньян П.М., *Хим. пром-сть.*, 1983, (3), 133.
6. Полковникова А.Г., Мудрик Н.С., Хромова А.И. и др., *Сб. науч. тр. ВНИИОС, Москва, ЦНИИТЭНефтехим*, 1980, 142.
7. Полковникова А.Г., Балашов М.И., Григорьев А.А. и др., *А.с. СССР № 1198901. 20.07.1982.*
8. Григорьев А.А., Маркина Н.Г., Кацман Е.А. и др., *Нефтехимия*, 1979, **19** (6), 803.
9. Позин Л.С., Кацман Е.А., Маркина Н.Г. и др., *Сб. науч. тр. ВНИИОС, Москва, ЦНИИТЭНефтехим*, 1979, 98.
10. Бобров А.Ф., Хчяян Х.Е., Григорьев А.А. и др., *Хим. пром-сть.*, 1981, (5), 277; 1982, (1), 13.
11. Григорьев А.А., Гусева С.И., Пинхасик Э.В. и др., *Хим.-фарм. журн.*, 1975, (9), 39.
12. Маркевич В.С., Степанова Г.А., Турутина М.М. и др., *Сб. науч. Тр. ВНИИОС, Москва, ЦНИИТЭНефтехим*, 1983, 22.
13. Григорьев А.А., Кацман Е.А., Бобров А.Ф. и др., *Хим. пром-сть.*, 1981, (8), 12.
14. Степанова Г.А., Маркевич В.С., Калинина Н.Д. и др., *Нефтехимия*, 1973, **13** (6), 828.
15. Виноградов М.Г., Никишин Г.И., Степанова Г.А., А.с. СССР 504753, *Бюл. изобр.*, 1976, (8).
16. Долгий И.Е., Григорьев А.А., Гусева С.И. и др., *Хим. пром-сть.*, 1993, (5), 47.
17. Ческис Е.А., Иванова Н.М., Моисеенков А.М., Нефедов О.М., *Успехи химии*, 1993, **62** (4), 365.
18. Мещеряков А.П., Глуховцев В.Г., *Изв. АН СССР, Отд. хим. наук*, 1959, 1490.
19. Долгий И.Е., Бордаков В.Г., Ветрова О.Б. и др., *Хим. пром-сть.*, 1993, (5), 50.
20. Смирнова Н.В., Григорьев А.А., Пинхасик Э.В. и др., *А.с. СССР, № 1397423, 13. 03. 1986.*
21. Григорьев А.А., *Новые процессы органического синтеза*, Под ред. проф. С.П. Черных, Москва, Химия, 1989, 172.
22. Шашкевич А.Н., *Дис.канд. хим. наук*, ИБОНХ НАН Украины, Киев, 1992.
23. Хринюк Н.М., *Дис.канд. хим. наук*, ИБОНХ НАН Украины, Киев, 1994.

Поступила в редакцию 5 февраля 2001 г.

Алілацетат та синтези на його основі

А.О. Григор'єв^а, Є.О. Кацман^б

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

^бВсеросійський НДІ органічного синтезу,
Росія, 107005 Москва, вул. Радіо, 12; факс: (095) 261-07-77

Статтю присвячено синтезу органічних сполук на основі алілацетату, який в останні роки завдяки працям І.І. Моїсєєва і співробітників, що відкрили метод прямого ацетоксилювання олефінових сполук карбоновими кислотами в присутності солей паладію та лужного металу, став широкодоступним мономером. На основі алілацетату одержано аліловий спирт, глицидол, гліцерин та їх ефіри, епіхлоргідрин, γ -ацетопропілацетат, γ -ацетопропіловий спирт, 1,2,4-бутантриол, метил-циклопропілкетон, винілциклопропан та ін. Із метилциклопропілкетону одержано ряд біологічно активних речовин. Розроблена технологія одержання вищезазначених сполук.

Allylacetate and Syntheses on Its Basis

A.A. Grigoriev^a, E.A. Katsman^b

^a*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 1, Murmanskaya Str, Kyiv, 02094, Ukraine; Fax (044) 573-25-52;*

^b*Russian Scientific and Research Institute of organic synthesis 12, Radio Str., Moscow, 107005, Russia; Fax (095) 261-07-77*

Article is devoted to the problem of the allylacetate derivatives synthesis. Allylacetate is the product of direct acetoxylation of alkenes with organic acids over Pd-and alkali metals salts. Allylic alcohol, glycidol, glycerin and their esters, epichlorohydrin, γ -acetopropylacetate, γ -acetopropyl alcohol, 1,2,4-butanetriol, methyl-cyclopropylketone and others have been obtained via allylacetate. The series of biologically active compounds have been synthesized from methyl-cyclopropylketone. The technology of obtaining these compounds has been developed.

ПОДАРУЙ СОБІ ЧИСТУ ПИТНУ ВОДУ – ЗАПОРУКУ МІЦНОГО ЗДОРОВ'Я!

Розроблено високоефективний неорганічний коагулянт-флокулянт “Сизол-2500” для очищення питної води. Реагент “Сизол-2500” може використовуватися під час очищення будь-яких природних вод на діючих системах водопідготовки без зміни існуючих технологій водоочищення. Готується на доступній вітчизняній сировині при нормальних температурі та тиску.

В основу отримання реагенту “Сизол-2500” покладена принципова можливість одержання стабілізованих золь кремнезему (до 20 % SiO₂ і вище) в присутності каталітичних систем, тобто таких золь, в яких процеси агрегації-полімеризації або повністю виключаються з самого початку, або швидко припиняються. В той же час використані поліфункціональність кремнієвої кислоти і здатність її утворювати з металами зв'язок, подібний хелатному, що значно розширює діапазон практичного використання таких систем. Систематичні дослідження реагенту “Сизол-2500” визначили ряд його унікальних властивостей: коагулюючих, флокулюючих, іонообмінних, комплексо- і хелатоутворюючих.

Проведено токсиколого-гігієнічну оцінку реагента та одержано дозвіл МОЗ України для його використання за призначенням. Розроблено Технічні умови на реагент і Технологічний регламент на процес його отримання та використання. Проведено дослідно-промислові випробування на Богуславській станції водопідготовки, які показали високу ефективність “Сизол-2500”.

Телефон 559-04-95

Синтез солей та ефірів сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот

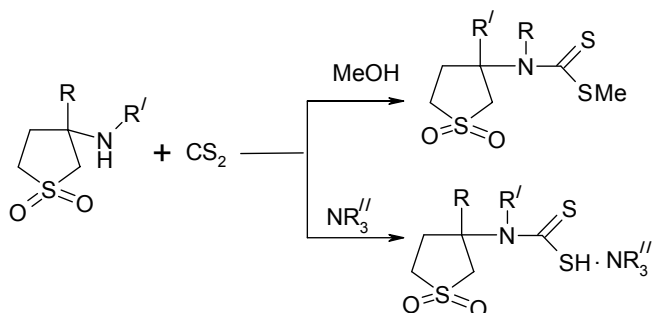
П.І. Пархоменко, О.А. Мусієнко, С.М. Курильчик, Л.М. Кріль, В.І. Пархоменко

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

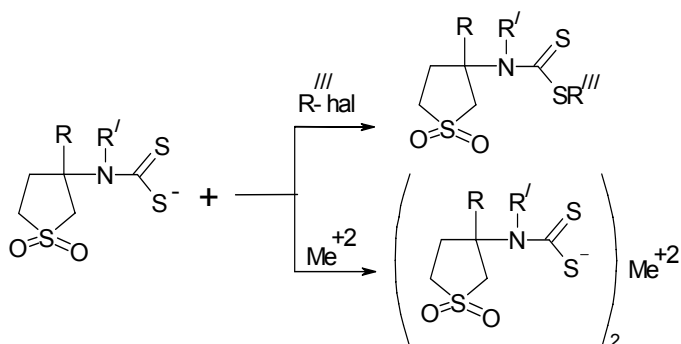
Узагальнено результати синтезу солей та ефірів сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот. Досліджено взаємодію 3-амінотіолан-1,1-діоксиду, 3-аміно-3-метилтіолан-1,1-діоксиду, N-метил-N-(діоксотіоланіл-3)аміну та N-метил-N-(3-метил-1,1-діоксотіоланіл-3)аміну із сірковуглецем у присутності гідроксидів лужних металів або амінів. Наведено реакції деяких одержаних солей 1,1-діоксотіоланіл-3-дитіокарбамінових кислот з галогеналкілами (арилами) та розчинними у воді солями двовалентних металів.

Дитіокарбамати широко застосовуються у практиці тонкого та основного органічного синтезу [1–12]. Так, солі N-сульфоланіл-3-N-алкілдитіокарбамінової кислоти є ефективними фунгіцидами [3], прискорювачами вулканізації [4–6], мономерами [7], вихідними речовинами при синтезі гетероциклічних сполук [8–12] та гербіцидами [13].

З метою одержання солей та ефірів сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот нами досліджено взаємодію сульфоланіламінів із сірковуглецем у присутності гідроксидів лужних металів або амінів:



а також реакції деяких розчинних у воді солей сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот з галогеналкілами (арилами) та солями двовалентних металів:



Сполуки 1–44 синтезували за видозміненими методиками [4]. Солі та ефіри сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот являють собою білі кристалічні речовини з характерним запахом. Деякі властивості синтезованих сполук наведено у табл. 1 і 2.

Будову речовин підтверджено даними елементного аналізу, ІЧ- та ЯМР-спектроскопії. В ІЧ-спектрах присутні характеристичні смуги поглинання валентних коливань SO_2 -групи при $1310\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$, тіоурейдної групи $\text{N-C(S)-S}^{\text{I}}$ при $1525\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$ та NH -групи при $3250\text{--}3120\text{ cm}^{-1}$.

Нижче наведено дані ЯМР-спектроскопії деяких сполук:

калієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (1) – 8,35 уширений синглет 1H (NH); 5,1 мультиплет 1H (CH сульфоланове); 2,1–3,6 складний мультиплет 6H (сульфоланове кільце);

калієва сіль N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (24) – 6,9 мультиплет (CH сульфоланове); 3,3 синглет 3H (CH_3); 2,1–3,4 6H (сульфоланове кільце);

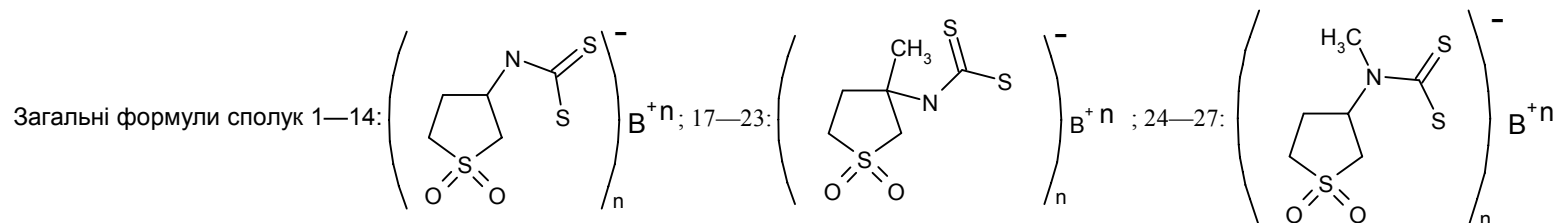
етиловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (31) – 10,1 уширений синглет 1H (NH); 5,1 мультиплет 1H (CH сульфоланове); 2,2–3,5 мультиплет 6H (сульфоланове кільце); 1,3 триплет 3H (CH_3);

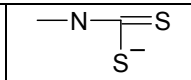
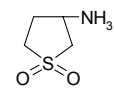
n-бутиловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (34) – 10,0 уширений синглет 1H (NH); 5,1 мультиплет 1H (CH сульфоланове); 2,2–3,5 мультиплет 6H (сульфоланове кільце); 1,7 мультиплет 2H (CH_2 аліфатичне); 1,0 триплет 3H (CH_3);

аліловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (36) – 10,1 уширений синглет 1H (NH); 5,85 мультиплет 1H (CH сульфоланове); 5,4 дублет 1H; 5,1 дублет 1H; 3,9 дублет 1H (аліл); 2,2–3,5 мультиплет 6H (сульфоланове кільце);

сульфолан-3-іл-3-метиленовий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (38) – 10,3 уширений синглет 1H (NH); 6,0 синглет 1H (CH); 5,1 мультиплет 1H

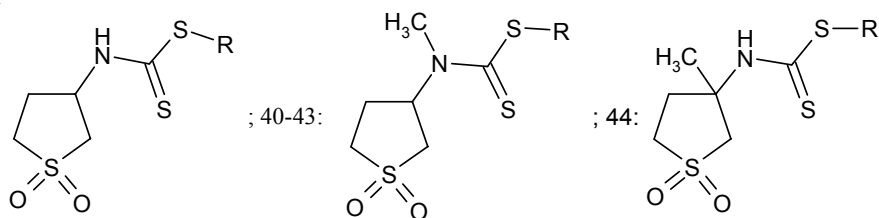
Таблиця 1. Деякі властивості солей сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот



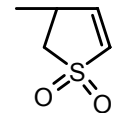
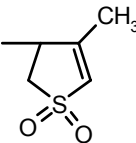
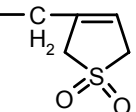
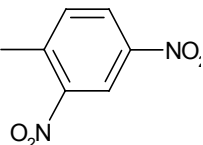
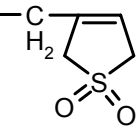
Но- мер спо- луки	В ⁺	n	Вихід, %	t _{пл.} , °C	Брутто-формула	Знайдено, %		Обчислено, %		ІЧ-спектри поглинання, см ⁻¹		
						N	S	N	S	SO ₂		NH
1	K	1	90	205–207	C ₅ H ₈ KNO ₂ S ₃	5,5	38,6	5,6	38,6	11200; 1290–1315	1510; 1640	3150
2	Na	1	96	194–196	C ₅ H ₈ NaNO ₂ S ₃	5,9	41,1	6,0	41,2	1120; 1310	1490; 1580–1610	3220
3	NH ₄	1	77	123–125	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ S	12,2	42,2	12,3	42,1	1120; 1300	1490, 1620	3150– 3200
4	NH(CH ₃) ₃	1	30	127–128	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₃	10,2	35,7	10,4	35,6	1110; 1300	1490	3150
5	NH(C ₂ H ₅) ₃	1	88	114–117	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₃	8,6	30,7	8,9	30,8	1110; 1300	1490	3150
6		1	75	131–132	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₄ S ₅	7,9	36,8	8,1	37,0	1120; 1300	1470; 1610	3350
7	Ba	2	85	204–206	C ₁₀ H ₁₆ BaN ₂ O ₄ S ₆	4,9	34,6	5,0	34,5	1120;1310	1530;1610	3200
8	Cd	2	78	178–180	C ₁₀ H ₁₆ CdN ₂ O ₄ S ₆	C = =22,3	35,9	C = =22,5	36,1	1125; 1315	1535; 1600	3210
9	Co	2	80	180–183	C ₁₀ H ₁₆ CoN ₂ O ₄ S ₆	5,7	40,0	5,8	40,2	1110; 1300	1530; 1610	3150
10	Cu	2	68	182–184	C ₁₀ H ₁₆ CuN ₂ O ₄ S ₆	5,6	39,5	5,8	39,7	1120; 1320	1510; 1620	3170
11	Mn	2	98	164–166	C ₁₀ H ₁₆ MnN ₂ O ₄ S ₆	5,6	40,3	5,9	40,4	1130; 1310	1515; 1620	3150
12	Ni	2	74	178–180	C ₁₀ H ₁₆ NiN ₂ O ₄ S ₆	5,5	40,5	5,8	40,1	1125; 1310	1505; 1625	3250
13	Zn	2	80	172–175	C ₁₀ H ₁₆ ZnN ₂ O ₄ S ₆	5,6	39,9	5,8	39,6	1120; 1305	1510; 1610	3180

Таблиця 2. Деякі властивості ефірів сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот

Загальні формули сполук 30-39 :



Но- мер спо- луки	R	Вихід, %	t _{пл} , °C	Брутто-формула	Знайдено, %		Обчислено, %		ІЧ-спектри поглинання, см ⁻¹		
					N	S	N	S	SO ₂		NH
30	-CH ₃	83	176-177	C ₆ H ₁₁ NO ₂ S ₃	6,1	42,4	6,2	42,7	1115; 1260; 1290	1525; 1600	3280
31	-C ₂ H ₅	42	118-120	C ₇ H ₁₃ NO ₂ S ₃	5,7	40,0	5,8	40,1	1110; 1350	1525	3240
32	n-C ₃ H ₇ -	92	100-101	C ₈ H ₁₅ NO ₂ S ₃	5,7	37,9	5,5	38,0	1140; 1350	1530	3250
33	-CH(CH ₃) ₂	71	143	C ₈ H ₁₅ NO ₂ S ₃	5,4	38,0	5,5	38,0	1125; 1305	1530	3290
34	n-C ₄ H ₉ -	58	105-106	C ₉ H ₁₇ NO ₂ S ₃	5,3	35,9	5,2	36,0	1140; 1310	1475; 1540	3285
35	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	16	134-135	C ₉ H ₁₇ NO ₂ S ₃	5,1	36,1	5,2	36,0	1130; 1310	1530	3285
36	CH ₂ =CH-CH ₂ -	89	96-97	C ₈ H ₁₃ NO ₂ S ₃	5,4	38,1	5,6	38,2	1110 - 1140; 1330 - 1360	1540	3295
37	-CH ₂ -C ₆ H ₅	66	98-99	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂ S ₃	4,5	32,1	4,6	32,0	1140; 1310	1470; 1550	3280
38		70	134-135	C ₁₀ H ₁₅ NO ₄ S ₄	4,0	37,7	4,1	37,6	1110; 1320	1550	3270
39		71	180-182	C ₁₀ H ₁₅ NO ₄ S ₄	—	37,3	—	37,6	1100; 1300	1220; 950	3250

40		60	161–162	$C_{10}H_{15}NO_4S_4$	—	37,4	—	37,6	1110; 1310	1225; 950	—
41		55	187–188	$C_{11}H_{17}NO_4S_4$	—	35,9	—	36,0	1100; 1300	1220; 955	—
42		70	176–177	$C_{11}H_{17}NO_4S_4$	—	35,9	—	36,0	1120; 1280 – 1310	1550	3270
43		80	196–197 [14]	$C_{12}H_{13}N_3O_6S_3$	10,5	24,5	10,7	24,6	1115; 1300	1280; 960	—
44		74	134–135	$C_{11}H_{17}NO_4S_3$	4,1	29,6	4,3	29,7	1120; 1280 – 1310	1570; 1220; 950	3260

(СН сульфоланове); 4,1 синглет 2Н (СН₂); 3,75 синглет 2Н (СН₂); 3,85 синглет 2Н (СН₂); 2,2–3,5 мультиплет 6Н (сульфоланове кільце);

3-метил-2-сульфолан-4-іловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (39) – 10,5 уширений синглет 1Н (NH); 6,95 синглет 1Н (вініл); 5,3 синглет 1Н; 5,05 мультиплет 1Н (СН сульфоланове); 2,2–4,0 – сумарний інтеграл 8Н;

2-сульфолан-4-іловий ефір N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (40) – 7,0 мультиплет 1Н; 7,4 дублет 1Н (вініл); 5,4 мультиплет 1Н (СН сульфоланове); 3,9 мультиплет 1Н (СН вінільне); 3,2–3,5 складний мультиплет 9Н (СН₂); 2,45 мультиплет 1Н; 2,2 мультиплет 1Н (СН₂).

Експериментальна частина

ІЧ-спектри сполук одержано на спектрометрах Specord-80 та UR-20 у таблетках KBr, спектри ПМР – на імпульсному Фур'є-спектрометрі Varian-VXR300 з робочою частотою для ¹H 300 МГц в розчині DMSO-D₆ або CDCl₃ відносно TMS.

Калієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (1). До 373 г (2,76 моль) 3-амінотіолан-1,1-діоксиду в 350 мл діоксану при 10 °С додавали по краплях 155 г (2,76 моль) 45–50%-го водного розчину гідроксиду калію, а потім розчин сірковуглецю 165 мл (2,76 моль) у 165 мл діоксану. Реакційну суміш перемішували 1 год до утворення осаду. Останній відфільтровували, промивали ацетоном. Одержано 600 г солі. Вихід – 90 %, t_{пл} – 205–207 °С.

Натрієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (2). Синтезована аналогічно сполуці 1 з 13,52 г (0,1 моль) сульфоланіл-3-аміну, 4 г (0,1 моль) NaOH і 6 мл сірковуглецю. Нерозчинний у діоксані маслоподібний продукт відділяли і промивали ацетоном. Одержано 22,08 г солі. Вихід – 96 %, t_{пл} – 194–196 °С.

Амонієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (3). До 50 мл водно-діоксанового розчину (1:1), що містив 4,06 г (0,03 моль) 3-амінотіолан-1,1-діоксиду, додавали по краплях 1,8 мл (0,03 моль) сірковуглецю у 5 мл діоксану, перемішували 30 хв, а потім додавали по краплях водний розчин еквімолярної кількості аміаку (0,03 моль). Реакційну суміш перемішували 4 год, потім упарювали в вакуумі водоструминного насосу. Маслоподібний залишок промивали ацетоном. Одержано 5,28 г солі. Вихід – 77 %, t_{пл} – 123–125 °С.

Триметиламонієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (4). Суміш 2,98 г (0,02 моль) сульфоланіл-3-аміну, 1,2 мл (0,02 моль) сірковуглецю і 1,3 г (0,02 моль) (СН₃)₃N перемішували 12 год при кімнатній температурі. Осад відфільтровували. Одержано 1,74 г солі. Вихід – 30 %, t_{пл} – 127–128 °С.

Триетиламонієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (5). До 3400 мл діоксанового розчину,

що містив 557,6 г (4,13 моль) 3-амінотіолан-1,1-діоксиду, при 10 °С доливали 569 мл (4,13 моль) триетиламіну, потім по краплях – 247 мл (4,13 моль) сірковуглецю у 150 мл діоксану протягом 5 год. Температуру реакційної суміші поступово піднімали до 20 °С і залишали на 12 год. Осад відфільтровували, промивали 1 л діоксану, 1,5 л тетрагідрофурану і сушили в вакуумі. Одержано 1680 г солі. Вихід – 88 %, t_{пл} – 115–117 °С.

Сульфоланіл-3-амонієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (6). До 100 мл водно-діоксанового розчину (1:1), що містить 15,36 г (0,1 моль) 3-амінотіолан-1,1-діоксиду, додавали по краплях 3 мл (0,05 моль) сірковуглецю у 10 мл діоксану при температурі 0–2 °С і постійному перемішуванні. Через 1 год випав осад, який відфільтровували, промивали діоксаном, тетрагідрофураном, холодною водою. Одержано 13 г солі. Вихід – 75 %, t_{пл} – 131–132 °С.

Барієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (7). До 50 мл водного розчину, що містив 5 г (0,02 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, доливали розчин 4,9 г (0,02 моль) кристалогідрату хлориду барію у 15 мл води. Перемішували 2 год при 5 °С. Воду випаровували у вакуумі водоструминного насоса при температурі 30–35 °С. Залишок промивали холодною водою та ацетоном. Одержано 9,45 г солі. Вихід – 85 %, t_{пл} – 204–206 °С.

Загальна методика одержання кадмієвої, кобальтової, мідної, марганцевої, нікелевої, цинкової та свинцевої солей сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (8–14). Водний розчин мінеральної солі додавали по краплях до водно-діоксанового розчину (1:1), що містить еквімолярну кількість калієвої (натрієвої) солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти. Одержаний осад відфільтровували, промивали на фільтрі водою (сполуку 14 – ацетоном), висушували на повітрі. Відповідно одержано: 2,64 г солі 8 (вихід – 78 %, t_{пл} – 178–180 °С); 4,78 г солі 9 (вихід – 80 %, t_{пл} – 180–183 °С); 2,55 г солі 10 (вихід 68 %, t_{пл} – 182–184 °С); 8,76 г солі 11 (вихід – 98 %, t_{пл} – 164–166 °С); 7,8 г солі 12 (вихід 74 %, t_{пл} – 178–180 °С); 9,17 г солі 13 (вихід – 80 %, t_{пл} – 172–175 °С); 3,89 г солі 14 (вихід – 52 %, t_{пл} – 142 °С (розкл.)).

Калієва сіль [2-(сульфолан-3-іламіно)-етил]дитіокарбамінової кислоти (15). До 80 мл діоксанового розчину, що містить 8,1 г (0,045 моль) сульфоланіл-3-етилендіаміну, та 2,55 г (0,045 моль) КОН у 10 мл води додавали по краплях при температурі 10–12 °С розчин сірковуглецю 3,42 г (2,7 мл; 0,045 моль) в 6 мл діоксану, перемішували 3 год, залишали на 12 год при температурі 10 °С. Розчинник розморозували і випаровували у вакуумі при 30–35 °С. Залишок промивали 100 мл метанолу. Осад відфільтровували, двічі промивали метанолом (2 x 50 мл), сушили у вакуумі. Одержано

2,23 г солі. Вихід – 17 %, $t_{\text{пл}}$ – 197–198 °С (розкл.).

N-сульфоланіл-3-етилендіаміноамонієва сіль [2-сульфолан-3-іламіно)-етил]дитіокарбамінової кислоти (16). Розчин 1,18 мл (0,019 моль) сірковуглецю у 5 мл метанолу додавали по краплях при перемішуванні і температурі 10 °С до 10 мл метанольного розчину, що містив 3,5 г (0,019 моль) сульфоланіл-3-етилендіаміну. Одержане масло закристалізувалось при потиранні склянкою паличкою. Осад відфільтровували, перекристалізували з води. Одержано 4,11 г солі. Вихід – 96 %, $t_{\text{пл}}$ – 204–206 °С (розкл.).

Калієва сіль 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (17). Синтезована аналогічно сполукам 1, 2. Із 4,6 г (0,03 моль) 3-метил-сульфоланіл-3-аміну, 1,86 г (0,03 моль) КОН та 2 мл (0,33 моль) CS_2 одержано 3,87 г солі. Вихід – 50 %, $t_{\text{пл}}$ – 210–215 °С (розкл.).

Триметиламонієва сіль 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (18). Синтезована аналогічно сполуці 4. Із 2,98 г (0,02 моль) сульфоланіл-3-аміну, 1,2 мл сірковуглецю та 1,3 мл (0,02 моль) триметиламіну одержано 2 г солі. Вихід – 46 %, $t_{\text{пл}}$ – 115–117 °С (розкл.).

Триетиламонієва сіль 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (19). До розчину 1,2 мл (0,02 моль) сірковуглецю у 20 мл діоксану при температурі 5 °С і перемішуванні одночасно додавали по краплях розчин 2,98 г (0,02 моль) 3-аміно-3-метилтіолан-1,1-діоксиду у 20 мл ізопропілового спирту та розчин 3 мл (0,022 моль) триетиламіну у 20 мл ізопропілового спирту. Температуру реакційної суміші поступово підвищували до кімнатної і залишали її на 12 год. Осад масою 5,35 г відфільтровували. Одержано 5,35 г солі. Вихід – 82 %, $t_{\text{пл}}$ – 104–105 °С.

3-Метилсульфоланіл-3-амонієва сіль 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (20). До 40 мл ізопропанол-діоксанового розчину (3:1), що містив 5,96 г (0,04 моль) 3-аміно-3-метилтіолан-1,1-діоксиду, при температурі 2 °С і перемішуванні додавали по краплях розчин 1,2 мл (0,02 моль) сірковуглецю у 20 мл ізопропанолу. Реакційну суміш нагрівали 4 год при 40 °С та залишали на 3 доби при кімнатній температурі. Осад відфільтровували, промивали водою. Одержано 4,5 г солі. Вихід – 60 %, $t_{\text{пл}}$ – 160–165 °С.

Методика одержання кадмієвої, мідної, цинкової солей 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (21–23) та цинкової, марганцевої солей *N*-метил-*N*-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (25, 26). До водного розчину триетиламонієвої солі 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (натрієвої солі *N*-метил-*N*-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти – для сполук 25, 26) додавали розчин мінеральної солі, що містив еквімолярну кількість солі в мінімальній кількості води. Осад відфільтровували, промивали водою, сушили. Відповідно одержано: 5,4 г солі 21 (вихід – 80 %, $t_{\text{пл}}$ – 250 °С (розкл.)); 6,8 г солі 22 (вихід – 75 %, $t_{\text{пл}}$ – 250 °С (розкл.)); 4,45 г солі 23 (вихід –

78 %, $t_{\text{пл}}$ – 250 °С (розкл.)); 10,86 г солі 25 (вихід – 85 %, $t_{\text{пл}}$ – 250 °С (розкл.)); 4,2 г солі 26 (вихід – 92 %, $t_{\text{пл}}$ – 250 °С (розкл.)).

Калієва сіль N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (24). Синтезована аналогічно сполуці 1. Одержано 26,47 г солі. Вихід – 91 %, $t_{\text{пл}}$ – 220–225 °С (розкл.).

Амонієва сіль N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (27). Синтезована аналогічно сполуці 3. Одержано 5,46 г солі. Вихід – 90 %, $t_{\text{пл}}$ – 123–127 °С (розкл.).

Калієва сіль N-метил-N-(3-метилсульфоланіл-3) дитіокарбамінової кислоти (28). До розчину 1,2 мл (0,02 моль) сірковуглецю у 20 мл ізопропілового спирту при перемішуванні і температурі –10 °С додавали по краплях 5 із 20 мл спиртового розчину, що містив 3,22 г *N*-метил-*N*-(3-метилсульфоланіл-3)аміну. Коли реакційна суміш набула жовтого кольору, з однаковою швидкістю з двох ділительних лійок додавали по краплях розчин аміну, що залишився, та розчин 1,25 г (0,025 моль) гідроксиду калію у 40 мл ізопропанолу. Поступово температуру підвищували до кімнатної, осад відфільтровували. Одержано 3,32 г солі. Вихід – 60 %, $t_{\text{пл}}$ – 240 °С (розкл.).

N-сульфоланіл-3-амід бензойної кислоти (29). До розчину 12,6 г (0,05 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти у 150 мл метанолу додавали 7,1 г (5,9 мл, 0,05 моль) бензоїлхлориду. Суміш перемішували 5 год, осад відділяли, нагрівали у воді 1 год при 95 °С, кристалізували з води. Одержано 5,03 г солі. Вихід – 42 %, $t_{\text{пл}}$ – 177–178 °С ($t_{\text{пл}}$ – 178 °С [14]).

Метилловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (30). Реакційну суміш, що містила 12,6 г (0,05 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, 3,15 мл (0,05 моль) йодистого метилу та 100 мл води, нагрівали 2 год при температурі 60 °С. Осад відфільтровували, промивали на фільтрі холодною водою. Одержано 1,47 г ефіру. Вихід – 83 %, $t_{\text{пл}}$ – 176–177 °С

Етиловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (31). Суміш 11,56 г (0,046 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, 3,8 мл (0,05 моль) бромистого етилу та 150 мл метанолу перемішували при кімнатній температурі 3 год. Додали 200 мл води і нагрівали до розчинення осаду, додавали активованого вугілля та відфільтровували. При повільному охолодженні фільтрату випав осад, який відфільтровували, промивали на фільтрі водою, сушили. Одержано 5,64 г ефіру. Вихід – 42 %, $t_{\text{пл}}$ – 118–120 °С.

n-Пропіловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (32). До суспензії 11,56 г (0,046 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти у 150 мл метанолу додавали 4 мл (0,046 моль) бромистого пропілу. Суміш перемішували 30 год при кімнатній температурі, потім 30 хв кип'ятили, обробляли активованим вугіллям і відфільтровували. Фільтрат упарюва-

ли у вакуумі наполовину. Залишок обробляли водою, осад відфільтровували, промивали на фільтрі водою, сушили. Одержано 10,47 г ефіру. Вихід – 92 %, $t_{\text{пл}}$ – 100–101 °С.

ізо-Пропіловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (33). До суспензії 6,3 г (0,025 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти у 150 мл метанолу доливали 2,4 мл (0,025 моль) ізопропілу бромистого. Реакційну суміш кип'ятили 4 год, залишали на 12 год при кімнатній температурі, потім обробляли 150 мл води. Одержану суспензію нагрівали до повного розчинення осаду, обробляли активованим вугіллям і розчин відфільтровували гарячим, потім охолоджували. Осад масою 5 г відфільтровували, кристалізували з ізопропанолу. Одержано 4,54 г ефіру. Вихід – 71 %, $t_{\text{пл}}$ – 143–143,5 °С.

н-Бутиловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (34). Реакційну суміш, що містила 12,6 г (0,05 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, 5,8 мл (0,05 моль) йодистого бутилу та 150 мл метанолу, перемішували 5 год при кімнатній температурі, обробляли 200 мл води. Осад кристалізували з ізопропанолу. Одержано 7,9 г ефіру. Вихід – 58 %, $t_{\text{пл}}$ – 105–106 °С.

ізо-Бутиловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (35). Реакційну суміш, що містила 12,6 г (0,05 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, 5,5 мл (0,05 моль) бромистого ізобутилу та 150 мл води, кип'ятили 2 год, охолоджували, осад відокремлювали. Одержано 2,14 г ефіру. Вихід – 16 %, $t_{\text{пл}}$ – 134–135 °С.

Аліловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (36). До суспензії 12,47 г (0,05 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти у 150 мл метанолу доливали 4,4 мл (0,05 моль) бромистого алілу (спостерігалось спонтанне підвищення температури до 26 °С). Реакційну суміш перемішували 1 год, залишали на 48 год, потім обробляли 200 мл води. Осад відфільтровували, промивали холодною водою. Одержано 11,21 г ефіру. Вихід – 89 %, $t_{\text{пл}}$ – 96–97 °С.

Бензиловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (37). Суміш 11,6 г (0,047 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, 5,4 мл (0,047 моль) бензилхлориду та 150 мл метанолу перемішували при кімнатній температурі 6 год, обробляли водою, масло світло-жовтого кольору відділяли і перекристалізували з ізопропілового спирту. Одержано 9,24 г ефіру. Вихід – 66 %, $t_{\text{пл}}$ – 98–99 °С.

Сульфолан-3-іл-3-метиленовий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (38). До суспензії 0,01 моль 3-бромометиленсульфолану-3 в 30 мл води додавали 0,01 моль калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, все перемішували 24 год. Осад відфільтровували, перекристалізували із суміші ДМФА/вода. Одержано 2,35 г ефіру. Вихід – 70 %, $t_{\text{пл}}$ – 134–135 °С.

Методика одержання сполук: 3-метил-2-сульфолан-4-ілового ефіру сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (39), 2-сульфолан-4-ілового ефіру N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (40) та 3-метил-2-сульфолан-4-ілового ефіру N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (41). До розчину 0,01 моль відповідного галогенпохідного у 20 мл діоксану доливали еквімолярну кількість калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти для сполуки 39 (калієвої солі N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти для сполук 40, 41). Реакційну суміш перемішували 4 год, осад відфільтровували, перекристалізували із суміші ДМСО/вода. Відповідно одержано: 2,4 г ефіру 39 (вихід – 71 %, $t_{\text{пл}}$ – 180–182 °С); 2,03 г ефіру 40 (вихід – 60 %, $t_{\text{пл}}$ – 161–162 °С); 1,94 г ефіру 41 (вихід – 55 %, $t_{\text{пл}}$ – 187–188 °С).

3-Сульфолан-3-метиленовий ефір N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (42). До суспензії 2,11 г (0,01 моль) 3-бромометилен-3-тіолен-1,1-діоксиду у 25 мл води при 50 °С додавали по краплях водний розчин 2,63 г (0,01 моль) калієвої солі N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти. Реакційну суміш перемішували 0,5 год. Осад відфільтровували, перекристалізували із суміші ДМФА/вода. Одержано 2,46 г ефіру. Вихід – 70 %, $t_{\text{пл}}$ – 176–177 °С.

2,4-Динітрофеніловий ефір N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (43). До водного розчину, що містив 26,34 г (0,01 моль) калієвої солі N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти у 150 мл води, додавали розчин 20,26 г (0,1 моль) 1-хлор-2,4-динітробензолу у 150 мл етанолу при перемішуванні. Через 45 хв випав осад. Реакційну суміш залишали на 12 год при кімнатній температурі, розбавляли водою. Осад відфільтровували, сушили. Одержано 31,2 г. Вихід – 80 %, $t_{\text{пл}}$ – 178–179 °С.

3-Сульфолан-3-метиленовий ефір 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (44). Синтезована аналогічно сполуці 38. Одержано 3,45 г ефіру. Вихід – 74 %, $t_{\text{пл}}$ – 134–135 °С.

Література

1. Thorn G.D., Ludwig R.A., *The dithiocarbamates and related compounds*, Amsterdam; New York; Elsevier publishing comp., 1962.
2. Бьрько В.М., *Дитіокарбаматы*, Москва, Наука, 1984.
3. Lozzo F., Trolani N., Lorusso S., Santi R., Pat. 4390705 USA, Publ. 28.06.83.
4. Tewksbury L. B., Pat. 2476688 USA, Publ. 19.07.49.
5. Tewksbury L. B., Heikilla S. S., Pat. 2640834, Publ. 02.06.53.
6. Дульнев П.Г., А. с. 721793 СССР, *Бюл. изобр.*, 1980, (10), 182.

7. Morris R.C., Horowitz R. M., Pat. 2469838 USA, Publ. 05.10.49.
8. Дульнев П.Г., Безменова Т.Є., Малюк Л.Г., А.с. 622814, *Бюл. изобр.*, 1978, (33), 173.
9. Высоцкая Н. А., Огурцов Н. А., Ревина А. А., Краснова В. А., *Химия высоких энергий*, 1988, **22** (2), 113.
10. Subramanian T., Padmakumar R., Bhat S., *Syn. Commun.*, 1997, **27** (23), 4067–4072.
11. Suzuki T., Ohyabu H., Takayama H., *Heterocycle.*, 1997, 46, 199–202.
12. Lee S.J., Tzeng C.B., Liu Y.I., Chien C.J., Chou T.S., *J. Org. Chem.*, 1997, 62(22), 7812–7819.
13. Zagar J., Pat. 6,096,689 USA, Publ. 01.08.2000
14. Argyle C.S., Goadby S.C., Mason K.G., Reed R.A., Smith M.A., Stern E.S., *J. Chem. Soc. C.*, 1967, (21), 2156–2170.

Надійшла до редакції 5 лютого 2001 р.

Синтез солей и эфиров сульфоланил-3-дитиокарбаминовых кислот

П.И. Пархоменко, О.А. Мусиенко, С.Н. Курильчик, Л.М. Криль, В.И. Пархоменко

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

Обобщены результаты синтеза солей и эфиров сульфоланил-3-дитиокарбаминовых кислот. Исследовано взаимодействие 3-аминотиолан-1,1-диоксида, 3-амино-3-метилтиолан-1,1-диоксида, N-метил-N-(диоксотииоланил-3)амина и N-метил-N-(3-метил-1,1-диоксотииоланил-3)амина с сероуглеродом в присутствии гидроксидов щелочных металлов или аминов. Приведены реакции некоторых полученных солей 1,1-диоксотииоланил-3-дитиокарбаминовых кислот с галогеналкилами (арилами) и растворимыми в воде солями двухвалентных металлов.

Synthesis of salts and ethers (1,1-dioxo-tetrahydrothiophen-3-yl)-dithiocarbamic acids

P.I. Parkhomenko, O.A. Musienko, S.N. Kurilchik, L.M. Kril, V.I. Parkhomenko

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

The results of synthesis of salts and ethers (1,1-dioxo-tetrahydrothiophen-3-yl)-dithiocarbamic acids are generalized. The interaction of 1,1-dioxo-tetrahydrothiophen-3-yl-amine, (1,1-dioxo-tetrahydrothiophen-3-yl)-methyl-amine, 3-methyl-1,1-dioxo-tetrahydrothiophen-3-yl-amine and methyl-(3-methyl-1,1-dioxo-tetrahydrothiophen-3-yl)-amine with carbon disulfide at the presence of hydroxides of alkali metals or amines is studied. Reactions of salts of dithiocarbamic acids with alkyl (aryl) halogenides and water soluble salts of divalent metals are presented.

Возможности применения метода непрерывного вдавливания для оценки прочностных свойств алюмоаэрогелей

Ю.А. Никитин, К.Н. Хоменко, В.В. Брей

Институт химии поверхности НАН Украины,
Украина, 01164 Киев, ул. Генерала Наумова, 17; факс: (044) 444-35-67

Метод микромеханических испытаний, основанный на непрерывной регистрации процесса вдавливания индентора, достаточно широко применяется при испытании поверхностного слоя композиционных материалов. В настоящее время он используется при оценке прочностных свойств композиционных материалов на основе металлов, керамики, графита, резины, покрытий, пленок и полупроводниковых материалов. Показаны некоторые возможности метода непрерывного вдавливания индентора для оценки прочностных свойств композиционных материалов, используемых для катализаторов. Такая оценка показала необходимость методологической доработки технологии микромеханических испытаний. Установлено, что в зависимости от формы используемого индентора можно регистрировать как традиционные, так и нетрадиционные диаграммы деформирования поверхностного слоя, а при использовании традиционных формул для расчета микротвердости необходима корректировка получаемых расчетных значений. Оработана методология микромеханических испытаний при повторно-статическом нагружении. Экспериментальные результаты показали, что метод непрерывного вдавливания индентора высокочувствителен к процессам структурной перестройки поверхностного слоя исследованных материалов и может быть использован при оптимизации состава и технологических процессов получения новых пористых катализаторов.

В настоящее время традиционные микромеханические испытания поверхностного слоя различных материалов на микротвердость подтвердили практическую важность получаемой информации и стали общепринятыми для различных композиционных материалов. Развитием традиционных способов испытания на твердость явилось появление метода непрерывного вдавливания индентора – метода кинетической твердости.

Реализация метода осуществляется путем одновременной регистрации глубины внедрения индентора h и нагрузки P , на основе чего строятся двухкоординатные диаграммы $P=f(h)$ (рис. 1). Метод непрерывного вдавливания индентора помимо определения истинной и восстановленной твердости позволяет произвести оценку ряда параметров, характеризующих физико-механические и структурные свойства материала.

Исследователями [1] определены возможности этого метода для:

- выявления кинетических и структурных закономерностей микропластической деформации и оценки микрон неоднородностей на кривых активного нагружения;
- оценки упругих и релаксационных свойств поверхностного слоя с использованием оценки величины упругого восстановления глубины отпечатка;
- оценки модуля упругости, анизотропии свойств, закономерностей ползучести и релаксации напряжений;
- оценки поверхностной энергии или вязкости разрушения (для хрупких материалов).

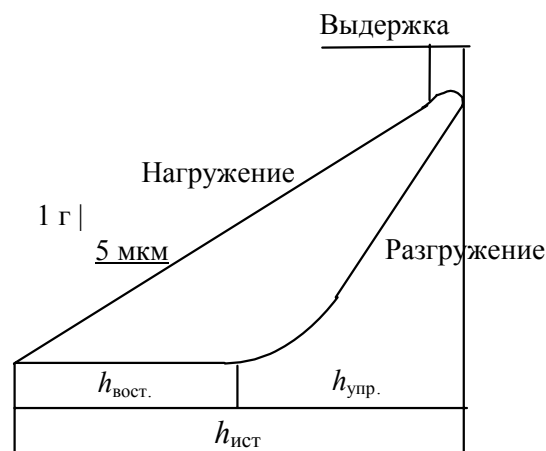


Рис. 1. Диаграмма деформирования

Развитие аппаратных средств измерения позволили реализовать метод непрерывного вдавливания индентора в виде прибора "Микрон" для исследований и оценки микротвердости, модуля упругости, энергетических характеристик деформирования и других важных физико-механических свойств поверхностного слоя различных материалов [2], в особенности для тонких и сверхтонких пленок, покрытий, порошковых компактов, порошков и др.

Важным практическим развитием микромеханических испытаний является возможность автоматизированной оценки коэффициента вариации микротвердости в виде функции от глубины отпечатка, которая характеризует структуру материала и характер силового

взаимодействия структурных фрагментов. Для пористых материалов коэффициент вариации должен коррелировать с распределением пор по размерам, а оценка модуля Юнга позволяет произвести оценку общей пористости материала.

В данной работе представлены некоторые возможности применения метода непрерывного вдавливания для исследования алюмосиликатных систем. Интерес к изучению последних определяется их широким использованием в качестве катализаторов и носителей катализаторов. Это относится как к кристаллическим алюмосиликатам – цеолитам [3, 4], так и к различным типам аморфных алюмосодержащих кремнеземов [5], которые используются в виде цилиндрических гранул [6].

Методика получения образцов

Исходным материалом для получения цилиндрических гранул алюмокремнезема служил алюмоаэросил, который был получен путем совместного гидролиза паров SiCl_4 и AlCl_3 в пламени воздушно-водородной горелки на Калушском опытном заводе Института химии поверхности НАН Украины. Полученный смешанный оксид представлял собой легкий (50 г/л) белый порошок с удельной поверхностью 180 $\text{м}^2/\text{г}$ и мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26,17$ (6,1 % (мас.) Al_2O_3). Алюмоаэросилогели готовили путем механического диспергирования в жидкой фазе алюмоаэросила или смеси аэросила с пирогенным оксидом алюминия в весовом соотношении 1:1 с последующей формовкой в цилиндрические гранулы методом экструзии по методике, апробированной для аэросилогеля [7].

