НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ім. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 8
Том 86 / Vol. 86
2020
https://ucj.org.ua

UKRAINIAN CHEMISTRY JOURNAL

Зміст

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

А. Ф. Попов, І. В. Капітанов, Г. О. Сердюк, О. Є. Шумейко
Реакційна здатність нуклеофілів і α-ефект у процесах заміщення в електронодефіцитних центрах (частина 2) 77

І. Ю. Данилюк, М. В. Вовк
Синтетичні підходи до гідрованих піридо[*b*]-азепінів та їхніх бензанельованих аналогів . . . 101

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

О. П. Іваненко, Т. В. Павленко, Ю. В. Погоренко, А. О. Омельчук, В. М. Биков
Вплив умов синтезу оксидів кобальту та мангану та їхню здатність до каталітичного розкладу пероксиду водню 111

Першина К. Д., Бистрик О. В., Бойчук О. В., Гайдай О. Г., Ляшевський О. І., Перинська Н. І., Коваль Л. Б.
Про можливості вторинного використання стічної води біоенергетичного комплексу 126

Л. М. Ященко, Н. В. Ярова, Л. О. Воронцова, О. В. Бабіч, О. М. Горбатенко, О. О. Бровко
Фізико-хімічні та механічні характеристики епоксиуретанових композитів 134

Содержание

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ф. Попов, И. В. Капитанов, А. А. Сердюк, О. Є. Шумейко
Реакционная способность нуклеофилов и α-эффект в процессах замещения у электронодефицитных центров (часть 2) 77

И. Ю. Данилюк, М. В. Вовк
Синтетические подходы к гидрированным пиридо[*b*]азепинам и их бензаннелированным аналогам. 101

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. П. Иваненко, Т. В. Павленко, Ю. В. Погоренко, А. А. Омельчук, В. М. Быков
Влияние условий синтеза оксидов кобальта и марганца на их способность к каталитическому разложению пероксида водорода. 111

Першина Е. Д., Быстрик О. В., Бойчук О. В., Гайдай О. Г., Ляшевский О. И., Перинская Н. И., Коваль Л. Б.
О возможности вторичного использования сточных вод биоэнергетического комплекса . . 126

Л. Н. Ященко, Н. В. Яровая, Л. А. Воронцова, О. В. Бабич, О. Н. Горбатенко, А. А. Бровко
Теплофизические и физико-механические характеристики эпоксиуретановых композитов 134

Contents

ORGANIC CHEMISTRY

A. F. Popov, I. V. Kapitanov, A. A. Serdyuk, A. E. Shumeiko
Reactivity of nucleophiles and α-effect in substitution processes at electron - deficiency centers (part 2) 77

I. Yu Danyliuk, M. V. Vovk
Synthetic approaches to hydrogenized pyridyl[*b*]azepine and their benzenelylated analogues 101

PHYSICAL CHEMISTRY

O. P. Ivanenko, T. V. Pavlenko, Yu. V. Pohorenko, A. O. Omelchuk, V. M. Bykov
Influence of conditions of synthesis of cobalt and manganese oxides on their ability to catalytic decomposition of hydrogen peroxide 111

Pershina K. D., Bustryk O. V., Boychuk O. V., Gayday O. G., Lyashevsky O. I., Perynska N. I., Koval L. B.
About possibilities of the secondary wastewater using of the bioenergetic complex 126

L. M. Yashchenko, N. V. Iarova, L. O. Voronzova, O.V. Babich, O. M. Gorbatenko, O. O. Brovko
Thermophysical and physico-mechanical characteristics of epoxyurethane composites 134

UDC 541.124:541.183:547.288.4 doi: 10.33609/2708-129X.86.8.2020.77-100

REACTIVITY OF NUCLEOPHILES AND α-EFFECT IN SUBSTITUTION PROCESSES AT ELECTRON - DEFICIENCY CENTERS (Part 2)

A. F. Popov[1], I. V. Kapitanov[1,3], A. A. Serdyuk[1,3], A. E. Shumeiko[1,2*]

[1]Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, L. M. Litvinenko NAS of Ukraine; Kharkiv highway 50, Kyiv 02160, Ukraine.

[2]Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine; st. Murmanskaya 5, Kyiv 02660, Ukraine

[3]Center for Excellence in Green Chemistry, European Research Area. Department of Chemistry and Biotechnology, Faculty of Science, Tallinn University of Technology, Academia 15, 12618 Tallinn, Estonia

** E-mail: ashumeiko@ukr.net*

The review analyzes issues related to the reactivity of nucleophiles and the manifestation of the α-effect in substitution processes at electron-deficient centers. The fundamental aspects of this phenomenon, as well as the possibilities and prospects of using α-nucleophiles in systems for the highly efficient degradation of substrates - ecotoxicants of various natures, are discussed.

Key words: functionalized surfactants, α-nucleophiles, micellar systems, hydroxylamine, oximes, amidoximes, hydroxamic acids, peroxides.

8. Use of micellar systems to increase the efficiency of reactions of ecotoxicants degradation by supernucleophilic reagents

It is rather difficult to create a compound that, in an aqueous solution, would be superior to the hydroxylamine anion in its nucleophilic reactivity. Therefore, the way to increase the efficiency of systems for the splitting of ecotoxicants should be not so much trough the structural modification of the splitting agent, but rather trough the use of alternative methods of influencing the reaction rate, for example, by changing the properties of the medium, in which it occurs [3, 4, 7, 8].

Microorganized media (micellar solutions, microemulsions, ionic liquids, concentrated aqueous solutions of quaternary ammonium salts, etc. [3, 4, 7, 8, 94–100]) have been in the center of attention of researchers for quite a long time. They are widely used to solve several applied and fundamental problems, such as modeling biological objects [38, 96, 100], implementing various technological processes [96, 98], preparing samples for chemical analysis [97], etc. Carrying out chemical reactions in microorganized systems is of great practical interest since it opens up new possibilities for influencing the rates and products of reactions [94–100].

The undoubted advantage of micellar systems, in comparison with other organized microheterogeneous media, lies in the fact that a radical change in the properties of the medium is achieved by introducing sufficiently small amounts of micelle-forming substances (in quantities higher than the critical concentration of micelle formation, which is about 10^{-6} – 10^{-2} mol·l^{-1}) [96, 97]. In this case, the main component of such systems in most cases is water, which makes them extremely attractive for practical application from the standpoint of "green" chemistry [101].

Carrying out the process of cleavage of organophosphorus ecotoxicants in the presence of surfactant micelles allows solving the problem of solubilization of substrates (most OPCs are poorly soluble in water) [75–78], as well as increasing the observed reaction rate due to the implementation of the micellar catalysis effects [3, 4, 7, 8, 96–99].

8.1. Features of the course of chemical reactions in the presence of surfactant micelles.

The presence of surfactant micelles can significantly affect the rates of chemical reactions due to the implementation of the micellar catalysis effects [96–99]. The essence of it is change in the local concentrations and reactivity of substrates and reagents when the reaction is transferred to the micellar pseudophase, as well as the shift of protolytic equilibria in such solution. The nature of the effect (catalysis or inhibition) depends on surfactant type (cationic, anionic, nonionic) the reagent charge. In most cases, cationic detergents accelerate reactions involving negatively charged particles, and anionic - positively charged ones. Nonionic surfactants, in the case of using charged or sufficiently polar reagents, practically do not change the reaction rate [98, 99].

To describe the kinetics of the processes occurring in the presence of surfactant micelles two main models are usually used - pseudophase distribution and ion-exchange [98, 113–120].

The pseudophase distribution model proposed by Berezin et al. [98, 113–115], based on the fact that surfactant solutions above the CMC consist of two phases (aqueous phase and micellar pseudophase), between which there is an equilibrium distribution of reagents occurs that is not disturbed by the proceeding reaction. It is assumed that the reagents do not affect properties of micelles and do not change the CMC.

In general, the kinetic scheme of the bimolecular reaction proceeding in such a system can be represented as follows (Fig. 14).