В результате получили образцы в виде гранул диаметром 5 мм и высотой 5 мм. Сушка образцов проводилась на воздухе в сушильном шкафу при 20 и 120 °С. В качестве дисперсной среды были выбраны: дистиллированная вода, 3%-е растворы аммиака, мочевины, метасиликата натрия. Сформованные гранулы подвергались гидротермальной обработке в автоклаве при 120 °С. Время гидротермального модифицирования гранул варьировали от 1 до 24 ч.

Для сравнительного анализа использовали также образцы катализаторов ZSM-5 с различным содержанием алюмоаэросила (2,24–11,62 %).

Методики исследования образцов

Оценка прочностных свойств микрообразцов алюмоаэросилогелей и катализаторов осуществлялась с помощью прибора “Микрон”, снабженного автоматизированной системой, обеспечивающей синхронное изменение усилия в процессе нагружения и разгружения, что позволяло исключить воздействие динамических нагрузок в момент касания индентора о поверхность материала и обеспечивало высокую точность регистрации нагрузки и глубины внедрения. Диапазон рабочих нагрузок с использованием шарового инден-

тора диаметром 1 мм и индентора Виккерса составили от 1 до 10 г. Испытания проводили как при непрерывном, так и при повторно-статическом деформировании. Скорость нагружения равнялась 1 г/с.

Результаты *микромеханических испытаний при непрерывном нагружении* показали, что при исследовании пористых микро-образцов следует использовать небольшие нагрузки на индентор. Это привело к необходимости учета уровня предварительных нагрузок на последний. И в этом случае оценку величины микротвердости нужно производить по корректируемым формулам:

$$HVh = 37,8 (P + \Delta P) / h_{\text{ист}}^2 ;$$

$$HBh = P + \Delta P / \pi d_{\text{ш}} h_{\text{ист}},$$

где P – усилие, приложенное к индентору; ΔP – уровень предварительной нагрузки на индентор; $h_{\text{ист}}$ – истинная глубина внедрения индентора; $d_{\text{ш}}$ – диаметр шарового индентора.

При использовании индентора Виккерса HV на поверхности образцов могут быть деформированы участки материала, соответствующие межпоровым пространствам. В этом случае кривая деформирования поверхности может быть сопоставлена с таковой объемного одноосного деформирования материала (рис. 2, а, 1). При увеличении нагрузки такие участки материала могут локально разрушаться.

Применение шаровых инденторов показывает возможность получения традиционных кривых деформирования поверхностного слоя материала с оценкой по ветви кривой разгружения локального модуля упругости (рис. 2, а, 2). Выбор разной степени деформирования поверхностного слоя достигался путем изменения диаметра шарового индентора.

Результаты *микромеханических испытаний при повторно-статическом нагружении* показали возможность определения энергии упругого деформирования $\mathcal{E}_{\text{упр}}$, энергии пластического $\mathcal{E}_{\text{пласт}}$ и энергии неупругого деформирования $\mathcal{E}_{\text{неупр}}$ поверхностного слоя. Последняя представляет собой энергию поглощения (рассеивания) поверхностным слоем части общей энергии деформирования поверхности материала: $\mathcal{E}_{\text{общ}} = \mathcal{E}_{\text{упр}} + \mathcal{E}_{\text{пласт}}$ (рис. 2, б). Такое представление диаграмм деформирования поверхностного слоя образцов алюмоаэросилогелей позволило ввести структурный критерий $D_{\text{стр}}$, который соответствует части общей энергии, поглощаемой (рассеиваемой) поверхностным слоем материала в процессе его деформирования. В системе алюмоаэросилогелей структурный критерий $D_{\text{стр}}$ является чувствительным параметром к воздействию дисперсной среды, который имеет нелинейный характер в режиме повторно-статического нагружения при увеличивающейся нагрузке.

Оценку параметров пористой структуры осуществляли путем измерения удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) об-

разцов методом тепловой десорбции аргона на хроматографе ЛХМ-72. Общий объем пор (V_{Σ}) определяли по водопоглощению из жидкой фазы.

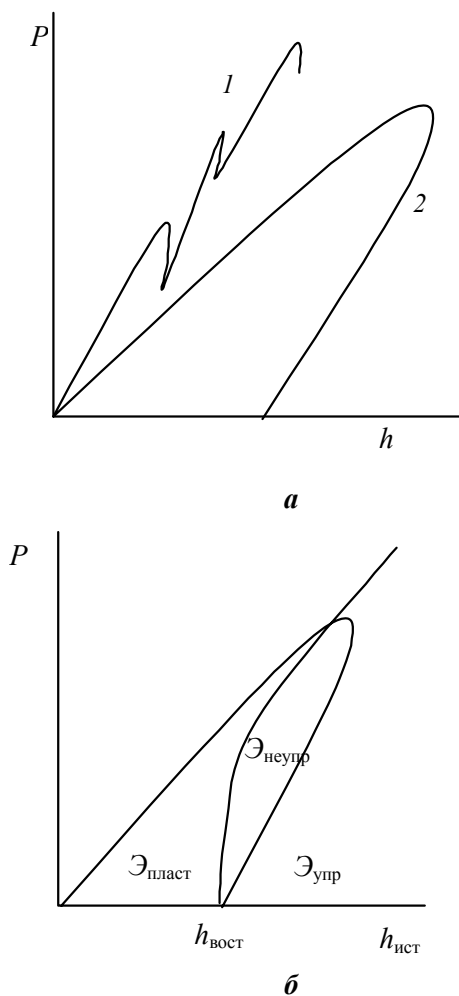


Рис.2. Деформирование поверхностного слоя алюмоаэросилогелей: *a* – непрерывное (1 – индентор Виккерса, 2 – шаровой индентор); *б* – повторно-статическое (шаровой индентор)

Результаты и обсуждение

Результаты анализа диаграмм непрерывного деформирования поверхностного слоя образцов алюмоаэросилогелей и характеристик структуры показали, что дисперсная среда оказывает разное влияние на сопротивляемость образцов.

С одной стороны введение пирогенного Al_2O_3 в систему аэросила не приводит к изменению анизотропии свойств как вдоль, так и перпендикулярно оси микро-образцов. С другой – использование в качестве дисперсной среды 3%-го раствора аммиака ведет к существенному изменению анизотропии свойств и аэросила (табл. 1, образец № 2), и алюмоаэросилогеля (образец № 6).

Таблица 1. Влияние дисперсной среды на структурные и прочностные свойства алюмоаэросилогелей (сушка при 120 °С)

Номер образца	Система	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$HB_h^{вд}$, МПа	$HB_h^{пер}$, МПа
1	AA-H ₂ O	82,00	1,377	1,54	0,73
2	AA-3% NH ₃	86,70	1,032	0,82	1,12
3	AA-3% CO(NH ₂) ₂	87,10	1,440	1,41	1,00
4	AA-AL ₂ O ₃ -H ₂ O	86,70	1,320	1,98	1,54
5	AA-AL ₂ O ₃ -3 % CO(NH ₂) ₂	92,60	–	2,30	1,60
6	AA-AL ₂ O ₃ -3 % NH ₃	117,46	1,170	1,54	1,98
7	AA-AL ₂ O ₃ -3 % Na ₂ SiO ₃ ·9 H ₂ O	67,70	–	1,73	1,75

Воздействие 3%-ого водного раствора метасиликата натрия позволяет добиться в материале алюмоаэросилогелей однородных свойств. Прочность микрообразцов как вдоль оси ($HB_h^{вд}$), так и перпендикулярно ей ($HB_h^{пер}$) одинакова (табл. 1, образец № 7).

Следует отметить, что метод непрерывного вдавливания оказался более чувствительным к оценкам влияния дисперсной среды на структурные свойства алюмоаэросилогелей, чем к оценке удельной поверхности ($S_{уд}$) и общего объема пор (V_{Σ}) (табл. 1).

Испытания цилиндрических микрообразцов вдоль оси ($HB_h^{вд}$) и перпендикулярно ей ($HB_h^{пер}$) свидетельствуют, что прочность образцов алюмоаэросилогелей (образцы № 4–7) выше таковой аэросила на 50–70 % (образцы № 1–3). Это можно объяснить увеличением числа контактов на единицу сечения образца вследствие более высокой дисперсности пирогенного Al_2O_3 по сравнению с аэросилом (AA), а также суммарным уменьшением объема пор.

Исследования воздействия гидротермальной обработки на прочностные свойства и параметры пористой структуры алюмоаэросилогелей показали, что прочность образцов в области небольших временных интервалов повышается (рис. 3, *a*). Однако, суммарный объем пор (рис. 3, *б*) и величина удельной поверхности (рис. 3, *в*) практически не изменяются. Это свидетельствует, что метод непрерывного вдавливания индентора является более чувствительным к процессам структурной перестройки поверхностного слоя материала алюмоаэросилогелей, чем традиционные методы структурных измерений.

Следует отметить, что микромеханические испытания по Бринеллю HB позволяют произвести интегрированную оценку прочности, поскольку в процессе испытаний деформированию подвергаются достаточно большие участки поверхностного слоя. Микромеханические испытания по Виккерсу HV дают возможность осуществить локальную прочностную оценку структурных составляющих поверхностного слоя (табл. 2).

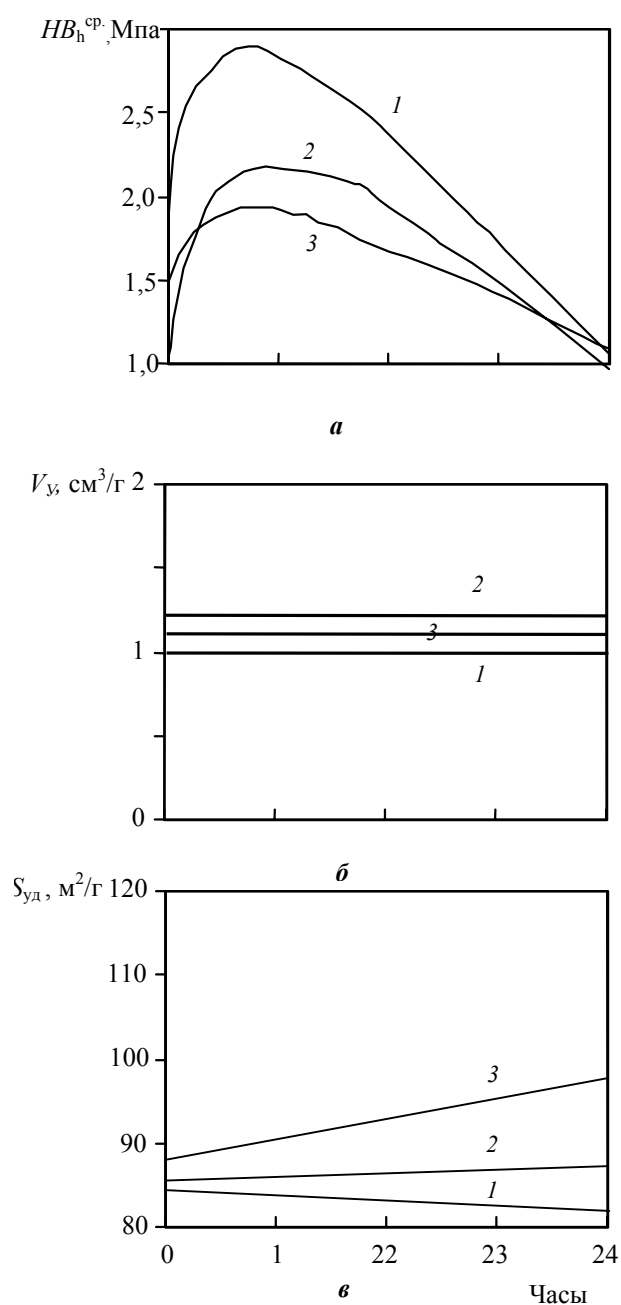


Рис.3. Воздействие времени выдержки гидротермального модифицирования алюмоаэросилогелей AA-3 % NH₃ (1), AA-3 % CO(NH₂)₂ (2), AA-Al₂O₃-H₂O (3) при T=120 °C на изменение: величины микротвердости (а), общего объема пор (б), удельной поверхности (в)

Как следует из представленных результатов, увеличение процентного содержания алюмоаэросила в катализаторах ZSM-5 приводит к однородной прочностной структуре пониженной прочности структурных составляющих. Гидротермальная

обработка этих катализаторов влечет за собой повышение неоднородности структуры и прочности структурных составляющих поверхностного слоя.

Таблица 2. Результаты микромеханических испытаний катализаторов ZSM-5

Содержание алюмоаэросила, %	Микротвердость HV_h , МПа	Среднеквадратическое отклонение HV_h , МПа	Относительное, СКО
<i>До гидротермальной обработки</i>			
2,24	190,2	110,0	0,58
5,76	149,0	68,8	0,46
11,62	65,0	32,6	0,5
<i>После гидротермальной обработки</i>			
2,24	466,0	258,5	0,56
5,76	506,0	312,0	0,62
11,62	398,0	156,0	0,4
10,0 OXA	242,2	106,9	0,44
40,0 OXA	295,8	173,0	0,59

Таким образом, на примере пористых образцов алюмоаэросилогелей и катализаторов ZSM-5 продемонстрированы возможности использования микромеханических испытаний для оценки осредненных и локальных прочностных, энергетических характеристик поверхностного слоя, которые так важны при оптимизации состава и технологических процессов получения новых пористых композиционных катализаторов.

Литература

1. Бульчев С.И., Алехин В.П., Шорошов М.Х., Исследование физико-механических свойств материалов в приповерхностных слоях и микрообъемах методом непрерывного вдавливания индентора, *Физика и химия обраб. материалов*, 1979, (5), 69–71.
2. Запорожец В.В., Закиев И.М., Никитин Ю.А., Прибор для испытаний материалов на микротвердость, АС 1793294 СССР, *Бюл. изобрет.*, 1993, (5).
3. Масагутов Р.М., *Алюмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов*, М., Химия, 1975, 272.
4. *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Под ред. Дж. Рабо, М., Мир, 1980, Т. 1, 506.
5. Брей В.В., Губа Г.Я., Гуляницкая Н.Я. и др., *Журн. прикл. химии*, 1994, **67** (3), 377–379.
6. Дзисько В.А., Тарасов Д.В., Вишнякова Г.П., *Кинетика и катализ*, 1967, **8** (1), 193–197.
7. Павленко Н.В., Кочкин Ю.Н., Власенко Н.В., Хоменко К.Н., Брей В.В., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, (2), 111–115.

Поступила в редакцию 26 февраля 2001 г.

Можливість застосування методу неперервного вдавлювання для оцінки міцнісних властивостей алюмоаеросилогелей

Ю.О. Нікітін, К.М. Хоменко, В.В. Брей

*Інститут хімії поверхні НАН України,
Україна, 01164 Київ, вул. Генерала Наумова, 17; факс: (044) 444-35-67*

Метод мікромеханічних випробувань, який ґрунтується на неперервній реєстрації процесу вдавлювання індентора, досить широко використовується під час випробувань поверхневого шару композиційних матеріалів. На сьогодні він застосовується при оцінці міцнісних властивостей композиційних матеріалів на основі металів, кераміки, графіту, гуми, покриття, плівок і напівпровідникових матеріалів. Показано деякі можливості методу неперервного вдавлювання індентора для оцінки міцнісних властивостей композиційних матеріалів, що використовуються для каталізаторів. Така оцінка показала необхідність методологічної доробки технології мікромеханічних випробувань. Встановлено, що залежно від форми індентора, що використовується, можна реєструвати як традиційні, так і нетрадиційні діаграми деформування поверхневого шару, а у разі застосування традиційних формул для розрахунку мікротвердості необхідне корегування отриманих розрахункових значень. Відпрацьована методологія мікромеханічних випробувань під час повторно-статичного навантаження. Експериментальні результати показали, що метод неперервного вдавлювання індентора високочутливий до процесів структурної перебудови поверхневого шару матеріалів, що досліджуються, і може бути використаний у разі оптимізації складу і технологічних процесів отримання нових пористих каталізаторів.

Possibilities of application method of continuous pressing of an indenter for an evaluation mechanical properties catalyst's material

Y.A. Nikitin, K.N. Chomenko, V.V. Brey

*Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17, The General Naumov Str., Kiev, 01164, Ukraine, Fax:(044) 444-35-67*

Method of micromechanical tests, based on continuous registration of indenter pressing process is widely used for composition materials surface layer testing. Nowadays this method is also used for the estimation of composition materials (metals, ceramic objects, graphite, rubber, coverings, films and semiconductors served as a basis) strength. Some advantages of indenter continuous pressing for composition materials (used as catalysts) strength estimation have been illustrated. Estimation of such materials strength has revealed the necessity of methodology improvement of micromechanic testing technology. It been stated that depending on the form of the indenter it is possible to registrate both traditional and non-traditional diagrams of surface layer deformation. In case of traditional microhardness calculation formula use the adjustment of the received data is needed. Results of the experiment testifies to the possibility of the described method use, when optimising composition and technological processes of new porous catalysts production.

Металокомплексні сполуки на основі похідних сульфолену-3: біологічна активність

В.В. Суховєєв

Ніжинський державний педагогічний університет ім. Миколи Гоголя
Міністерства освіти і науки України,
Україна, 16602 Ніжин, вул. Кропив'янського, 2; факс: (04631) 2-23-27

Узагальнено дослідження біологічної дії сульфоланвмісних металокомплексів. Зроблено висновки щодо характеру впливу на біологічну активність (біоцидну, фунгіцидну, фармакологічну та рістрегулюючу) природи центрального атома М та координаційного вузла, стеричних властивостей замісників у складі ацидоліганду, електронної природи замісників у координованих лігандах та концентрації металокомплексу. Виявлено основні емпіричні фактори, які визначають взаємозв'язок: будова металокомплексу – його біологічна активність.

Металокомплексні сполуки широко застосовуються у нафтохімічній промисловості, сільському господарстві, фармакології, медицині та інших галузях народного господарства. Їх поліфункціональним властивостям присвячено багато публікацій [1–16].

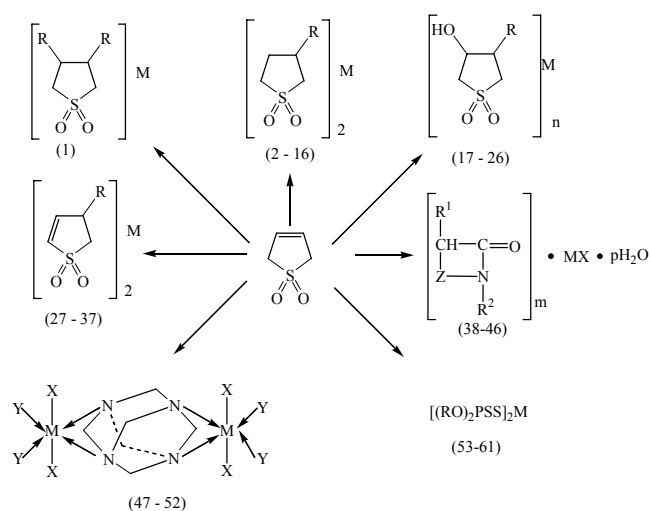
Пошук нових біологічно активних речовин серед координаційних сполук металів є перспективним, оскільки вони включають фізіологічно активні ліганди та іони перехідних і неперехідних металів. Біокоординаційні сполуки виявляють рістрегулюючу і гербіцидну [5, 12, 13], біоцидну [14], фунгіцидну [15] та фармакологічну [7, 8] дії. Перспективними серед цього класу сполук можуть бути металокомплекси на основі похідних сульфолену, уротропіну та лактамів.

Сульфолен-3 (або 3-тіолен-1,1-діоксид) та його похідні поєднують у собі біонестійкість, малу токсичність та високу реакційну здатність, тому застосовують як хімічні засоби захисту рослин [17]. Так, дослідження біологічної активності солей сульфоландитіокарбамінової кислоти, започатковані Т.Е. Безменою [18], привели до успішного впровадження останніх Л.М. Шкарапутою із співробітниками в практику сільського господарства як препарату "Сульфокарбатіон-К" [19]. Але до появи робіт [20–62] були відсутні дослідження із синтезу та вивчення практично корисних властивостей металокомплексних сполук на основі похідних сульфолену-3. Останнім часом виконано цикл систематичних досліджень з біологічної активності сульфоланвмісних металокомплексів, результати яких викладено у роботах [20–45]. Систематизація цього експериментального матеріалу є метою даної статті.

Методологія та методи досліджень

Об'єктами дослідження у вищезазначених роботах є синтезовані металокомплекси, що містять такі сульфоланвмісні ліганди, як ацетати (1, 2, 27), амінокарбоксилати (3–12, 17–26, 28–37), азометини (13, 14), дитіо-

карбамідати (15), дитіокарбазинати (16), а також відомі з літератури і вперше синтезовані *bis*(органодитіофосфати) металів (53–61) і металокомплекси на основі лактамів (38–47) та уротропіну (48–52):



де $n = 2$; R: CH_2COO^- (1, 2, 27); $\text{NHCH}_2\text{COO}^-$ (L: H (3, 17, 28); CH_3 (4, 18, 29); $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (5, 19, 30); $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (6, 20, 31); CH_2SH (7, 21, 32); $\text{CH}_2\text{S}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CHCOO}^-$ ($n = 1$; 8, 22, 33); CH_2COO^- (9, 23, 34); $(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$ (10, 24, 35); $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (11, 25, 36); $\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2$ (12, 26, 37) $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{O}$ -о (13); $\text{NHNC}_6\text{H}_4\text{O}$ -о (14); NHCS^- (15); NHNHCS^- (16); $m = 1-3$; $p = 0-2$; X: 2Cl^- ; SO_4^{2-} ; Z: 3,4-сульфолан, R^1 : H, R^2 : H (38); C_4H_9 -*трет* (39); C_6H_5 (40); $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*n* (41); $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -*n* (42); NH_2 (43); R^1 : CONH_2 , R^2 : H (44); Z: $(\text{CH}_2)_4$, $\text{R}^1=\text{R}^2$: H (45, 46); X: Cl, Y: сульфолан (47); сульфолен-3 (48); ДМСО (49); ДМФА (50); ацетонітрил (51); івін (52); сульфолан-3,4-*bis*- (53); 2-сульфолен-4-*ил*- (54); CH_3 (55); C_2H_5 (56); *ізо*- C_3H_7 (57); *трет*- C_4H_9 (58); C_6H_{11} -*цикло* (59); C_6H_5 (60); *о*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (61); M: Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Sn, Mn, Fe, Co, Ni.

Для металокомплексів ML_n характерні такі особливості, як різні: природа центрального атома M при ізолигандному оточенні L ; природа координаційного вузла; електронні властивості замісників у ліганді та просторова будова лігандного оточення.

Дослідження біоцидної дії металокомплексів проведено у складі дизельного палива Л-0,2-40 та авіаційного гасу ТС-1 (ГОСТ 10227-86) відповідно до спрощеної методики Міжнародної женевської електрохімічної комісії [14]. Як тест-об'єкт використано штамп пліснявого гриба *Cladosporium resinae*, колонію якого пророщували в поживному середовищі на основі мінералізованого агару [21, 22]. Ураженість нафтопродуктів цим грибом оцінювали за п'ятибальною шкалою.

Для дослідження фунгіцидної дії ML_n як тест-об'єкти використані міцелії грибів *Fusarium oxysporum*, *Helminthosporium sativum*, *Phytophthora infestans*, *Sphaelotheca panici-miliacei*, а також збудники борошнистої роси огірків (*Erysiphe cichoracearum* D.C., *Sphaerotheca fuliginea* Poll. F. *cucumidis* Jacz.), коренеїда цукрового буряку (бактерії *Rhizoctonia Aderholdii* Kol., *Fusarium* sp., *Aphanomyces cochlioides* Dres. та грибоформа *Phoma betae* Fr.), бурі іржі пшениці (*Puccinia triticina* Eriks.), сирі гнилі бобів (*Botrytis cinerea* Pers.) [21, 23-37].

Антивірусну активність досліджено на штаммах герпес-, покс-, орто-, міксо-, параміксо-, рабдо-, тога-, рота- і пікорнавірусів, які розмножуються в тканинних культурах. Як тест-об'єкти на антибактеріальну активність використані штами стафілококу золотистого 209-P та кишкової палички 675 [23, 31-39].

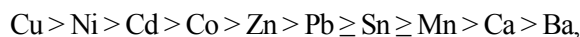
Для виявлення впливу сульфоланмісних металокомплексів на ріст і розвиток рослин як тест-об'єкти використані проростки кукурудзи, пшениці, рису, кресалату і насіння зернових, овочевих, баштанних та технічних культур; як еталони – гідрозид малеїнової кислоти (ГМК) (інгібітор росту рослин) [25], Емістим С (стимулятор) та хлорхолінхлорид (ретардант) [45]. Рістрегулюючу дію визначали за зміною лінійної довжини кореневої та надземної частин рослини та їх сирі маси. Досліди проводилися при концентраціях препаратів 10^{-2} ; 10^{-3} , 10^{-4} та 10^{-5} % [21, 23, 25-27, 32-36, 40-62].

Дослідження біоцидної дії. При тривалому зберіганні палив, олив і пластичних мастил відбувається погіршення їх експлуатаційних показників [14, 21], що пояснюється враженням нафтопродуктів такими грибами, як *Cladosporium resinae*, *Fusarium oxysporum* тощо [63]. Органічні присадки до палив і олив, як правило, не виявляють біоцидної дії [21]. Тому пошук біоцидних присадок до нафтопродуктів серед металокомплексних сполук є доцільним [14].

Результати досліджень біоцидної та фунгіцидної активності сульфоланвмісних металокомплексів подано у [14, 21-39]. Аналіз результатів, що характеризують біоцидні властивості металокомплексів ML_n , до-

зволив нам виявити вплив природи центрального атома M при ізолигандному оточенні L ; природи координаційного вузла; електронних властивостей замісників у ліганді та просторової будови лігандного оточення щодо до міцелію грибів *Cladosporium resinae* та *Fusarium oxysporum*.

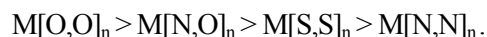
Природа центрального атома. Для сульфоланвмісних металокомплексів, які мають однакове лігандне оточення L , але відрізняються за природою центрального атома M , біоцидна ефективність змінюється, як правило, в такій послідовності [14]:



тобто найвищу біоцидну активність виявляють металокомплекси перехідних металів (купрум, нікель та кадмій). Неперехідні метали (кальцій та барій) є найменш ефективними.

Природа координаційного вузла. Для порівняння впливу природи координаційного вузла в ML_n нами досліджено металокомплекси на основі сульфолан- та сульфолоноцтових кислот (координаційний вузол – $M[O, O]_n$) [20, 23, 29]; лактамів [26, 30, 32] та азометинів [23, 29] (координаційний вузол – $M[N, O]_n$); дитіокарбамінової [23, 24, 28, 29] та дитіофосфорної [14, 21, 22, 25, 27] кислот (координаційний вузол – $M[S, S]_n$); гексаметилентетраміну (ГМТА) та ацетонітрилу (координаційний вузол – $M[N, N]_n$), сульфолану, сульфолену, івіну, ДМСО та диметилацетаміду (координаційний вузол – $M[N, O]_n$) [48].

Зменшення біоцидної активності при однаковому центральному атомі відбувається в такій послідовності:



Відповідно до даних табл. 1 природа координаційного вузла суттєво впливає на біоцидні властивості металокомплексів. Найефективнішими є металокомплекси з координаційними вузлами $M[O, O]_n$ і $M[S, S]_n$. Заміна кисню на нітроген призводить до зменшення біоцидної дії на 44-80 %. Металокомплексні сполуки, що мають координаційний вузол $M[N, N]_n$, майже не виявляють біоцидної дії.

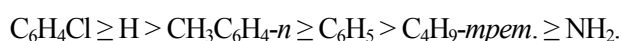
Таблиця 1. Залежність біоцидної ефективності металокомплексів ML_n від природи координаційного вузла

Кординаційний вузол (сполука)	<i>Cladosporium resinae</i> , бали	<i>Fusarium oxysporum</i> , %
$Cd[O, O]_n$ (1)	1	100
$Cd[N, O]_n$ (38)	2-3	40
$Cd[N, O]_n$ (13)	2-3	20
$Cd[N, O]_n$ (50)	2-3	46
$Cd[S, S]_n$ (15)	2	88
$Cd[S, S]_n$ (53)	2	38
$Cd[N, N]_n$ (51)	4	12

Таким чином, найефективнішими металокомплексами, що мають біоцидні властивості, є ацетати, лактами та дитіокарбамати. Металокомплекси на основі гексаметилентетраміну та ацетонітрилу не є ефективними для пошуку нових присадок, що виявляють біоцидну дію.

Електронна природа замісників у координованих лігандах. Дослідження впливу на біоцидну ефективність металокомплексів ML_n електронної природи замісників у координованих лігандах, спряжено зв'язаних з координаційним вузлом, проведено на комплексах (38–43) (табл. 2).

Згідно з одержаними даними, біоцидна ефективність комплексів зменшується в ряду замісників R^2 :



Слід зазначити, що даний ряд добре корелює з рядом зменшення електронно-донорних властивостей замісників R^2 .

Таблиця 2. Залежність біоцидної ефективності металокомплексів (38–43) від електронної природи замісників R^2 у координованих лігандах

Замісник R^2 , (сполука)	Пригнічення росту міцелію	
	Cladosporium resinae, бали	Fusarium oxysporum, %
H (38)	2	40
$C_4H_9-трет.$ (39)	3	13
C_6H_5 (40)	2–3	20
$CH_3C_6H_4-n$ (41)	2–3	27
C_6H_4Cl (42)	2	46
NH_2 (43)	3	8

Просторова будова лігандного оточення. Автори праць [14, 21, 25] провели дослідження залежності біоцидної дії металокомплексів (53–61) від стеричних властивостей замісників R у лігандах. Характерною особливістю будови цих комплексів є те, що вони мають близькі полярні характеристики замісників R, але суттєво відрізняються за об'ємом (табл. 3).

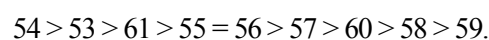
Таблиця 3. Залежність біоцидної ефективності металокомплексів загальної формули $[(RO)_2P(S)S]_2Ni$ від стеричних властивостей замісників

Замісник R	Пригнічення Cladosporium resinae, бали
C_2H_5O	3
$i-C_3H_7O$	3
$трет-C_4H_9O$	4
$C_6H_{11}O$	4
C_6H_5O	2
$CH_3C_6H_4O$	3
Сульфолан-3,4-біс	1
2-Сульфолан-4-іл	1

За даними табл. 3, біоцидна властивість металокомплексів залежить і від стеричних властивостей замісників. Так, аліфатичні сполуки, що мають нерозгалужену будову, є більш ефективнішими у порівнянні з розгалуженими.

Доослідження впливу просторової будови ліганду проведено на комплексах купруму, кадмію, кобальту, ніколу, стануму та цинку [21]. Встановлено, що аліфатичні замісники спричиняють, загалом, помірну біоцидну активність. Якщо лігандом є нафтенівий радикал (59), спостерігається послаблення біоцидної дії комплексів стануму, плумбуму та ніколу. Сульфолан- та сульфоланвмісні комплекси (53, 54) купруму мають найбільшу біоцидну дію.

Залежно від просторової будови ліганда біоцидна активність металокомплексів зменшується в такому ряду:

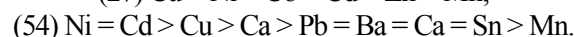
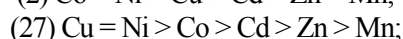
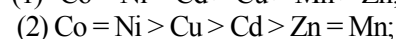
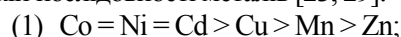


Одержані дані свідчать про необхідність пошуку ефективних біоцидних присадок серед сульфоланвмісних металокомплексних сполук.

Дослідження фунгіцидної дії. Досліди щодо фунгіцидної активності синтезованих комплексів металів подано в працях [21, 23–37]. Одержані результати добре корелюють з дослідженнями біоцидної дії сульфоланвмісних металокомплексів.

Встановлено [14, 15, 21, 23–25, 29], що фунгіцидна активність металокомплексів суттєво залежить від природи центрального атома, природи координаційного вузла, електронної природи замісників у координованих лігандах та природи ліганда.

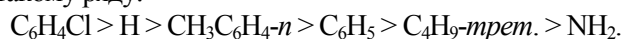
Природа центрального атома. Зменшення фунгіцидної дії на міцелій *Fusarium oxysporum* спостерігається у такій послідовності металів [23, 29]:



Наявність у молекулах карбоксилату (2) іонів ніколу та кадмію на 100 % пригнічує ріст міцелій *Fusarium oxysporum* та *Helminthosporium sativum*. Заміна іона ніколу на кобальт сприяє зменшенню такої дії на міцелій *Fusarium oxysporum* до 73 %, а повне пригнічення росту міцелію *Helminthosporium sativum* зберігає лише біс(сульфолан-3-іл-ацетат) кобальту.

Природа координаційного вузла. За показниками табл. 1, найефективнішими серед досліджуваних речовин виявилися металокомплекси з координаційними вузлами $M[O,O]_n$ (карбоксилати), $M[S,S]_n$ (дитіокарбамати) та $M[N,O]_n$ (лактами).

Електронна природа замісників у координованих лігандах. Відповідно до даних табл. 2 фунгіцидна дія металокомплексів залежить від електронної природи замісників R^2 у координованих лігандах і змінюється в такому ряду:



Природа ліганду. Природа ліганду та його стеричні властивості суттєво впливають на фунгіцидну активність металокомплексу. Як було зазначено, найбільш ефективно справляють вплив на міцелій грибів *Fusarium oxysporum* та *Helminthosporium sativum* карбоксилати, дитіокарбамати та металокомплекси на основі лактамів. Для металокомплексних сполук на основі купруму фунгіцидна ефективність зменшується в такій послідовності [23, 29]:

$27 > 15 > 1 > 2 > 42 > 53 > 54 > 16 > 14 > 48 > 13$
(для *Fusarium oxysporum*);

$27 = 2 > 1 > 15 > 42 > 53 > 13 > 16 > 14 = 48 = 17$
(для *Helminthosporium sativum*).

Слід зазначити, що металокомплекси на основі сульфоланвмісних лактамів та капролактаму виявили широкий спектр фунгіцидної активності. Найбільше така дія спостерігається у препаратів, що містять купрум хлорид, координований лактамом. Так, металокомплекс (42) пригнічує буру іржу пшениці (на 50 %), фітофтороз томатів (на 80 %), борошнисту росу огірків (на 60 %), сіру гниль бобів (на 60 %) та розвиток спор пухирчастої сажки проса *Sphacelotheca panici-miliacei* (на 100 %). Заміна атома хлору на метильну групу знижує фунгіцидну дію з 60 до 7 % щодо борошнистої роси огірків.

Металокомплекс на основі капролактаму (45) гальмує розвиток *Phytophthora infestans* на 98 %, тобто за фунгіцидною дією подібний до цинебу [64].

Більш широкий спектр дії має капролактамовий комплекс, що містить купрум сульфат (46). Він є ефективним проти фітофторозу (85–90 %) і кладоспоріозу томатів (до 100 %), переноспорозу та церкоспорозу цукрового буряку (83 %) [65].

Дослідження фармакологічної дії. Як було зазначено вище, найбільшу фунгіцидну дію мають металокомплекси з координаційними вузлами $M[O, O]_n$ та $M[S, S]_n$. Тому антивірусна та антибактеріальна дія була досліджена на сульфоланвмісних карбоксилатах та дитіокарбаматах [23, 31–39]. Доведено, що фармакологічна дія досліджуваних металокомплексів суттєво залежить від природи центрального атома, координаційного вузла та ізолігандного оточення.

Фармакологічну активність сульфоланвмісних металокомплексів досліджено в Білоруському науковому інституті епідеміології та мікробіології, а також в лабораторії антибактеріальних засобів Наукового центру безпеки біологічно активних речовин (Стара Купавна, Росія).

Природа центрального атома. Згідно даним табл. 4, вплив природи центрального атома можна розглянути на прикладі сульфолан-3,4-*bis*(ацетатів) металів (1). Найефективнішими щодо вірусу осповакцини є металокомплекси на основі кобальту та ніколу. Ці речовини виявляють широкий спектр фармакологічної дії. Так, комплекс ніколу має середню активність проти респіраторно-сінцитіального вірусу та вірусу герпесу прос-

того I типу. Його дія на вірус везикулярного стоматиту межує з токсичною дією на клітини. Металокомплекси, що містять купрум та манган, виявляють середню активність. Слід зазначити, що металокомплекс купруму має високу активність щодо респіраторно-сінцитіального вірусу.

Природа координаційного вузла. Найактивнішими виявилися карбоксилати, що містять координаційний вузол $M[O, O]_n$, тоді як сполуки на основі дитіокарбаматів (координаційний вузол $M[S, S]_n$) є менш ефективними. Так, високу антивірусну активність щодо вірусів осповакцини та герпесу простого I типу має лише сполука (15), що містить цинк. Середню активність проти вірусу везикулярного стоматиту, респіраторно-сінцитіального вірусу та вірусу класичної чуми птахів виявили металокомплекси кобальту та ніколу.

Таблиця 4. Фармакологічна активність металокомплексів (1, 2, 15, 27)

Сполука	Вірус				
	осповакцини	герпесу простого I типу	везикулярного стоматиту	респіраторно-сінцитіальний	класичної чуми птахів
15 – Co	–	–	Середня	Середня	Слабка
15 – Ni	–	Висока	–	–	Середня
15 – Zn	Висока	М. т. д.	–	–	–
2 – Co	–“–	Середня	М. т. д.	Слабка	–
2 – Ni	–“–	Слабка	Слабка	–	–
1 – Cu	Середня	–“–	–	Висока	Слабка
1 – Co	Висока	–	–	Середня	–
1 – Cd*	–	Середня	Слабка	–	М. т. д.
1 – Ni	Висока	–	М. т. д.	Середня	–
1 – Mn	Середня	Середня	–	М. т. д.	–
27 – Co	Висока	–	М. т. д.	–“–	–

Примітка: М.т.д. – межує з токсичною дією на клітини.

* – металокомплекс також активний проти вірусу венесуельського енцефаломієліту.

Природа ліганду. Вплив природи ліганду на антивірусну активність щодо респіраторно-сінцитіального вірусу можна розглянути на прикладі металокомплексів кобальту. Так, середню активність виявляють сульфолан-3,4-*bis*(ацетат) кобальту та *bis*(1,1-діоксотіолан-3-*il*-дитіокарбамідат) кобальту. Якщо лігандом у металокомплексі є сульфолан-3-*il*-, то його активність знижується. Дія сполуки, що має подвійний зв'язок у гетероциклі, межує з токсичною дією на клітини. Дослідження щодо антимікробної активності показали, що у боротьбі з вищеназваними бактеріями синтезовані металокомплекси не є ефективними. Але *bis*-(сульфолан-3-*il*-дитіокарбамат)кобальту (15) виявляє помірну дію щодо стафілококу золотистого 209-Р та кишкової палички 675 і потребує подальшого вивчення.

Таким чином, металокомплексні сполуки на основі перехідних металів можуть мати практичний інтерес для пошуку фармакологічних препаратів.

Дослідження рiстрегулюючої активностi. У працях [12–14, 21, 23, 25–27, 32–34, 36, 40–62] показано, що рiстрегулююча активнiсть досліджуваних металокомплексiв зумовлена такими факторами: природа центрального атома, природа координаційного вузла, лiгандне оточення та концентрація металокомплексу.

Природа центрального атома. Вплив природи центрального атома на рiстрегулюючу активнiсть металокомплексних сполук розкрито в роботах [12, 21, 23, 40]. Показано, що у рядi, коли до складу металокомплексу входять життєво необхіднi метали, вони можуть спричинити суттєву фізіологічну дiю на рослинний органiзм.

Так, у роботi [23] показано, що металокомплекси на основi сульфолан-3-*il*-дигіокарбамiнової кислоти виявляють значний iнгiбууючий ефект на проростках крес-салату. Iнгiбууюча ефективнiсть металокомплексiв (15) зменшується залежно від природи металiв у такiй послiдовностi:

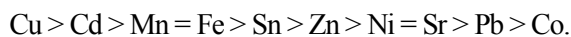


Аналогічний ряд спостерігається i для проросткiв пшеницi:



Азотетини (13, 14) залежно від природи металу виявляють дiю від iнгiбууючої до активуючої. Так, сполуки купруму, кадмiю, мангану та феруму знижують рiст кореневої системи проросткiв пшеницi, хоча комплекси стануму та цинку такої дiї не мають. У металокомплексiв стронцію, пiюмбуму та кобальту виявлено стимулюючу дiю на пiдземну частину проросткiв пшеницi.

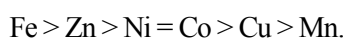
Таким чином, на данiй серiї металокомплексiв можна прослiдувати змiну iнгiбууючої дiї на стимулюючу в такому ряду металiв:



Вплив природи металу на рiстрегулюючу дiю органофосфатiв металiв розглянуто в роботi [14]. Найефективнiшими серед них виявилися сполуки, до складу яких входить iзопропiльна група (57). Коренева система рослин бiльш чутлива до дiї цих препаратiв, нiж надземна частина. За iнгiбууючою дiєю металокомплекси купруму та кадмiю перевищують еталон – гiдразид малеiнової кислоти.

Авторами публiкацiй [57, 66, 67] синтезованi N-сульфоланiламінооксигенової кислоти та їх металокомплекси i вивчена рiстрегулююча дiя одержаних сполук на перспективнi сiльськогосподарськi культури України (табл. 5, 6).

Згiдно показникам табл. 5, пiдвищення стимулюючої дiї металокомплексiв спостерігається в такому ряду металiв:



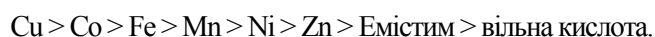
Таблиця 5. Вплив металокомплексiв на основi N-сульфоланiламінооксигенової кислоти на показники розмiрiв проросткiв сiльськогосподарськx рослин

М	Досліджувана рослина								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Co	115	110	114	113	120	123	109	124	111
Zn	105	115	109	106	109	115	105	121	113
Fe	109	110	115	105	104	107	106	113	116
Mn	120	119	114	121	118	115	110	151	112
Ni	111	109	112	113	115	114	120	130	115
Cu	120	124	115	118	121	129	124	135	123

Примiтка. Наведено середньостатистичнi значення у відсотках до Емiстиму С: 1 – кукурудза, 2 – квасоля, 3 – цукровий буряк, 4 – пшениця, 5 – овес, 6 – ячмiнь, 7 – гречка, 8 – картопля, 9 – соняшник.

Найчутливiшi до дiї металокомплексiв кукурудза, квасоля, пшениця, овес, ячмiнь, гречка, картопля та соняшник. Слiд зазначити також, що комплекс купруму ефективно впливає майже на всi досліджуванi сiльськогосподарськi культури.

За даними табл. 6, стимулююча дiя досліджуваних речовин зменшується в такому ряду:



Таблиця 6. Вплив N-сульфоланiламінооксигенової кислоти та її металокомплексiв ML_2 на рiст та енергiю проростання рiзних сiльськогосподарськx рослин 3–4-ї репродукцiї

М	Досліджувана рослина									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
L	106	107	109	105	103	102	104	100	105	102
Co	120	122	126	123	113	112	118	106	112	111
Zn	106	108	109	112	108	106	112	105	111	108
Fe	112	114	118	116	114	113	115	114	105	106
Mn	118	117	119	113	118	109	105	103	106	104
Ni	111	115	118	109	108	104	107	105	108	106
Cu	116	123	126	121	113	112	118	106	117	113
Емiстим	107	108	109	106	104	105	104	103	104	106

Примiтка. Наведено середньостатистичнi значення у відсотках до контролю проростання насiння без стимуляторiв росту: 1–9 – вiдповiдно, як в табл. 5, 10 – льон.

Природа координаційного вузла. Залежно від природи координаційного вузла металокомплексні сполуки виявляють як iнгiбууючу, так i стимулюючу дiю. Так, металокомплекси з координаційними вузлами $\text{M}(\text{O},\text{O})_n$ i $\text{M}[\text{S},\text{S}]_n$ мають iнгiбууючу дiю на рослини, а з координаційними вузлами $\text{M}[\text{N},\text{O}]_n$ i $\text{M}[\text{N},\text{N}]_n$ – стимулюючу. Дослiдження рiстрегулюючої активностi металокомплексiв на основi уротропiну показали їх високу стимулюючу ефективнiсть щодо схожостi насiння, кореневої та надземної частини сiльськогосподарськx рослин [42–45, 68, 69]. Найбiльший стимулюючий ефект виявили комплекси Co, Mn i Ba.

За стимулюючою дією на проростках крес-салату та пшениці металокомплекси Co, Mn та Ba (49) значно перевищували еталон і тому були рекомендовані для подальших досліджень. Вплив таких металокомплексів на схожість рису та накопичення сухої маси проростками розкрито у роботах [42–45].