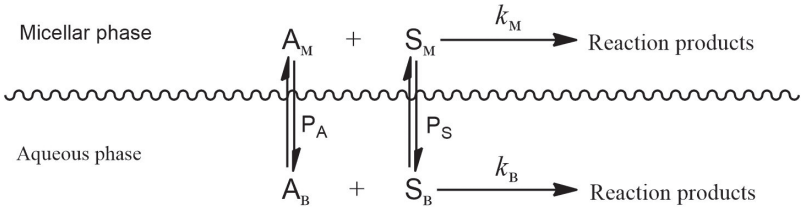


Fig. 14. Scheme of a bimolecular reaction proceeding in the presence of surfactant micelles: where $P_S = [S]_m/[S]_w$ and $P_A = [A]_m/[A]_w$ are the distribution coefficients of the substrate (S) and the reagent (A); k_m и k_w, l·mol^{-1}·s^{-1} are the reaction rate constants in micellar pseudophase (m) and aqueous phase (w) respectively

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2020

The mathematical expression for the observed reaction rate constant k_o, s^{-1}, in this case will have the form:

$$k_o = \frac{k_m P_A P_S CV_m + k_w(1 - CV_m)}{(1 + (P_A - 1)CV_m)(1 + (P_S - 1)CV_m)}. \quad (7)$$

In equation (7), C, $mol \cdot l^{-1}$, is the total surfactant concentration minus the CMC; V_m, $l \cdot mol^{-1}$, is the molar volume of the surfactant.

Taking into account that, in the case of dilute surfactant solutions, the volume fraction of the micellar pseudophase is small (CV << 1), and we assume that the binding of reagents occurs efficiently (P_S, $P_{A>}$>1), expression (7) can be simplified:

$$k_o = \frac{(k_m / V_m)K_A K_S C + k_w}{(1 + K_A C)(1 + K_S C)}. \quad (8)$$

where $K_S = (P_S - 1)\, V_m$ and $K_A = (P_A - 1)\, V_m$ are the binding constants of the reagent and substrate with the micellar pseudophase.

The pseudophase distribution model describes most of the processes occurring in the presence of surfactant micelles quite well [98, 114]. However, when studying reactions involving high concentrations of small hydrophilic ions, such as, for example, hydroxide ion, its use does not give an adequate picture, since in this case the processes of ion exchange in the Stern layer begin to play a decisive role [116, 117]. To describe the kinetics of such reactions, it is advisable to use the ion-exchange model, which considers this feature and allows calculating the ion exchange constant characterizing the saturation of the Stern layer with reactive counterions. This model is described in detail in papers [116–120]. Unfortunately, the direct determination of the ion exchange constants is a rather complicated experimental problem [116, 117], which in many cases significantly limits the possibilities of its application.

8.2. Reactions of ecotoxicants cleavage by nucleophilic reagents in micellar systems

The use of cationic surfactants solutions as a medium for carrying out the degradation of ecotoxicants by nucleophilic reagents makes it possible to effectively solubilize OPC, most of which, in the absence of detergents, are poorly soluble in water, as well as to ensure the wetting of hydrophobic and highly developed surfaces [4, 8, 77, 96]. In this case, the realization of the effects of micellar catalysis leads to an additional increase in the rate of the process of electron-deficient substrates cleavage by nucleophilic reagents (hydroxide ion, oxymate, hydroxamate ions, etc.) by a factor of 10–10^3 [85–88; 113–131]. In works [85–88; 113–131], it was repeatedly shown that at the background of minor changes in nucleophilic reactivity during the transfer of the reaction from water to the micellar pseudophase, an increase in the reaction rate is provided due to the concentration of reagents in surfactant micelles. As a rule, in reactions involving organic nucleophiles, the concentration effect is more pronounced than for inorganic ones. Thus, for example, in the reactions of alkaline hydrolysis of the substrates indicated below, it is, on average, one order of magnitude, and for reactions with 3-bromobenzaldoxime - from 60 (p-nitrophenyl acetate) to $2 \cdot 10^3$ (p-nitrophenyl heptanoate) times [115].