У лабораторних дослідках на насінні цукрового буряку (табл. 7) встановлено [48], що ці металокомплекси підвищують схожість насіння на 15–25 % та врожайність коренеплодів на 18 %.

Таблиця 7. Залежність схожості насіння цукрового буряку (сорт Ювілейний) від природи металу в металокомплексі (49)

М, %	Схожість, %	
	Чашки Петрі	Ростильні (грунт)
Емістим – 0,005	91,2	84,3
Co (49) – 0,005	98,0	88,7
Mn (49) – 0,005	92,3	86,4
Ba (49) – 0,005	96,0	86,2
ДМСО – 1	91,7	83,3
Контроль – H ₂ O	82,7	76,8

Вплив металокомплексів (49) на схожість та швидкість проростання овочевих і баштанних культур (табл. 8) вивчався в лабораторних умовах. Використання препаратів на поматах, динях, кавунах та огірках виявилось досить ефективним [42–44].

Таблиця 8. Залежність схожості насіння овочевих та баштанних культур від природи металу в металокомплексі (49)

М, %	Схожість, %			
	томатів	динь	кавунів	огірків
Емістим – 0,005	96,0	82,0	76,7	86,0
Co (49) – 0,005	98,2	89,0	78,0	91,0
Mn (49) – 0,005	97,0	94,2	85,0	89,0
Ba (49) – 0,005	98,6	97,8	98,8	92,0
Fe-ДТПА – 1,5	97,6	94,4	81,2	89,8
Контроль – H ₂ O	90,5	72	76	76,7

Природа лігандного оточення. Вплив лігандного оточення на рістрегулюючу активність металокомплексів розглянуто на прикладі органодитіофосфатів металів [14, 25]. Встановлено, що залежно від природи ліганду металокомплекси виявляють як інгібуючу, так і активуючу дії. У роботі [25] показано вплив ліганду на рістрегулюючу ефективність органодитіофосфатів. За ступенем зниження інгібуючої активності щодо проростків пшениці металокомплекси можна розташувати у такий ряд:

$$57 > 56 > 53 > 61 > 54.$$

Отже, аліфатичні органодитіофосфати металів виявляють інгібуючу дію на лінійний ріст та сиру масу

пшениці, тоді як сульфоланвмісні металокомплекси – стимулюючий ефект.

Концентрація металокомплексу. Залежність рістрегулюючої активності металокомплексів від їх концентрації розкрито в [25, 43, 45].

Так, за впливом на лінійний ріст та сиру масу проростків пшениці оптимальною концентрацією металокомплексу (49), що містить як центральний атом манган, є 0,001 %. Зміна оптимальної концентрації призводить до зникнення стимулюючого ефекту [45].

У роботі [43] показано, що металокомплекс (49), який містить як центральний атом кобальт, виявляє суттєву рістрегулюючу дію на схожість насіння та енергію проростання крес-салату сорту Берлінський. Вивчено дію даного металокомплексу в концентраціях 10^{-2} – 10^{-5} %, але найоптимальнішою для його застосування – 0,0001 %.

Отже, оптимальною для виявлення стимулюючого ефекту сульфоланвмісних металокомплексів є концентрація 0,001–0,0001 %.

Таким чином, узагальнено емпіричні фактори, що впливають на біологічну активність металокомплексів. Показано, що синтез та вивчення практично корисних властивостей сульфоланвмісних металокомплексів має не тільки науковий, а й практичний інтерес для пошуку нових поліфункціональних присадок до нафтопродуктів та біологічно активних речовин.

Література

1. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексы ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
2. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия и технология металлокомплексных стабилизаторов окисления*, Киев, ИБОНХ АН Украины, 1994.
3. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Кислоты Льюиса – стабилизаторы окисления органических соединений*, Киев, ИБОНХ АН Украины, 1994.
4. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
5. Бовыкин Б.А., Карцев В.Г., Омельченко А.М. и др., *Бионеорганическая химия защиты растений*, Днепрпетровск, 1991.
6. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Металокомплексы: фармакологические свойства*, Київ, ИБОНХ НАНУ, 1999.
7. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Металокомплексные сполуки – диригенти фотосинтезу*, Київ, ИБОНХ НАН Украины, 1997.
8. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О. та ін., *Металовмісні лікарські препарати*, Київ, ИБОНХ НАН Украины, 2000.
9. Ковтун Г.О., *Нефтехимия*, 1991, 31, 246–253.

10. Бушкова Е.С., Гарановский А.Д., *Изв. Сев.-Кавк. Науч. Центра высш. шк. Естеств. Науки*, 1991, **1**, 69–81.
11. Ковтун Г.А., *Теорет. и эксперим. химия*, 1993, **1**, 3–18.
12. Суховеев В.В., *Вісн. Терноп. педуніверситету*, 1997, 24–29.
13. Суховеев В.В., *Наук. зап. НДПІ ім. М.В. Гоголя*, Ніжин, 1997, 126–134.
14. Суховеев В.В., Москаленко О.В., Ковтун Г.О., *Каталіз и нефтехимия*, 2000, (5-6), 81–87.
15. Суховеев В.В., *Наук. зап. НДПІ ім. М.В. Гоголя*, Ніжин, 1998, 85–100.
16. Ковтун Г.О., Суховеев В.В., *Укр. хім. журн.*, 2000, (9), 36–42.
17. Безменова Т.Э., *Химия тиолен-1,1-диоксида*, Киев, Наук. думка, 1981.
18. Безменова Т.Э., Скляр В.Т., Пархоменко П.И. и др., *А.с. 1093243 СССР, Оубл. 25.04.83*.
19. Даниленко В.В., Шкарапута Л.Н., Скляр В.Т. и др., *А.с. 1715277 СССР, Оубл. 29.02.92, Бюл. № 8*.
20. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.А. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1992, **42**, 71–73.
21. Москаленко О.В., *Дис. канд. хім. наук*, ІБОНХ НАН України, Київ, 2000.
22. Москаленко О., Суховеев В., Ковтун Г. та ін., *Актуальні питання ботаніки та екології, Тези конф. молодих вчених-ботаніків України*, Ніжин, 1999, 118–119.
23. Сенченко Г.Г., *Дис. канд. хім. наук*, Київ, 1993.
24. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.А. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1993, **44**, 72–74.
25. Суховеев В.В., Ковтун Г.О., Москаленко О.В. та ін., *Наук. зап. НДПІ ім. М.В. Гоголя*, 1996, **16** (1), 31–34.
26. Суховеев В.В., Ковтун Г.О., Приплавко С.О. та ін., *Досягнення сучасної фармації – в медичну практику, Тези конф.*, Харків, 1996, 77–78.
27. Суховеев В.В., Ковтун Г.О., Москаленко О.В. та ін., *Там же*, 76–77.
28. Сенченко Г.Г., Суховеев В.В., Ковтун Г.А. и др., *Перспективы создания экологически безопасных регуляторов роста растений, средств защиты и технологий их применения в производстве сельскохозяйственной продукции, Тез. конф.*, Киев, 1992, 36.
29. Сенченко Г.Г., Суховеев В.В., Ковтун Г.О. та ін., *Актуальні питання природознавства, НДПІ*, 1995, 129–132.
30. Сенченко Г.Г., Суховеев В.В., Кочерга І.І. та ін., *Тези XVII Укр. конф. з орган. хімії*, Харків, 1995, 615.
31. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Тези XIII Укр. конф. з неорган. хімії*, Ужгород, 1992, 120.
32. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Лукашов С.М., *Тез. V Всесоюз. конф. по химии гетероцикл. соединений*, Черноголовка, 1991, 65.
33. Сенченко С., Сенченко Г., Суховеев В., *Актуальні питання ботаніки та екології, Тези конф. молодих вчених-ботаніків України*, Ніжин, 1999, 130.
34. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Досягнення сучасної фармації – в медичну практику, Тези конф.*, Харків, 1996, 78–79.
35. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Сенченко С.Г. та ін., *Тези XVIII Укр. конф. з орган. хімії*, Дніпропетровськ, 1998, 428.
36. Суховеев В.В., Сенченко С.Г., Москаленко О.В. та ін., *Тези XVII Укр. конф. з орган. хімії*, Харків, 1995, 614.
37. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Досягнення сучасної фармації – в медичну практику, Тези конф.*, Харків, 1996, 79.
38. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О. та ін., *Актуальні питання природознавства, НДПІ*, 1995, 155–159.
39. Суховеев В.В., Хаскин Г.И., Лукашов С.М. и др., *Тез. V Всесоюз. биохим. съезда*, Киев, Наука, 1986, 125.
40. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О. та ін., *Актуальні питання природознавства, НДПІ*, 1995, 151–155.
41. Суховеев В.В., Приплавко С.О., Пономаренко С.П. та ін., *Наук. зап. НДПІ ім. М.В. Гоголя*, Ніжин, 1998, 81–84.
42. Суховеев В.В., Пономаренко С.П., Приплавко С.О. та ін., *Пат. № 29138 А Україна*, Оубл. 16.10.2000.
43. Суховеев В.В., Пономаренко С.П., Приплавко С.О. та ін., *Пат. N 30209 А Україна*, Оубл. 15.11.2000.
44. Суховеев В.В., Пономаренко С.П., Приплавко С.О. та ін., *Пат. № 29139 А Україна*, Оубл. 16.10.2000.
45. Суховеев В.В., Приплавко С.О., Сенченко Г.Г. та ін., *Фізіологічно активні речовини*, Харків, УкрФА, 2000, **1** (29), 76–78.
46. Суховеев В.В., Лукашов С.М., Борейко В.К. та ін., *Тези Укр. біохім. з'їзду*, Івано-Франківськ, 1987, Київ, 1987, **2**, 247.
47. Ващишина Д.Л., Суховеев В.В., Лукашов С.М. та ін., *Тези Укр. біохім. з'їзду*, Івано-Франківськ, 1987, Київ, 1987, **1**, 227–228.
48. Суховеев В.В., Борейко В.К., Пономаренко С.П. и др., *Перспективы создания экологически безопасных регуляторов роста растений, средств защиты и технологий их применения в производстве сельскохозяйственной продукции, Тез. конф.*, Киев, 1992, 17.
49. Суховеев В.В., *Там же*, 18.
50. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Тези XVI Укр. конф. по орган. хімії*, Тернопіль, 1992, 232.
51. Москаленко О.В., Сенченко С.Г., Суховеев В.В. та ін., *Тези XVII Укр. конф. з орган. хімії*, Харків, 1995, 560.
52. Сенченко Г.Г., Суховеев В.В., Кочерга І.І. та ін., *Там же*, 559.
53. Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун І.І. та ін., *Тези XIV Укр. конф. з неорган. хімії*, Київ, 1996, 114.

54. Приплавко С.О., Лофицька Л.М., Суховєєв В.В. та ін., *Вісн. студент. наук. т-ва*, Ніжин, 1997, 37–40.
55. Сенченко Г.Г., Суховєєв В.В., Ковтун Г.О. та ін., *Проблеми ботаніки і мікології на порозі третього тисячоліття, Тези Х з'їзду Укр. ботан. т-ва*, 1997, 250.
56. Суховєєв В.В., Приплавко С.О., Пономаренко С.П. та ін., *Там же*, 251.
57. Суховєєв В.В., Швидко О.В., Приплавко С.О. та ін., *Тези XVIII Укр. конф. з орган. хімії*, Дніпропетровськ, 1998, 426.
58. Суховєєв В.В., Сенченко Г.Г., *Там же*, 427.
59. Суховєєв В.В., Приплавко С.О., Пономаренко С.П. та ін., *там же*, 429.
60. Сенченко Г., Суховєєв В., Тарасенко Л. та ін., *Актуальні питання ботаніки та екології, Тези конф. молодих вчених-ботаніків України*, Ніжин, 1999, 129–130.
61. Приплавко С., Сенченко Г., Суховєєв В., *Там же*, 125.
62. Швидко О., Суховєєв В., Ковтун Г. та ін., *Там же*, 139.
63. Бирштехер Э., *Нефтяная микробиология*, Ленинград, Гостоптехиздат, 1967.
64. Шостакова С.И., Кукаленко С.С., Андреева Н.И. и др., *А.с. 782350 СССР, Оpubл. 15.07.83, Бюл. № 26*.
65. Кукаленко С.С., Удовенко В.А., Шостакова С.И. и др., *А.с. 1089948 СССР, Оpubл. 30.07.86, Бюл. № 28*.
66. Безменов А.Я., Безменова Т. Э., Матяш Л.П. и др., *А.с. 232281 СССР, Оpubл. 11.12.68, Бюл. № 1*.
67. Безменова Т.Э., Колотило М.В., Рыбакова М.В. и др., *А.с. 430101 СССР, Оpubл. 30.05.74, Бюл. № 20*.
68. Иманакуннов Б.И., Токтоматов Т., Бердиев А. и др., *А.с. 1415743 СССР, Оpubл. 30.06.90, Бюл. № 8*.
69. Власюк П.А., Приходько Н.В., Борисюк В.А. и др., *А.с. 444532 СССР, Оpubл. 30.09.74, Бюл. № 36*.

Надійшла до редакції 9 лютого 2001 р.

Металлокомплексные соединения на основе производных сульфолена-3: биологическая активность

В.В. Суховеев

Нежинский государственный педагогический университет им. Николая Гоголя, Украина, 16602 Нежин, ул. Кropyвьянского, 2; факс: (04631) 2-23-27

Обобщены исследования биологического действия сульфолансодержащих металлокомплексов. Сделаны выводы относительно характера влияния на биологическую активность (биоцидную, фунгицидную, фармакологическую и рострегулирующую) природы центрального атома М и координационного узла, стерических свойств заместителей в составе ацидוליганда, электронной природы заместителей в координированных лигандах и концентрации металлокомплекса. Обнаружены основные эмпирические факторы, определяющие взаимосвязь строения металлокомплекса – его биологическая активность.

Metal-complexes on the basis of derivative sulfolen-3: biological activity

V.V. Sukhoveev

Gogol State Pedagogical University of Nezhin, 2, Kropyvansky Str., Nizhin, Chernigiv Region, Ukraine, 16602, Fax: (04631) 2-23-27

The results of investigation of biological actions of sulpholane containing metal-complexes have been generalized. Conclusions have been made on the nature of the central atom M, and of coordinative knot, steric properties of substituents of acydoligand, electronic properties of substituents in coordinative ligands and of concentration of the metal-complexes on their biological actions (pharmacological, biocide, fungicide, growth-regulating). Basic empirical factors determining the correlation between metal-complexes structure and biological properties have been discovered.

Оцінка молекулярних взаємодій в сумішах полівінілацетат – вулканізат поліізопрену зміною щільності вузлів просторової сітки

Л.Д. Масленникова, Ф.Г. Фабуляк

Національний технічний університет України "КПІ",
Україна, 03056 Київ, пр. Перемоги, 37; факс: (044) 241-76-09

Проведено дослідження ефективної щільності взаємодій в полімерних сумішах вулканізований поліізопрен–полівінілацетат. Встановлено, що вміст полівінілацетату приводить до зміни щільності вузлів сітки в сумішах полімерів. Зміна структурної організації сумішей пов'язана з деформацією електронних хмар.

Вивчення сумішей полімерів має велике значення для виявлення властивостей в системах полімер–полімер та встановлення оптимального складу полімерної суміші [1]. Тому наукові дослідження взаємопроникних і напіввзаємопроникних полімерних сіток є актуальними, оскільки дозволяють необмежено змінювати структуру і властивості полімерних матеріалів. Це особливо важливо тому, що подальше розширення асортименту полімерів з новим комплексом властивостей може бути досягнуто тільки на основі існуючого багатотонажного виробництва мономерів, смол, каучуків та інших хімічних речовин, а не на основі створення нових полімерів різної хімічної природи. Шлях до розв'язання цієї проблеми полягає у збільшенні кількості полімерних композиційних матеріалів та розширенні теоретичних досліджень в області сумішей полімерів і композиційних матеріалів.

Особливо важливим показником в регулюванні властивостей сумішей полімерів є ефективна щільність взаємодій в суміші полімерів. Тому було поставлено мету – вивчити вплив різного складу полімерів на ефективну щільність взаємодій в системах вулканізований поліізопрен–полівінілацетат.

Каталізатором вулканізації поліізопрену з сіркою виступала суміш оксид цинку – органічна жирна кислота з утворенням проміжного вулканізуючого комплексу, що дозволило скоротити час вулканізації.

Для досягнення поставленої мети було проведено дослідження системи на основі вулканізат натурального каучуку – полівінілацетату. Такий вибір досліджуваних систем викликає певний інтерес з позицій вивчення взаємодій, де макромолекулам натурального каучуку притаманна ліофобність, а полівінілацетат містить по довжині ланцюга макромолекули бокові відгалуження з наявною ацетатною групою.

Зразки готували гомогенізацією зазначених полімерів із водного середовища, що забезпечило їх максимально взаємний розподіл. У процесі гомогенізації вихідних компонентів суміші полімерів формувалися нові

структури, які виникають за рахунок деформаційних ефектів електронних хмар із впровадженням молекулярних асоціатів одного компонента в інший. Після гомогенізації здійснювалася вулканізація каучуку з утворенням просторового зшивання макромолекул поліізопрену. При цьому зшивка проходила тільки на 7 %, оскільки це має місце в традиційних гумах у порівнянні з максимальною зшивкою, що є в ебонітах. Тому можна стверджувати, що структури поліізопрену могли руйнуватися в процесі вулканізації не більш ніж на 7 %. А це свідчить про те, що у вулканізованій полімерній суміші практично існує структурна організація, яка сформувалася під час гомогенізації вихідних компонентів, а також впровадження структурних асоціатів полівінілацетату в структуру вулканізованої матриці.

Нами застосовано теоретичні рівняння, виведені для наповнених полімерів, які описують залежність між модулем зсуву сумішних композицій і вихідного полімеру [1]. За матрицю прийнято вулканізований поліізопрен, а за дисперсну фазу – більш жорсткий полімер (полівінілацетат).

Вивчалась застосовність рівнянь Смолвуда [2], Гутто [3], Хащина і Штрікмана [4], Будянські [5], Девіса [6]. Установлено, що експериментальні значення модуля (E) найкраще описуються рівнянням Девіса, виведеного з урахуванням взаємодії між надмолекулярними структурами в композиції

$$E = \Phi_1 E_1 + \Phi_2 E_2,$$

де E, E₁, E₂ – модулі композита, матриці та дисперсної фази відповідно; Φ₁, Φ₂ – об'ємні частки матриці та дисперсної фази.

За цим рівнянням було розраховано теоретичні значення модуля для досліджуваних сумішей полімерів. На рис. 1, 2 наведено теоретичну залежність модуля від частки полівінілацетату в сумішній полімерній системі вулканізат поліізопрену–полівінілацетат. Експериментальні результати демонструються кривою 1 на рис. 1.

Як видно з рис. 1, експериментальне значення E достатньо добре описується теоретичною функціональною залежністю $E = f(c)$. Характер експериментальних і теоретичних концентраційних залежностей $E = f(c)$ є ідентичним.

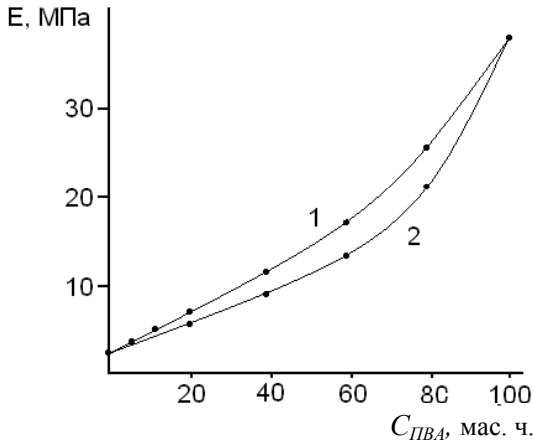


Рис. 1. Концентраційна залежність модуля при видовженні полімерної суміші вулканізований поліізопрен–полівінілацетат від вмісту полівінілацетату: 1 – експериментальна, 2 – теоретична залежність

Оскільки однією з основних характеристик структури сітчастого полімеру є ефективна щільність вузлів міжмолекулярних взаємодій, то для описання властивостей досліджуваних сумішей полімерів необхідно визначити зміну цього параметра. При оцінці ефективної щільності суміші полімерів слід знати їх густину, значення якої необхідне для розрахунків концентрації вузлів. Величини густини побічно характеризують концентрацію вузлів у сітці. Величина ступеня переплутаності, або захлестів, також впливає на щільність полімерів.

Концентрація вузлів просторової сітки полімера можна визначити за рівнянням

$$V_e = E/3\rho RT,$$

де E – модуль високоеластичності, ρ – густина зразка, V_e – концентрація вузлів у сітці.

Враховуючи те, що в досліджуваних системах мають місце хімічні та фізичні вузли тривимірної сітки, логічно буде оцінити величину міжвузлових довжин макромолекул, які створюються двома типами вузлів. Для цього необхідно визначити міжвузлові довжини макромолекул за співвідношенням

$$M_c = 1 / V_e.$$

На рис. 2 зображено концентраційну залежність M_c . Із рис. 2 видно, що до 22–24 мас. ч. полівінілацетату наведена залежність описує головним чином хімічні

вузли сітки і M_c спадає при збільшенні його концентрації. Великі вмісти лінійного полімера описують в основному фізичні вузли – нелінійну залежність, яка відрізняється від характеру першої ланки лінії. Це призводить до зростання ефективної щільності вузлів тривимірної сітки у полімерних сумішах тривимірний поліізопрен–полівінілацетат (рис. 2, 2). При високих вмістах полівінілацетату в суміші в зв'язку із селективною конкуренцією фізичних вузлів і вузлів зчеплення макромолекул між собою з хімічною сіткою перевага в формуванні щільності вузлів в сумішах полімерів має місце в області хімічної сітки і спостерігається до 22–24 мас. ч. полівінілацетату, а при більшому вмісті – в області фізичних взаємодій. Як видно з рис. 2, (криві 1 і 2 має місце відхилення від прямолінійної залежності із зломом у цій області.

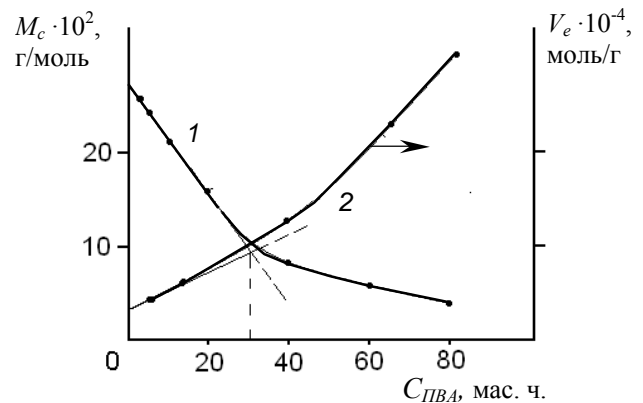


Рис. 2. Концентраційна залежність міжвузлових довжин макромолекул M_c (1) і ефективної щільності вузлів тривимірної сітки V_e (2) від вмісту полівінілацетату в досліджуваних сумішах полімерів тривимірний поліізопрен–полівінілацетат

Наведені результати показують, що у сумішах полімерів здійснюється селективний перерозподіл тривимірних сіток – хімічної та фізичної. При цьому хімічна тривимірна сітка переважає при малих вмістах лінійного полімера, а великі вмісти його описуються здебільшого властивостями матеріалу за рахунок фізичних взаємодій, і тут хімічна тривимірна сітка робить незначний внесок.

Таким чином, регулюючи концентрацію лінійного полімера в сумішно-полімерних композиціях, можна в широких межах регулювати властивості полімерних сумішних матеріалів і створювати композиційні матеріали заданих властивостей. Основний механізм формування фізичних взаємодій слід віднести до взаємодії груп $-C=O$ полівінілацетату з макромолекулами поліізопрену, в яких протікає деформаційний перерозподіл електронних хмар. Це приводить до формування нової структурної організації суміші, як до впровадження полімерних асоціатів полівінілацетату в хімічну сітку поліізопрену, так і до одночасного взаємного впровадження асоціатів обох компонентів суміші.

Література

1. Фабуляк Ф.Г., *Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях*, Київ, Наук. думка, 1983, 143.
2. Smalwood H.M., *J. Appl. Phys.*, 1994, **15** (10), 758–765.
3. Guth E., *Ibid.*, 1945, **16** (1), 20–25.
4. Hachin L., Shtrikman S., *J. Mach. Phys. Solids*, 1963, **11** (2), 127–140.
5. Budiansky B., *Ibid.*, 1965, **13** (4), 223–227.
6. Daities W. E. A., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1971, **4** (2), 318–328.

Надійшла до редакції 25 січня 2001 р.

Оценка молекулярных взаимодействий в смесях поливинилацетат – вулканизат полиизопрена изменением плотности узлов пространственной сетки

Л.Д. Масленникова, Ф.Г. Фабуляк

*Национальний технічний університет України “КПІ”,
Україна, 03056 Київ, пр. Перемоги, 37; факс: (044) 241-76-09*

Проведены исследования эффективной плотности взаимодействий в полимерных смесях вулканизированный полиизопрен–поливинилацетат. Установлено, что содержание поливинилацетата приводит к изменению плотности узлов сетки в смесях полимеров. Изменение структурной организации смесей связано с деформацией электронных облаков.

Estimation of molecular interactions in mixtures polyvinylacetate - cured stock of polyisoprene by density change of clusters of a spatial grid

L.D. Maslennikova, F.G. Fabuljak

*National Technical University Ukraine “KPI”,
37, Peremogy avenue, Kyiv, 03056, Ukraine, Fax: (044) 241-76-09*

The investigation of effective interaction in polymer mixtures vulcanized polyisoprene - polyvinylacetate have been conducted. It has been stated that polyvinylacetate content results in density change of clusters of a grid in polymer mixtures. The change of structural organization of mixtures is connected with deformation of electron clouds.

Окислительное дегидрирование и окислительный аммонолиз олефинов C_4

В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, Л.В. Бажан, С.В. Майкова, Т.В. Юнаш

*Государственный университет "Львівська політехніка",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс: (380-322) 74-41-43*

Изучено промотирующее влияние $MgSO_4$ на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакции совместного окислительного дегидрирования бутена-1 в дивинил и окислительного аммонолиза изобутилена в метакрилонитрил. Определены оптимальный состав катализатора и оптимальные условия реакции.

В процессах пиролиза и каталитического крекинга в качестве побочного продукта получают фракцию углеводородов C_4 , которая в основном содержит дивинил, изобутилен и бутены. Эти олефины имеют близкие температуры кипения, и поэтому их разделение на отдельные компоненты является сложной технологической проблемой. Известно, что в технологии производства дивинила его выделяют из реакционной смеси методом селективной хемосорбции аммиачным комплексом меди [1]. Такой процесс давно освоен промышленностью, и его можно применить для выделения дивинила из вышеназванных фракций углеводородов C_4 процессов пиролиза и каталитического крекинга. Оставшиеся после хемосорбции дивинила олефины C_4 , по нашему мнению, наиболее рационально перерабатывать без их разделения на отдельные компоненты: например, осуществить парциальное окисление и окислительное дегидрирование или окислительный аммонолиз и окислительное дегидрирование в присутствии соответствующих катализаторов. Предлагаемая работа посвящена второму направлению утилизации этой фракции. В качестве катализатора данного процесса использовали Fe:Te:Mo (1:0,85:1) – оксидный катализатор, имеющий сравнительно высокие каталитические свойства в реакции как окислительного дегидрирования бутенов в дивинил (Д) [2], так и окислительного аммонолиза изобутилена в метакрилонитрил (МАН) [3]. В работе [4] исследовано влияние щелочных и щелочноземельных катионов на каталитические свойства данного катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена в МАН. Показано, что лучшие результаты по выходу МАН получены на катализаторах, промотированных катионами щелочноземельных промоторов. Кроме того, из патентной литературы известно, что в некоторых случаях вместо оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в качестве промоторов используют их сульфаты или хлориды. В связи с изложенным выше нами изучены каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора (K_0), катализатора, промотированного сульфатом (K_1 –

K_4), и катализатора, промотированного оксидом (K_5) магния, в реакции совместного окислительного дегидрирования и окислительного аммонолиза бутена-1 и изобутена.

Катализаторы подготавливали по методике, приведенной в работе [5]. При добавлении промотора в катализатор готовили 0,1 н. раствор соответствующей соли и его рассчитанное количество добавляли к раствору основных компонентов ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$; $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$). Каталитические свойства подготовленных катализаторов определяли при температурах 613; 643; 673; 703 К и времени контакта 1,2; 2,4; 3,6 с в проточной системе с импульсной подачей реакционной смеси и полным хроматографическим анализом образующихся продуктов на двух детекторах (катарометр и ПИД). Методика анализов приведена в работе [6].

Видно, что удельная поверхность катализаторов до работы существенно отличается от таковой после неё. Максимальную удельную поверхность имеет катализатор с наиболее высокой концентрацией промотора. У всех изученных катализаторов удельная поверхность значительно снижается после активации и работы. Активированные катализаторы имеют сравнительно низкую удельную поверхность, незначительно зависящую от концентрации промотора. Сравнение каталитических свойств изученных катализаторов показало, что в приведенных условиях максимальные степень и скорость превращения олефинов наблюдаются на катализаторе с отношением $Mg/Mo = 0,5$. Установлено, что на катализаторе с более высокой концентрацией промотора ($Mg/Mo = 1,0$) образуется значительное количество продуктов глубокого окисления ($CO + CO_2$) и суммарная селективность по продуктам парциального окисления снижается с 95,9 (K_4) до 85,0 % ($Mg/Mo = 1,0$) (таблица). Исходный катализатор K_0 имеет сравнительно высокие активность и суммарную селективность по продуктам парциального окисления, но в его присутствии в продуктах реакции остается много непревращенного метакролеина (МА) – значительно больше, чем на

катализаторах, промотированных $MgSO_4$ ($K_1 - K_4$). Минимальное количество МА в продуктах реакции наблюдается на катализаторах K_2 и K_4 , причем K_2 имеет и максимальную селективность по МАН – в приведенных условиях 76,2 %.

Следует обратить внимание на катализатор K_5 , промотированный $Mg(NO_3)_2$ с отношением $Mg/Mo = 0,1$ (таблица). Видно, что он менее активен и селективен по сравнению с другими изученными контактами.

Состав, удельная поверхность и каталитические свойства изученных Fe-Te_{0,85}-Mo-Mg_x-O_y-катализаторов, промотированных $MgSO_4$. Импульсная установка: $V_{имп} = 7,5 \text{ см}^3$; $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$. Состав реакционной смеси, % (мол.): бутен-1 – 2; изобутилен – 2; O_2 – 6; NH_3 – 3 в гелии

Катализатор	Отношение Mg/Mo (атомное)	Удельная поверхность, м ² /г		613 К, $\tau_k = 1,2 \text{ с}$					E ± 5, кДж/моль
		до работы	после работы	X, %	S _{МАН} , %	S _{МА} , %	$\Sigma S_{МА+МАН+Д}$, %	$W \cdot 10^6$, моль/(м ² ·с)	
K_0	0	2,8	0,60	51,7	59,5	35,7	97,2	1,5	48
K_1	0,05	7,6	0,80	53,0	53,8	34,5	97,0	1,2	32
K_2	0,1	2,0	0,60	52,4	76,2	17,5	97,2	1,5	46
K_3	0,2	2,8	0,55	38,1	69,8	19,0	96,9	1,2	71
K_4	0,5	15	0,70	73,1	67,7	17,6	95,9	1,8	24
K_5	0,1	10	0,60	20,0	10,0	56,0	88,3	0,6	60

Примечание. K_5 – катализатор промотирован добавкой $Mg(NO_3)_2$; W – скорость брутто-реакции превращения олефинов при температуре 613 К и $\tau_k = 1,2 \text{ с}$; E – энергия активации реакции превращения олефинов, рассчитанная по скорости в интервале температур 613–643 К и при $\tau_k = 1,2 \text{ с}$. Удельная поверхность катализаторов определена хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [7]; X – конверсия олефинов; S_i – селективность; $V_{имп}$ – объем импульса; V_n – скорость потока.

Сравнение энергий активации брутто-реакции окисления олефинов показало, что она минимальна на наиболее активном контакте и практически коррелирует со скоростью окисления. Наблюдаемые отклонения, очевидно, связаны с тем, что эта энергия активации рассчитана не по константе скорости, а по скорости окисления.

На рис. 1 приведено влияние концентрации промотора на активность катализатора и выход МАН и МАН + Д при температуре 643 К и $\tau_k = 2,4 \text{ с}$. Максимальные конверсия олефинов и выход МАН и МАН + Д наблюдались на катализаторе с отношением $Mg/Mo = 0,5$, максимальная скорость превращения олефинов – на непромотированном катализаторе и при контакте с отношением $Mg/Mo = 0,2$. Максимальная селективность по МАН + Д (89,0 %) отмечалась в присутствии K_1 при температуре 613 К и $\tau_k = 3,6 \text{ с}$, конверсия оле-

финов в этих условиях достигала 77,5 %, поэтому выход указанных продуктов составил всего 69 %. Максимальный выход МАН + Д (72,5 %) наблюдался при температуре 643 К и $\tau_k = 3,6 \text{ с}$ в присутствии катализатора K_4 с отношением $Mg/Mo = 0,5$. Суммарная селективность по продуктам парциального окисления (МА + МАН + Д) в этих условиях равнялась 90,6 %, конверсия олефинов – 97 и суммарный выход этих продуктов – 88 %.

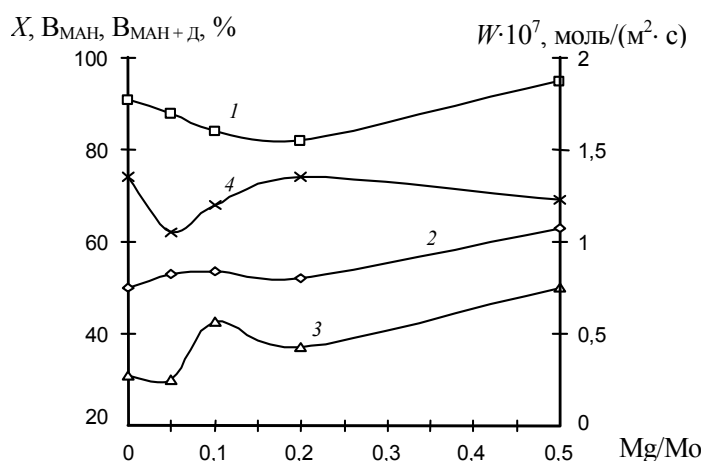


Рис. 1. Влияние концентрации $MgSO_4$ на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора (температура 643 К, $\tau_k = 2,4 \text{ с}$; условия см. в таблице): 1 – конверсия (X) олефинов, 2 – суммарный выход МАН+Д ($B_{МАН+Д}$), 3 – выход МАН ($B_{МАН}$), 4 – удельная скорость (W) превращения олефинов

Таким образом, результаты исследований показали, что оптимальным является катализатор K_4 указанного выше состава. В его присутствии изучено влияние температуры и времени контакта на конверсию олефинов, суммарный выход МА + МАН + Д (рис. 2) и на селективность по этим продуктам (рис. 3).

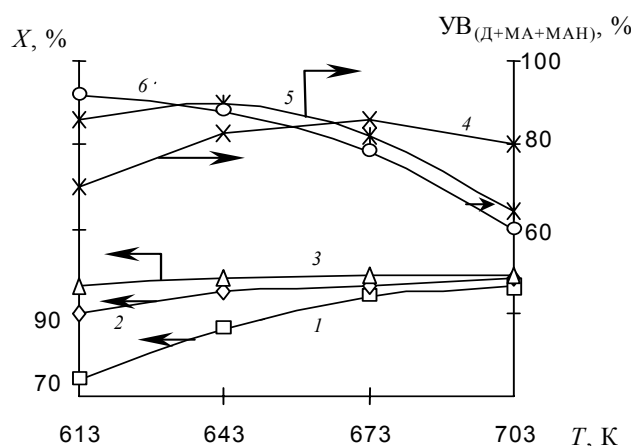


Рис. 2. Влияние температуры (T) и времени контакта (τ_k) на конверсию олефинов (X) и общий выход ($\Sigma B_{(A+МАН+Д)}$) в присутствии катализатора, промотированного $MgSO_4$ с отношением $Mg/Mo = 0,5$, соответственно при $\tau_k = 1,2; 2,4; 3,6$: 1–3 – конверсия, 4–6 – выход

Из полученных результатов видно (рис. 2), что на кривых зависимости выхода от температуры при всех исследованных τ_k наблюдался максимум, который по мере увеличения τ_k сдвигался в сторону более низкой температуры. При $\tau_k = 1,2$ с максимум выхода отмечен при 673 К, при $\tau_k = 3,6$ с – при 613 К. Анализ результатов, приведенных на рис. 3, показал, что с ростом температуры селективность по МАН снижалась, а по МА и Д – повышалась. Селективность по МА увеличивалась только до температуры 673 К, а далее уменьшалась, что, очевидно, связано с его доокислением. С увеличением времени контакта селективность по МАН повышалась, а по МА и Д, наоборот, снижалась. В интервале температур 613–673 К (рис. 3) наблюдалась антибатная зависимость между селективностью по МА и МАН, что, по нашему мнению, можно объяснить образованием МАН из промежуточного продукта – МА.

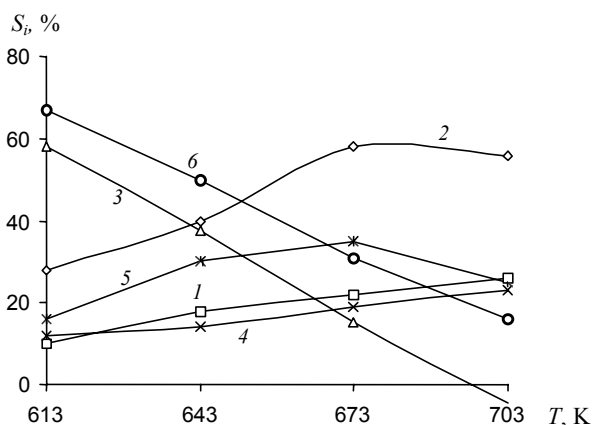


Рис. 3. Влияние температуры (T , К) и времени контакта (τ_k) на селективность образования (S_i) дивинила (1, 4), метакролеина (2, 5) и метакрилонитрила (3, 6) в присутствии оптимального катализатора $Mg/Mo = 0,5$ (условия см. в таблице): 1–3 – время контакта 1,2 с; 4–6 – время контакта 2,4 с

Итак, выполненные исследования показали, что промотирование Fe-Te-Mo-O-катализатора сульфатом Mg значительно повышает его эффективность в реакции совместного окислительного дегидрирования бутена-1 в Д и окислительного аммонолиза изобутилена в МАН. Оптимальный по составу катализатор отвечает отношению $Mg/Mo = 0,5$, оптимальные по выходу МАН и Д условия проведения реакции такие: температура – 613 К, время контакта – 3,6 с. В этих условиях степень превращения олефинов составляет 95,2 %, суммарная селективность (МАН + Д) – 75,7, по сумме продуктов парциального окисления (МА + МАН + Д) – 97, суммарный выход последних продуктов – 92,3 %.

Литература

1. Литвин О.Б. *Основы технологии синтеза каучуков*, Москва, Химия, 1964.
2. Жизневский В.М., Бурагохайн Дебен, Кожарский В.А., *Укр. хим. журн.*, 1989, **55** (6), 590.
3. Роксана М.И., Жизневский В.М., Кожарский В.А., Дзьобан О.А., *Вестн. Львов. политехн. ин-та. Химия и технология веществ и их применение*, 1990, **241**, 120.
4. Роксана М.И. Окислительный аммонолиз изобутилена и пропилена на Fe-Te-Mo-O-катализаторе, *Дис. канд. хим. наук*, Львов, 1991.
5. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопко Д.К., *Журн. прикл. химии*, 1971, **44** (4), 846–852.
6. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., *Журн. физ. химии*, 1999, **73** (8), 1366–1370.
7. *Проблемы теории и практики исследований в области катализа*, Под ред. В.А. Ройтера, Киев, Наук. думка, 1973.

Поступила в редакцию 19 июля 2000 г.

Окислювальне дегідрування та окислювальний амоноліз олефінів C₄

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, Л.В. Бажан, С.В. Майкова, Т.В. Юнаш

Державний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380-322) 74-41-43

Вивчено промотуючий вплив $MgSO_4$ на каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакції сумісного окислювального дегідрування бутену-1 в дивініл і окислювального амонолізу ізобутилену в метакрилонітрил. Визначено оптимальний склад катализатора та оптимальні умови реакції.

Oxidative dehydrogenation and oxidative ammonolysis of olefines C₄

V.M. Jiznevskiy, V.V. Gumenetskiy, L.V. Bajan, S.V. Mykova, T.V. Yunash

*State university "Lviv Polytechnic",
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (380-322) 74-41-43*

MgSO₄ promoting influence on catalytic properties of Fe-Te-Mo-O- catalyst in reaction of joint oxidative dehydrogenation of butene-1 in divinyl and oxidative ammonolysis of isobutylene in methylacrylonitrile has been investigated. Optimum catalyst composition and reaction conditions have been determined.

СЕНСАЦИЯ! ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ БЕЗ РАЗБОРКИ!

Технология восстановления компрессии в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания без разборки

Величина компрессии в цилиндрах двигателя и давление масла в системе смазки – основные показатели технического состояния двигателя внутреннего сгорания. Снижение компрессии в цилиндрах влияет на ухудшение воспламенения и сгорания горючей смеси. В результате ухудшаются пусковые качества двигателя, его мощностные, экологические и экономические параметры.

В Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины разработана технология восстановления двигателей без разборки, позволяющая повысить компрессию в цилиндрах до номинальных значений при предельном снижении ее до 1,5–2,0 раза относительно паспортных данных.

Технология заключается в напылении на стенки цилиндров металлополимерного покрытия, восстанавливающего отклонения от цилиндричности (конусность, эллиптичность) и повышающего на 1–2 класса чистоту зеркала гильзы. Покрытие обладает уникальными антифрикционными и износостойкими свойствами: трение и износ уменьшаются на 1–2 порядка.

При периодической обработке через 1000 моточасов эксплуатации технология позволяет в несколько раз продлить ресурс двигателя до капитального ремонта.

Технология применяется для восстановления карбюраторных, инжекторных и дизельных двигателей автомобилей и другой техники.

Телефон: 559-71-81

Окиснення ізобутилового спирту в метакролеїн

В.А. Кожарський, В.М. Жизневський, Р.Д. Цибух, З.Є. Мокра, А.П. Михайлів

*Державний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380-322) 74-41-43*

Досліджено процес парціального окиснення ізобутилового спирту в метакролеїн на гетерогенних катализаторах. Встановлено, що максимальна селективність утворення метакролеїну спостерігається при найменшій концентрації ізобутилового спирту. Подано дані щодо впливу часу контакту та температури на процес.

Ізобутиловий спирт (ІБС) – побічний продукт багатьох хімічних виробництв, який не знаходив і не знаходить належного використання [1]. Крім того, ІБС є одним з основних компонентів сивушної олії (відходу спиртового виробництва) [2].

Як показали наші попередні дослідження, Fe-Te-Mo-O-катализатор є досить ефективним у процесі окиснення трет.-бутилового спирту в метакролеїн [3]. Останній – вихідний напівпродукт для одержання органічного скла. Процес окиснення трет.-бутанолу в метакролеїн (МА) відбувається при попередній його дегідратації до ізобутилену, який далі окиснюється в МА. При дегідратації ІБС також утворюється ізобутилен. Дані щодо окиснення ІБС у МА в літературі майже відсутні. Таким чином, дослідження цього процесу має як наукове, так і прикладне значення.

Методика експериментів

Приготування катализаторів. Вихідний Fe-Te-Mo-O-катализатор та промотований Са готували за розробленою нами методикою [4]. У 50 см³ нагрітої дистильованої води розчиняють 14,8 г (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O (ч.д.а.), потім туди ж додають 16,4 г H₂TeO₄ · 2 H₂O (ч.д.а.) при 333 К та при рН = 1 поступово додають розчин 33,6 г Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O (ч. д. а.) у 50 см³. Розчин випаровують на водяній бані, висушують при 393 К, потім температуру підвищують за 4 год до 473 К, далі катализатор поміщають у муфельну піч та прожарюють 5 год при 723 К. Одержують катализатор з атомним співвідношенням Fe:Te:Mo = 1:0,85:1. У разі введення промотуючих домішок розраховану кількість солі промотору вводили після введення солі заліза. Далі катализатор подрібнюють, відбирають для досліджень фракцію з розміром 1–3 мм, на якій внутрішньодифузійне гальмування відсутнє.

Дослідження катализаторів

Аналіз фазового складу Fe-Te-Mo-O-катализатора та промотованого катализатора проводили рентгенофазовим методом на дифрактометрі ДРОН-2. Питому поверхню катализаторів визначали хроматографічним методом за тепловою десорбцією азоту [6].

Хімічний склад катализаторів установлювали ваго-

вим методом за методикою [7, 8]. Наважку катализатора розчиняли у соляній кислоті. Вміст телуру визначали осадженням телуру, що міститься у зразку сполуки телуру у вигляді елементарного телуру. Як відновник використовували сірчаній ангідрид. У фільтраті, що залишився, вміст молібдену визначали осадженням його 8-оксихіноліном у вигляді Mo₂(C₉H₆ON)₂, вміст заліза – осадженням 6 N розчином гідрату аміаку оксиду заліза та розкладом останнього до оксиду. Склад катализаторів, установлений розрахунковим та аналітичним шляхом, є ідентичним.

Каталітичні властивості катализаторів вивчали проточним методом. Спеціальними дослідженнями встановлено, що на Fe-Te-Mo-O-катализаторі [9] під час окиснення у безградієнтному реакторі при розмірі зерен катализатора 1–3 мм реакція відбувається у внутрішньодифузійній області. Вихідні речовини та продукти реакції аналізували хімічним і газохроматографічним методами.

Результати та їх обговорення

Як видно з табл. 1, крім МА при окисненні ІБС утворюються СО, СО₂ та оцтова кислота (ОК), максимальний вихід якої спостерігався при концентрації ІБС 5,0 % (об.) (досліди при τ_к = 2,5 с). Максимальна селективність утворення МА спостерігалася при найменшій концентрації ІБС. Слід зазначити, що близькою до даної селективності за своїм значенням є селективність утворення МА при найвищій (13,7 % (об.)) з досліджених нами концентрацій ІБС. Але в даному разі максимальну селективність утворення МА одержано при температурі на 60 К вищій, ніж у попередньому, крім того, конверсія ІБС при цьому не є 100%-ю.

Зміна часу контакту (досліди при концентрації ІБС 5 % (об.)) показала, що його зростання приводить до зменшення селективності утворення МА в усьому дослідженому нами температурному інтервалі. Відбувається це переважно за рахунок збільшення селективності утворення СО та СО₂.

Таким чином, проведені дослідження довели, що максимальний вихід МА у даній каталітичній системі становить 61,6 %. Причина цього явища пов'язана, як видно з табл.1, в першу чергу з досить високим вихо-

дом продуктів глибокого окиснення СО та СО₂, які в основному утворюються на центрах міцної хемосорбції з ізобутилену та МА.

Таблиця 1. Окиснення ІБС на Fe-Te-Mo-O-катализаторі

τ_k , с	T, К	[ІБС], % (об.)	Селективність, %			V _{МА} , %	X _{i-C₄} , %
			МА	СО+СО ₂	ОК		
4,5	693	1,5	61,6	26,4	12,0	61,6	100,0
	673		42,5	46,8	10,7	42,5	100,0
	643		41,0	49,8	9,2	41,0	100,0
4,5	693	13,7	56,2	39,8	4,0	48,3	86,0
	673		57,5	38,5	4,0	50,0	87,0
	643		60,0	36,8	3,2	54,0	90,0
1,6	693	5,0	50,0	41,0	9,0	50,0	100,0
	673		46,0	44,6	9,4	46,0	100,0
	643		48,0	41,4	10,6	48,0	100,0
2,5	693	5,0	43,0	42,0	15,0	43,0	100,0
	673		40,0	48,0	12,0	40,0	100,0
	643		30,0	59,0	11,0	30,0	100,0
4,5	693	5,0	43,4	51,6	5,0	43,4	100,0
	673		42,6	51,6	5,8	42,6	100,0
	643		31,4	63,6	5,0	31,4	100,0

Примітка: Тут і в табл. 2: τ_k – час контакту, [ІБС] – концентрація ІБС, V_{МА} – вихід МА, X_{i-C₄} – конверсія ізобутилену.

Одним з авторів даної роботи було встановлено, що шляхом введення промотуючих домішок лужних і лужноземельних елементів можна змінювати міцність цих центрів у гетерогенних катализаторах парціального окиснення вуглеводнів [10], тим самим зменшуючи кількість продуктів глибокого окиснення. Кращі результати у процесі окиснення трет.-бутанолу в МА дали для Fe-Te-Mo-O-катализатора промотуючі домішки Са. Виходячи з цього, доцільним було дослідити роботу Fe-Te-Mo-Ca-O-катализатора в реакції окиснення ІБС у МА. Ці дані наведено у табл. 2.

Таблиця 2. Окиснення ІБС у МА на Fe-Te-Mo-Ca-O-катализаторі

τ_k , с	T, К	Селективність, %			V _{МА} , %	X _{i-C₄} , %
		МА	СО+СО ₂	ОК		
1,6	693	80,6	12,4	7,0	68,5	85,0
	673	79,4	9,8	10,7	63,4	79,8
	643	76,3	6,9	16,3	48,3	63,3
2,5	693	84,9	11,8	3,3	80,0	94,3
	673	80,7	9,3	10,1	71,5	88,6
	643	76,0	7,1	17,6	59,1	78,1
3,3	693	82,7	12,9	5,3	78,7	95,3
	673	80,6	10,5	8,9	75,2	93,3
	643	77,9	6,7	15,5	65,3	83,8
4,8	693	75,7	15,1	9,2	74,3	98,2
	673	72,6	12,2	15,2	70,8	97,5
	643	70,1	10,8	19,1	61,9	88,3

Примітка. Концентрація спирту в повітрі – 2,3 % (об.).

Аналіз одержаних результатів на цьому катализаторі свідчить про те, що промотована Са-каталітична система є менш активною, ніж вихідна Fe-Te-Mo-O; на ньому практично не спостерігається 100%-ї конверсії ІБС. Але в порівнянні з вихідним катализатором максимальна кількість продуктів глибокого окиснення СО та СО₂, яка утворилася на даному катализаторі, є меншою майже у 3 рази. Ці факти підтверджують, що Са істотно зменшує кількість центрів глибокого окиснення, внаслідок чого збільшується селективність утворення МА, яка за оптимальних умов становить 84,9 % при конверсії ІБС 94,3 %. Це дозволяє істотно збільшити вихід МА з 61,6 % на Fe-Te-Mo-O-катализаторі до 80,0 % на Fe-Te-Mo-Ca-O-катализаторі.

Цікаво, що в обох випадках за порівняльних умов процесу характерним є зменшення селективності утворення оцтової кислоти з ростом температури. Цей факт можна пояснити частковим розкладом оцтової кислоти до СО та СО₂, особливо при найвищій температурі реакції.

Отже, проведені дослідження показали, що ІБС – один з основних компонентів сивушних олій – можна економічно вигідно утилізувати для одержання метакрилатних мономерів.

Література

1. Качнельсон М.П., Колесов М.Л., Современное состояние и перспективы развития производства бутиловых спиртов, *Хим. пром-сть.*, 1982, (7), 16.
2. Андеркафлер Л.А., Хиккель Дж., *Бродильные производства*, Москва, Пищепромиздат, 1959, Т.1.
3. Кожарский В.А., Дис. канд. хим. наук, Львов, ЛПИ, 1985.
4. Жизневский В.М., Кожарский В.А., Толопко Д.К., А. с. 1003886 СССР, *Опубл.* 01.10.83.
5. Жизневский В.М., Дис. канд. хим. наук, Львов, ЛПИ, 1967.
6. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б., *Неполное каталитическое окисление олефинов*, Киев, Техника, 1964.
7. Гиллебрант В.Ф., Лендель Г.Э., *Практическое руководство по неорганическому анализу*, Москва, Химия, 1968.
8. Бусев А.И., *Аналитическая химия молибдена*, Москва, Изд-во АН СССР, 1962.
9. Жизневский В.М., Толопко Д.К., Федевич Е.В., Исследование кинетики каталитического парофазного окисления изобутилена в метакролеин, *Катализ и катализаторы*, Киев, 1967, (3), 6.
10. Кожарский В.А., Дис. д-ра. хим. наук, Львов, ЛПИ, 1982.

Надійшла до редакції 17 липня 2000 р.

Окисление изобутилового спирта в метакролеин

В.А. Кожарский, В.М. Жизневский, Р.Д. Цыбух, З.Є. Мокрая, А.П. Михайлив

*Государственный университет "Львівська політехніка",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс: (380-322) 74-41-43*

Исследован процесс парциального окисления изобутилового спирта в метакролеин на гетерогенных катализаторах. Установлено, что максимальная селективность образования метакролеина наблюдается при наименьшей концентрации изобутилового спирта. Представлены данные о влиянии времени контакта и температуры на процесс.

Oxidation of isobutylic alcohol to methacrolein

V.A. Kozharskii, V.M. Zhyznevskiy, R.D. Tsybukh, Z.E Mokra, A.P. Mychailiv

*State university "Lviv Polytechnic",
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (380-322) 74-41-43*

The process of the partial oxidation of isobutylic alcohol to methacrolein on heterogeneous catalysts has been investigated. It has been established, that the maximum selectivity of methacrolein formation has been observed with the smallest isobutylic alcohol concentration. Data on the influence of contact time and temperature on the process are presented

УВАГА! ВІДОМОСТІ ІЗ ПЕРШИХ РУК: НАДІЙНИЙ "ОДЯГ" ДЛЯ МЕТАЛЕВИХ ТРУБ! Водостійке покриття для металевих труб на основі епоксипраймеру і поліетиленової композиційної плівки "Термізол".

В лабораторії "Старіння та стабілізації покриттів" ІБОНХ НАН України розроблено і впроваджено у виробництво двошарову плівку "Термізол" з високою адгезією до модифікованого еластичного епоксипраймеру ЕП-0010М.

Технологічний процес нанесення покриття на труби включає такі операції:

- нанесення епоксипраймеру (валками або розпиленням);
- намотка з натягом (за спіраллю) двошарової плівки "Термізол";
- надання часу для формування покриття.

Технічні показники:

температура експлуатації – від -60 до +90 °С;

адгезія до сталі – не менше 6,0 кгс/см;

товщина праймування – не більше 0,1мм;

товщина полімерного покриття

- в один шар – 1,1 мм;
- у два шари – 2,2 мм;

мінімальна температура формування покриття – 10°С;

час формування покриття – не менше 12 год.

Телефон: 559-70-24

Дослідження каталітичної активності кислотних гетерогенних каталізаторів в синтезі діізопропілового ефіру

Р.В. Корж, С.Л. Мельникова, В.А. Бортишевський

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

Досліджено перебіг реакцій гідратації пропену, алкілювання і міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу в присутності алюмомолібденового, цеолітного та сульфокатіонітного каталізаторів. Синтези проводили в проточному реакторі в інтервалі температур 120–280 °С, під тиском 2,0 МПа, при мольному співвідношенні вода (або пропан-2-ол)/пропен, яке дорівнювало одиниці, об'ємній швидкості подачі пропену (пропан-2-олу – в реакції дегідратації) 1 год⁻¹. Вивчено залежності конверсії вихідних реагентів від температури. Встановлено, що максимальну активність в досліджуваних реакціях виявляє сульфокатіоніт MSC-H. Конверсія пропену в реакції гідратації досягає 4,82 % (15,5 % теоретичного). Значення конверсії пропан-2-олу в реакціях алкілювання і міжмолекулярної дегідратації становлять 14,68 і 25,2 % (відповідно 44,1 і 64,6 % від теоретичного).

Нафтопереробна промисловість України щорічно виробляє близько 3 млн т бензину прямої перегонки [1], який не може бути безпосередньо використаний у двигунах внутрішнього згорання через низькі антидетонаційні характеристики. Останні можна значно підвищити шляхом введення до його складу високооктанових присадок, зокрема таких кисеньвмісних сполук, як спирти та прості ефіри. Ці оксигенати є альтернативою органічним сполукам свинцю, які в розвинутих країнах заборонено для використання внаслідок їх токсичності. Тому починаючи з 1990 р. зарубіжними фірмами широко розробляються і впроваджуються процеси синтезу метил-трет.-бутилового ефіру [2, 3], етил-трет.-бутилового та метил-трет.-амілового ефірів [4, 5].

Серед простих ефірів на особливу увагу заслуговує ді-ізо-пропіловий ефір (ДІПЕ). За своїми основними характеристиками він близький до згаданих вище ефірів (таблиця) [6, 7]. Суттєвими перевагами ДІПЕ перед рештою оксигенатів є можливість його синтезу з пропену і води, низька розчинність в останній та низький тиск парів.

Нині в промисловості ДІПЕ одержують як побічний продукт синтезу ізопропанолу (ІПС) шляхом прямої гідратації пропену в присутності концентрованої сірчаної, нанесеної фосфорної кислот або кислотної катіонообмінної смоли [8–10]. У той же час у численних патентах пропонується багатонаправне виробництво ДІПЕ з пропену і води одностадійним [11, 12] та двостадійним способами [13, 14] або ж двостадійним способом з використанням екстрактивної дистиляції [15]. У цих процесах як каталізатори пропонуються нанесені гетерополікислоти [16, 17], алюмооксиди [8, 9, 18], цеоліти типу ZSM, MCM, β [19–21], сульфовані катіонообмінні смоли типу Amberlyst [6, 22].

Основні характеристики найпоширеніших високооктанових оксигенатів [6].

Характеристика	Оксигенат					
	ДІПЕ	МТБЕ	ЕТБЕ	TAME	Етанол	Метанол
Октанове число зм'ясування (ДМ+ММ)/2	105	109	110	105	119	120
Тиск насичених парів, кПа (38 °С)	16	32	16	17	72	>120
Вміст кисню, % (мас.)	16	18	16	16	35	50
Розчинність у воді	Низька	Низька	Низька	Низька	Висока	Висока

Дана стаття присвячена порівняльному дослідженню активності каталізаторів різної природи в процесі синтезу діізопропілового ефіру з пропену і води. Предметом дослідження є реакції гідратації пропену, алкілювання і міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу на алюмомолібденовому каталізаторі, водневій формі цеоліту ЦВК (аналог H-ZSM-5), сильнокислотному сульфокатіоніті DOWEX MSC-1 (США) у водневій формі.

Експериментальна частина

Приготування зразків каталізаторів та їх характеристика. Експериментальне дослідження реакцій синтезу ДІПЕ здійснювали в присутності вищезазначених твердих кислотних каталізаторів різної природи.

Промисловий γ -оксид алюмінію модифікували молібдат-аніоном за методикою [22] (концентрація MoO_4^{2-} – 12 % (мас.) у перерахунку на MoO_3).

Цеолітний каталізатор одержували на базі модифі-

кованого висококремнеземного цеоліту ЦВК-ХІ-А виробництва дослідного заводу ВНІПН (Нижній Новгород, Росія), сформованого в гранули розміром 1–2 мм зі зв'язуючим (10 % (мас.) SiO_2). Модифікування вихідного цеоліту ЦВК-ХІА здійснювали за методикою гідротермального іонного обміну. З метою видалення органічних катіонів прожарений при 580–600 °С цеоліт тричі обробляли 1н. водним розчином NH_4NO_3 при 180–200 °С протягом 2 год в обертовому автоклаві з наступним промиванням дистильованою водою до негативної реакції на NO_3^- . Кількість заміщених катіонів натрію визначали полум'яно-фотометричним методом за величиною концентрації Na^+ у фільтрах. Після цього зразки просушували при 120 °С протягом 2 год і прожарювали при 580–600 °С продовж 4 год. Амонійна форма цеоліту розкладалася в процесі активації з утворенням водневої. Ступінь іонного обміну на протони для отриманих зразків становив 95,8 % обмінної ємності цеоліту.

Сульфокатіоніт MSC-H виробництва фірми DOWEX (США) використовували у товарній формі. Повна обмінна ємність катіоніту – 4,9 мг-екв./г; зернистість – 0,42–1,2 мм.

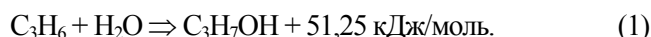
Вихідні реагенти. У ролі вихідних реагентів використовували бідистильовану воду, пропан-2-ол кваліфікації “ч” (Німеччина) та пропен. Останній одержували шляхом дегідратації попередньо перегнаного пропан-2-олу марки “ч” у присутності активного оксиду алюмінію при 300 °С [23]. Очищення одержаного пропену здійснювали у дві стадії: утворену воду і пропан-2-ол, що не прореагував, відділяли в охолоджуваній льодом ловушці, а додаткове осушування продукту проводили у двох послідовно з'єднаних адсорберах, заповнених відповідно гранульованим КОН і прожареним гранульованим оксидом алюмінію.

Каталітичні реакції. Реакції гідратації пропену, алкілування та міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу проводили в каталітичній установці проточного типу під тиском 2,0 МПа при мольному співвідношенні вода (пропан-2-ол)/пропен = 1/1 і об'ємній швидкості подачі пропену (або пропан-2-олу в реакції міжмолекулярної дегідратації) 1 год⁻¹. Дослідження здійснювали в інтервалі температур 120–280 °С (для сульфокатіоніту – 120–160 °С). Зразки продукту відбирали щогодини й аналізували методом газо-рідинної хроматографії на хроматографі “Хром-4” з полум'яно-іонізаційним детектором. Аналіз проводили на скляній колонці довжиною 3,5 м з внутрішнім діаметром 3 мм, заповненій сорбентом – 15 % Карбовакс-1500 на хроматоні N-AW-HMDS зернистістю 0,25–0,315 мм. Температура хроматографічної колонки становила 100 °С, температура випаровувача – 150 °С, витрати газу-носія (аргону) – 40 мл/хв. Для розрахунку хроматограм використовували метод абсолютного градування.

Результати дослідження та їх обговорення

Результати досліджень подано у вигляді рисунків, що характеризують конверсію вихідних реагентів у продукти реакції. Поряд з експериментальними результатами для порівняння наведено значення конверсії реагентів, розраховані за термодинамічними даними [24].

Гідратація пропену. Кислотно-каталізована реакція гідратації пропену описується рівнянням [25]



Позитивне значення теплового ефекту реакції свідчить про несприятливий з погляду термодинаміки вплив температури на вихід цільових продуктів реакції. Розрахункові значення конверсії пропену зменшуються зі зростанням температури за експоненціальним законом, причому найбільш різко в діапазоні 120–220 °С – від 48 до 8 %.

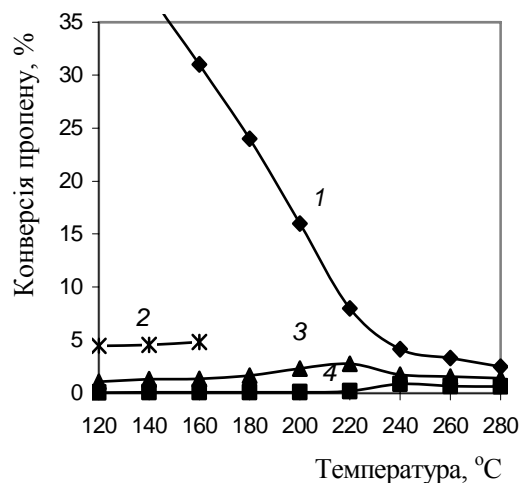


Рис. 1. Залежність конверсії пропену в реакції його гідратації: 1 – розрахунок, 2 – на MSC-H, 3 – на H-ЦВК, 4 – на $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

На рис. 1 теоретичні дані порівнюються з одержаними при різних температурах експериментальними значеннями конверсії пропену в реакції гідратації в присутності досліджуваних каталізаторів. Як свідчать результати експерименту, температурна залежність каталітичної активності твердих каталізаторів на неорганічній основі має екстремальний характер. Максимум активності припадає на температуру 220–240 °С. Ці умови, як показали розрахунки, є несприятливими для ефективного перебігу процесу. За всіх умов на висококремнеземному цеолітному каталізаторі H-ЦВК конверсія пропену значно вища, ніж на алюмомолібденовому. Відповідно температура максимальної активності цеолітного каталізатора на 20 °С нижча і становить 220 °С для цеоліту проти 240 °С для $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Значення максимальної конверсії пропену для цеоліту і алюмомолібденіксу дорівнюють відповідно 2,76 і

0,86 %, що становить 34,5 і 41,9 % теоретично можливого виходу за зазначених умов. Зменшення конверсії при подальшому зростанні температури пояснюється інтенсифікуванням зворотної реакції – внутрішньомолекулярної дегідратації утвореного спирту, що підтверджується і результатами розрахунку (рис. 1).

Конверсія пропену в присутності катіоніту MSC-H в інтервалі температур 120–160 °C майже вдвічі перевищує одержані в оптимальних умовах відповідні дані для Н-ЦВК і в 6 разів – для модифікованого Al_2O_3 . Цікаво, що в досліджуваному діапазоні температур (120–160 °C) конверсія пропену в присутності сульфокатіоніту практично не залежить від температури. Цей результат можна пояснити сумісним взаємно компенсуючим впливом двох факторів: зростанням активності каталізатора і погіршенням термодинамічно сприятливих умов перебігу реакції з підвищенням температури. При 160 °C конверсія пропену на сульфокатіоніті сягає 4,82 %, що становить 15,5 % теоретичного значення.

Селективність реакції гідратації по ізопропанолу в діапазоні температур 120–160 °C для каталізатора MSC-H не залежить від зміни температури і має значення 95–98 %, що перевищує відповідні дані для решти зразків (рис. 2). Трохи нижча і не залежна від температури селективність по ППС спостерігається для цеолітного каталізатора (90–95 %), а для модифікованого γ -оксиду алюмінію вона зростає від 13 % при 120 °C до 60 % при 240 °C симбатно зміні конверсії пропену.

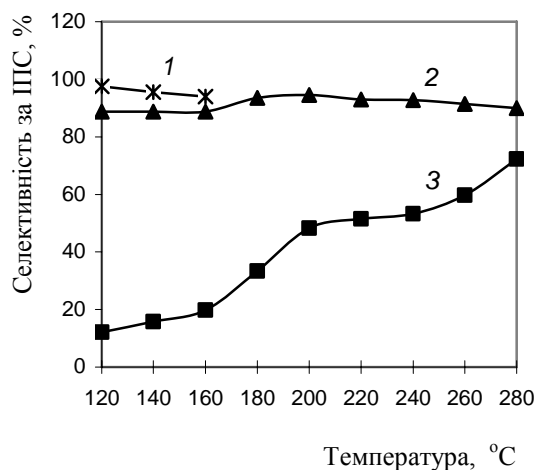


Рис. 2. Залежність селективності реакції гідратації пропену: 1 – на MSC-H, 2 – на Н-ЦВК, 3 – на MoO_3/Al_2O_3

Алкилування пропан-2-олу пропеном. Реакція алкилування пропан-2-олу пропеном описується рівнянням



Подібно до реакції гідратації пропену очікувана з погляду термодинаміки конверсія спирту в реакції С-О-алкилування має різко знижуватися з підвищенням температури в температурному інтервалі 120–240 °C (рис. 3). Проте експериментально одержані залежно-

сті конверсії пропан-2-олу в реакції алкилування від температури свідчать про те, що з її підвищенням для досліджуваних каталізаторів як органічної, так і неорганічної природи спостерігається збільшення ступеня конверсії спирту до діізопропілового ефіру. Для алюмомолібденового і цеолітного каталізаторів це зростання стає помітним, починаючи з 200 °C, а для сульфокатіонітного – зі 120 °C. Температурна залежність конверсії пропан-2-олу (або пропену) має екстремальний характер, досягаючи максимуму для MSC-H при 140 °C (14,68 %), для Н-ЦВК при 220 °C (4,12 %) і для MoO_3/Al_2O_3 при 240 °C (2,45 %). При цьому вихід діізопропілового ефіру на досліджуваних каталізаторах становить відповідно 44,1; 56,4 і 84,5 % теоретичного значення. Зменшення конверсії ізопропанолу з подальшим підвищенням температури можна пояснити зміщенням рівноваги реакції при одержанні ДПЕ зі спирту та алкелу в бік деалкилування.

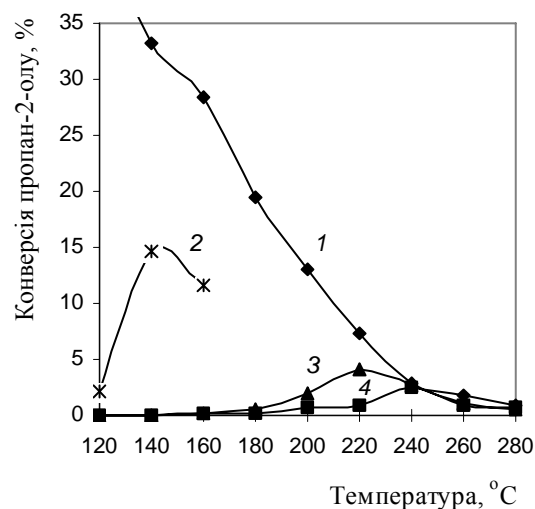


Рис. 3. Залежність конверсії пропан-2-олу в реакції алкилування пропан-2-олу: 1 – розрахунок, 2 – на MSC-H, 3 – на Н-ЦВК, 4 – на MoO_3/Al_2O_3

Кореляція між зміною селективності алкилування по ДПЕ при підвищенні температури і конверсією ізопропанолу практично відсутня (рис. 3, 4). Зокрема, в продуктах реакції алкилування, одержаних в присутності сульфокатіоніту, не відмічено інших компонентів, крім ДПЕ. Селективність реакції в наведеному випадку становить 100 %. Для цеолітного каталізатора значне збільшення селективності спостерігається, починаючи з 140 °C, при 220–260 °C вона досягає 97–98 %, а потім дещо знижується внаслідок утворення продуктів олігомеризації. Максимальна селективність каталізатора MoO_3/Al_2O_3 спостерігається при 240 °C і становить 75–78 %, а характер отриманої залежності відповідає характеру зміни конверсії від зростання температури.

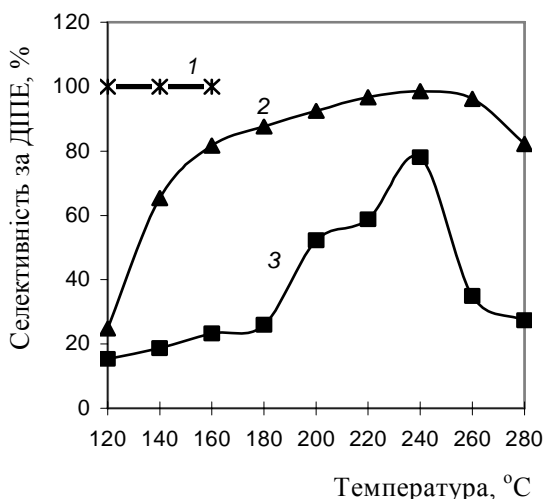
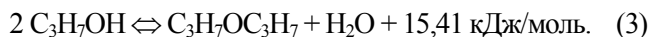


Рис. 4. Залежність селективності реакції алкілування пропан-2-олу: 1 – на MSC-H, 2 – на H-ЦВК, 3 – на MoO₃/Al₂O₃

Міжмолекулярна дегідратація пропан-2-олу. Реакція міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу описується рівнянням



Тепловий ефект реакції дегідратації є позитивним, але значно нижчим за два попередніх. Це означає, що з погляду термодинаміки підвищення температури повинно менше гальмувати перебіг реакції, відповідно залежність теоретичних значень конверсії ізопропанолу від температури має уповільнений характер.

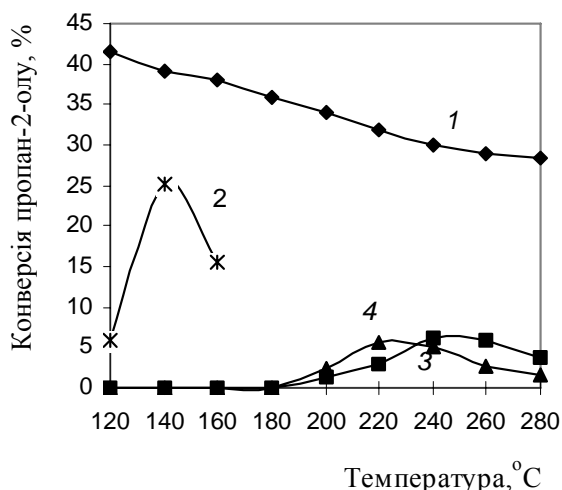


Рис. 5. Залежність конверсії пропан-2-олу в реакції міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу: 1 – розрахунок, 2 – на MSC-H, 3 – на H-ЦВК, 4 – на MoO₃/Al₂O₃

Експериментальні величини конверсії пропан-2-олу в ДПЕ в реакції міжмолекулярної дегідратації спирту наведено на рис. 5. Дослідні криві не відтворюють

профілю розрахункових значень – активність катализаторів виявляється лише в певному діапазоні температур, що і спостерігається під час проведення реакції. Конверсія ПС досягає максимального значення для MSC-H при 140 °C – 25,2 %, для H-ЦВК при 220 °C – 5,66 % і для MoO₃/Al₂O₃ при 240 °C – 6,06 %, що становить відповідно 64,6; 16,6 і 20,2 % теоретично можливих виходів. Зменшення виходу ДПЕ при подальшому зростанні температури пов'язане з переважною реакцією внутрішньомолекулярної дегідратації ізопропанолу, внаслідок якої утворюється пропен і відбувається деяка олігомеризація останнього. За умов оптимальних температур конверсія ізопропанолу в ДПЕ в присутності сульфокатіонітного катализатора MSC-H майже в 4 рази перевищує значення, одержані для катализаторів на неорганічній основі.

Висновки

Досліджено процес гідратації пропену, алкілування і міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу в присутності кислотних гетерогенних катализаторів різної природи – алюмомолібденового, цеолітного та сульфокатіонітного. На даних катализаторах вивчено залежність конверсії вихідних реагентів від температури. Встановлено, що на катализаторах неорганічної природи криві залежності конверсії для всіх досліджених реакцій мають екстремальний характер з точками перегину при 220–240 °C. Для катіонообмінної смоли на основі сульфополістиролдівинілбензолу MSC екстремальна температурна залежність конверсії з максимумом при 140 °C спостерігається лише для процесів алкілування та міжмолекулярної дегідратації спирту. В реакції гідратації конверсія пропену з підвищенням температури зростає в незначній мірі. Показано, що максимальну активність в реакціях утворення діізопропілового ефіру серед досліджуваних катализаторів виявляє MSC-H. Максимальне значення конверсії пропену для цього катализатора досягає 4,82 %, що становить 15,5 % теоретичного. У реакції алкілування та міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу конверсія останнього становить 14,68 і 25,2 % (відповідно 44,1 і 64,6 % теоретичного значення).

Таким чином, серед досліджуваних катализаторів найвищу активність в реакціях, що приводять до утворення діізопропілового ефіру, виявляє сильнокислотний сульфокатіоніт.

Література

1. Бурлака В.Г., *Інвестиційні проблеми нафтоперобки України*, Київ, Ін-т економіки НАН України, 1999.
2. Капустин П.П., Ворожейкин А.П., Рязанов Ю.И. и др., *Пат.* 2063398 Россия, Опубл. 10.07.1996.
3. Nocca J.-L., Leonard L., Gaillard J.-F. et al., *Pat.* 4847431 USA, Publ. 11.08.1989.

4. Chodorge J.A., Commereuc D., Torck B. et al., *Заявка* 2733978 Франция, Оpubл. 15.11.1996.
5. Gupta V.P., Pat. 5292964 USA, Publ. 08.03.1994.
6. Heese F.P., Dry M.E., Möller K.P., *Catal. Today*, 1999, **49**, 327–335.
7. Hoffman H., *Hydrocarbon Processing*, 1980, (2), 57–59.
8. Лебедев Н.Н., *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*, Учеб. для вузов, Москва, Химия, 1988.
9. Полякова З.П., *Химическая промышленность за рубежом*, 1980, **4** (208), 54–68.
10. Андреас Ф., Греббе К., *Химия и технология пропилена*, Ленинград, Химия, 1969.
11. Marker T.L., Keesom W.H., Schmidt R. et al., *AIChE Annual Meeting*, 1993.
12. Yokomizo A., Cosmo Sogo K., *Заявка* 8-333291 Япония, Оpubл. 17.12.1996.
13. Marker T.L., Hammershaimb H.U., Marinangeli R. et al., *AIChE Annual Meeting*, 1993.
14. Child J.E., Choi B.C., Ragonese F.P., Pat. 4935552 USA, Publ.07.08.1990.
15. Marker T.L., Funk G.A., Hammershaimb H.U., Pat. 5504258, Publ. 17.03.1996.
16. Marme F., Coudurier G., Vedrine J.C., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **22** (1–3), 151–163.
17. Izumi Y., Hisano K., Hida T., *Appl. Catal. A: General*, 1999, **181** (2), 277–282.
18. Корж Р.В., Мельникова С.Л., Бортишевский В.А., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5/6), 55–58.
19. Chin A.A., Saeger R.B., Stoos J.A., Pat. 5420360 USA, Publ. 30.05.1995.
20. Tao K., Li W., Li H. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1999, **139**, 43–49.
21. Sonnemans M.H.W., *Ibid.*, 1993, **94**, 215–229.
22. Jarecka T., Datka J., *Ibid.*, 1999, **184**, 203–209.
23. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А., *Лабораторные методы получения чистых газов*, Москва, Госхимиздат, 1963.
24. Бортишевский В.А., Корж Р.В., *Хім. пром-сть України*, 2000, (5), 38–41.
25. Бреслоу Р., *Механизмы органических реакций*, Москва, Мир, 1968.

Надійшла до редакції 13 лютого 2001 р.

Исследование каталитической активности кислотных гетерогенных катализаторов в синтезе диизопропилового эфира

Р.В. Корж, С.Л. Мельникова, В.А. Бортишевский

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

Исследовано протекание реакций гидратации пропена, алкилирования и межмолекулярной дегидратации пропан-2-ола в присутствии алюмомолибденового, цеолитного и сульфокатионитного катализаторов. Синтезы проводили в проточном реакторе в интервале температур 120–280 °С, под давлением 2,0 МПа, при мольном соотношении вода (или пропан-2-ол)/пропен равняется единице, объемной скорости подачи пропена (пропан-2-ола – в реакции дегидратации) 1 ч⁻¹. Изучены зависимости конверсии исходных реагентов от температуры. Установлено, что максимальную активность в исследуемых реакциях проявляет сульфокатионит MSC-H. Конверсия пропена в реакции гидратации достигает 4,82 % (15,5 % теоретического). Значения конверсии пропан-2-ола в реакциях алкилирования и межмолекулярной дегидратации составляют 14,68 и 25,2 % (соответственно 44,1 и 64,6 % теоретического).

The Study of Heterogeneous Acidic Catalysts Activity in Diisopropyl Ether Synthesis

R.V. Korzh, S.L. Melnikova, V.A. Bortyshevsky

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

The propene hydration and propane-2-ol alkylation and extramolecular dehydration reactions over MoO₃/Al₂O₃, ZSM-5 type zeolite and cationic resin MSC-H have been investigated. The syntheses have been performed in a flow reactor under such conditions as: temperature = 120–280 °C; pressure = 2,0 MPa; water (propane-2-ol) / propene molar ratio = 1. The conversions of initial reactants as a function of temperature have been studied. MSC-H has been established to have the highest activity. Propene conversion on hydration is 4,82 %. Propane-2-ol conversion on alkylation and extramolecular dehydration is 14,68 and 25,2 %.

Содержание

<i>Р.В. Лихневский, А.В. Яковенко, Л.К. Патриляк, И.А. Манза, К.И. Патриляк</i> Микрокаталитический крекинг кумола: особенности экспериментальных результатов и пути совершенствования	1
<i>А.В. Яковенко, Л.К. Патриляк, Р.В. Лихневский, К.И. Патриляк</i> Влияние катионного состава цеолитов Y, полученных <i>in situ</i> , на распределение продуктов крекинга кумола	5
<i>Л.К. Патриляк, О.М. Тарануха, И.А. Манза, Р.В. Лихневский, К.И. Патриляк</i> Распределение продуктов крекинга кумола на термо- и термopарообработанных цеолитсодержащих катализаторах	9
<i>П.И. Бартош, Л.К. Патриляк, И.А. Манза, К.И. Патриляк</i> О некоторых особенностях ИК-спектров поликатион-декатонированных форм фожазитов	13
<i>Г.А. Ковтун, Т.М. Каменева, М.Н. Варгафтик, И.И. Мусеев</i> Катализ обрыва цепей окисления органических соединений гигантским кластером палладия $Pd_{561} Phen_{60} (OAc)_{180}$	16
<i>Г.А. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова, Н.И. Плотникова</i> Катализ обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов	18
<i>Г.А. Ковтун, В.В. Суховеев</i> Катализ обрыва цепей окисления алифатических аминов дендримерным комплексом кобальта	21
<i>Г.А. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова</i> Катализ обрыва цепей окисления дигидробензолов 2,6-диметил-4-замещенными фенолами	24
<i>А.А. Григорьев, Е.А. Кацман</i> Аллилацетат и синтезы на его основе	27
<i>П.И. Пархоменко, О.А. Мусиенко, С.Н. Курильчик, Л.М. Криль, В.И. Пархоменко</i> Синтез солей и эфиров сульфоланил-3-дитиокарбаминовых кислот	41
<i>Ю.А. Никитин, К.Н. Хоменко, В.В. Брей</i> Возможности применения метода непрерывного вдавливания для оценки прочностных свойств алюмоаэросилогелей	50
<i>В.В. Суховеев</i> Металлокомплексные соединения на основе производных сульфолена-3: биологическая активность	55
<i>А.А. Ларина, Г.Л. Камалов, В.А. Поважный, Л.В. Головки</i> Жидкофазное окисление дибензилового эфира, катализируемое модифицированными формами углей	63
<i>Л.Д. Масленникова, Ф.Г. Фабуляк</i> Оценка молекулярных взаимодействий в смесях поливинилацетат – вулканизат полиизопрена изменением плотности узлов пространственной сетки ..	69
<i>В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, Л.В. Бажан, С.В. Майкова, Т.В. Юнаш</i> Окислительное дегидрирование и окислительный аммонолиз олефинов C_4	72
<i>В.А. Кожарский, В.М. Жизневский, Р.Д. Цыбух, З.Е. Мокрая, А.П. Михайлив</i> Окисление изобутилового спирта в метакролеин	76
<i>Р.В. Корж, С.Л. Мельникова, В.А. Бортышевский</i> Исследование каталитической активности кислотных гетерогенных катализаторов в синтезе диизопропилового эфира	79
Правила для авторов	84

Зміст

<i>Р.В. Ліхньовський, А.В. Яковенко, Л.К. Патриляк, І.А. Манза, К.І. Патриляк</i> Мікрокаталітичний крекінг кумолу: особливості експериментальних результатів та шляхи вдосконалення	1
<i>А.В. Яковенко, Л.К. Патриляк, Р.В. Ліхньовський, К.І. Патриляк</i> Вплив катіонного складу цеолітів у, одержаних <i>in situ</i> , на розподіл продуктів крекінгу кумолу.....	5
<i>Л.К. Патриляк, О.М. Тарануха, І.А. Манза, Р.В. Ліхньовський, К.І. Патриляк</i> Розподіл продуктів крекінгу кумолу на термо- та термопарооброблених цеолітвмісних катализаторах ...	9
<i>П.І. Бартош, Л.К. Патриляк, І.А. Манза, К.І. Патриляк</i> Про деякі особливості ІЧ-спектрів полікатіон-декатіонованих форм фожазитів.....	13
<i>Г.О. Ковтун, Т.М. Каменєва, М.Н. Варгафтик, І.І. Моїсєєв</i> Катализ обриву ланцюгів окиснення органічних сполук гігантським кластером паладію $Pd_{561} Phen_{60} (OAc)_{180}$	16
<i>Г.О. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова, Н.І. Плотнікова</i> Катализ обриву ланцюгів окиснення органічних сполук кластерами металів.....	18
<i>Г.О. Ковтун, В.В. Суховєєв</i> Катализ обриву ланцюгів окиснення аліфатичних амінів дендримерним комплексом кобальту.....	21
<i>Г.О. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова</i> Катализ обриву ланцюгів окиснення дигідробензолів 2,6-диметил-4-заміщеними фенолами.....	24
<i>А.О. Григор'єв, Є.О. Кацман</i> Алілацетат та синтези на його основі.....	27
<i>П.І. Пархоменко, О.А. Мусієнко, С.М. Курільчик, Л.М. Кріль, В.І. Пархоменко</i> Синтез солей та ефірів сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот.....	41
<i>Ю.О. Нікітін, К.М. Хоменко, В.В. Брей</i> Можливість застосування методу неперервного вдавлення для оцінки міцнісних властивостей алюмоаеросилогелей.....	50
<i>В.В. Суховєєв</i> Металокомплексні сполуки на основі похідних сульфолану-3: біологічна активність.....	55
<i>А.А. Ларіна, Г.Л. Камалов, В.А.Поважний, Л.В. Головка</i> Рідкофазове окиснення дибензильового ефіру, яке каталізується модифікованими формами вугілля.....	63
<i>Л.Д. Масленникова, Ф.Г. Фабуляк</i> Оцінка молекулярних взаємодій в сумішах полівінілацетат – вулканізат поліізопрену зміною щільності вузлів просторової сітки.....	69
<i>В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, Л.В. Бажан, С.В. Майкова, Т.В. Юнаш</i> Окислювальне дегідрування та окислювальний амонізі олефінів C_4	72
<i>В.А. Кожарський, В.М. Жизневський, Р.Д. Цибух, З.Є. Мокра, А.П. Михайлів</i> Окиснення ізобутилового спирту в метакролеїн.....	76
<i>Р.В. Корж, С.Л. Мельникова, В.А. Бортишевський</i> Дослідження каталітичної активності кислотних гетерогенних катализаторів в синтезі діізопропілового ефіру.....	79
Правила для авторів.....	84

Contents

<i>R.V. Likhnyovskiy, A.V. Yakovenko, L.K. Patrylak, I.A. Manza, K.I. Patrylak</i> Microcatalytic Cumene Cracking: Some Peculiarities of Experimental Results and Ways to the Improvement.....	1
<i>A.V. Yakovenko, L.K. Patrylak, R.V. Likhnyovskiy, K.I. Patrylak</i> The Influence of the Cation Composition of the in situ Synthesized Zeolites Y on the Cumene Cracking Products Distribution	5
<i>L.K. Patrylak, O.M. Taranookha, I.A. Manza, R.V. Likhnyovskiy, K.I. Patrylak</i> Cumene Cracking Product Distribution over the Thermotreated and Steamed Zeolite-Containing Catalysts	9
<i>P.I. Bartosh, L.K. Patrylak, I.A. Manza, K.I. Patrylak</i> Some Peculiarities of IR Absorption Characteristics of Polication-Decationized Faujasite	13
<i>G.O. Kovtun, T.M. Kameneva, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev</i> Catalysis of oxidation chains breaking of organic compounds by giant palladium cluster Pd ₅₆₁ Phen ₆₀ (OAc) ₁₈₀	16
<i>G.O. Kovtun, G.F. Pustarnakova, N.I. Plotnikova</i> Catalysis of chains breaking of organic compounds acidification by clusters of metals	18
<i>G.O. Kovtun, V.V. Suchoveev</i> Catalysis of oxidation chains breaking of aliphatic amines by dendrimer cobalt complex	21
<i>G.O. Kovtun, G.F. Pustarnakova</i> Dihydrobenzols oxidation chain breaking catalysis by 2,6-dimethyl-4-substituted phenols	24
<i>A.A. Grigoriev, E.A. Katsman</i> Allylacetate and Syntheses on Its Basis	27
<i>P.I. Parkhomenko, O.A. Musienko, S.N. Kurilchik, L.M. Kril, V.I. Parkhomenko</i> Synthesis of salts and ethers (1,1-dioxo-tetrahydrothiophen-3-yl)-dithiocarbamic acids	41
<i>Y.A. Nikitin, K.N. Chomenko, V.V. Brey</i> Possibilities of application method of continuous pressing of an indenter for an evaluation mechanical properties catalyst's material	50
<i>V.V. Sukhoveev</i> Metal-complexes on the basis of derivative sulfolen-3: biological activity.....	55
<i>A.A. Larina, G.L. Kamalov, V.A. Povazhny, L.V. Golovko</i> Liquid-phase oxidation of dibenzyl ether catalyzed by the modified forms of carbon.....	63
<i>L.D. Maslennikova, F.G. Fabuljak</i> Estimation of molecular interactions in mixtures polyvinylacetate - cured stock of polyisoprene by density change of clusters of a spatial grid.....	69
<i>V.M. Jiznevskiy, V.V. Gumenetckiy, L.V. Bajan, S.V. Mykova, T.V. Yunash</i> Oxidative dehydrogenation and oxidative ammonolysis of olefines C ₄	72
<i>V.A. Kozharskii, V.M. Zhyznevskiy, R.D. Tsybukh, Z.E. Mokra, A.P. Mychailiv</i> Oxidation of isobutylic alcohol to methacrolein	76
<i>R.V. Korzh, S.L. Melnikova, V.A. Bortyshevsky</i> The Study of Modified γ -Alumina Activity in the Propene Hydration Reaction.....	79
Regulations for authors.....	84

Научный редактор выпуска профессор П.Н. Галич

Редактор Н.А. Савельева

Компьютерная верстка

Т.И. Черноморченко, Л.А. Шевченко

Формат 60×84/8, бумага офс.

Оригинал-макет подготовлен в Институте
биоорганической химии и нефтехимии

НАН Украины

Напечатано в ИПРИ НАН Украины