A typical profile of a bimolecular reaction proceeding in the presence of cationic surfactant micelles is shown in Fig. 15. With an increase in the concentration of the de-

tergent, the reaction rate increases, reaches a maximum, and then decreases. This type of dependence is because with an increase in the surfactant concentration, the number of reagents bound by the micellar pseudophase increases. After the entire substrate and the agent that decomposes it are bound by micelles (maximum point), a further increase in the surfactant concentration will lead to a decrease in the reaction rate due to an increase in the volume of the micellar pseudophase and, as a consequence, a decrease in the local concentrations of reagents [131].

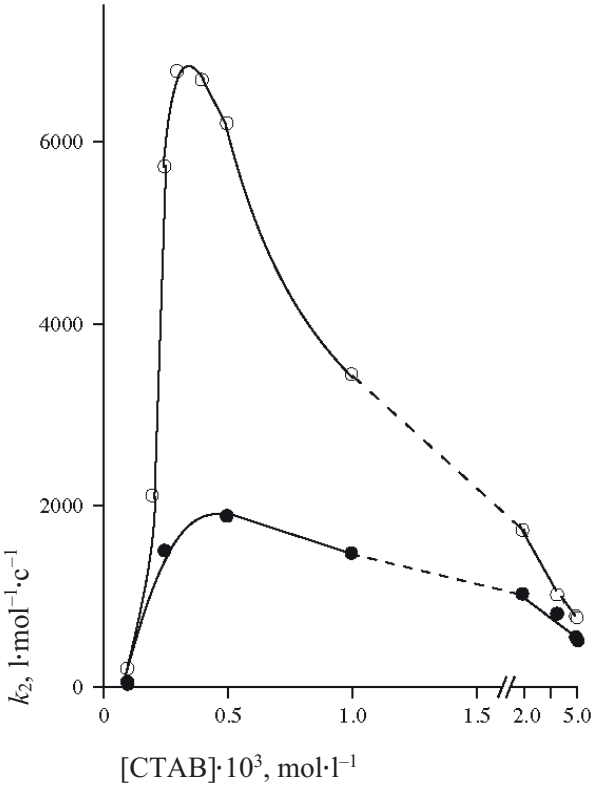
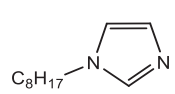


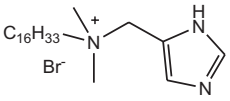
Fig. 15. Micellar effects of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) for reactions of interaction of 4-nitrophenyl diphenylphosphate with 4-nitrobenzaldoxymate (●) and 2-quinolin aldoxymate (O) ions [131].

9. Functional surfactants containing an α-nucleophilic fragment are highly effective reagents in the transfer of acyl groups.

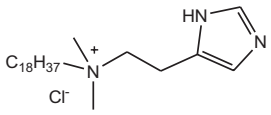
Despite the fact that the presence of cationic surfactant micelles makes possible to significantly increase the rates of the reactions of model substrates cleavage by nucleophilic reagents, the efficiency of such systems is still insufficient [4, 8]. First of all, this is due to the fact that the binding of nucleophiles by the micellar pseudophase is often characterized by rather small distribution coefficients [85–88, 113–131]. One of the most promising ways to increase the efficiency of nucleophilic reagents binding to micelles is to create functional detergents - surfactants, containing in their structure reactive fragments. When this approach is implemented, the concentration of nucleophilic groups on the micelle surface will always be equal to the surfactant concentration [3, 4]. Since micellar systems were repeatedly used as models of enzymes [38, 96, 100], initially groups and fragments of amino acids were introduced into the structure of surfactant molecules, which are present in the active center of enzymes and are responsible for the catalysis. During the development of this direction, a large number of functional surfactants of the most varied structure were synthesized and studied, containing as a reactive fragment an imidazole nucleus (XXX –XXXVI [132–140]), hydroxyl (XXXVIII –XLII [132, 136, 137, 139, 141–144]), thiol (XLIII–XLVI [138, 140, 145, 146]), amino group (XLVII–XLVIII [140, 145]), etc. However, an increase in the rate of model substrates splitting with these functional detergents, in comparison with alkaline hydrolysis in the presence of non-functional surfactants, was small (it was



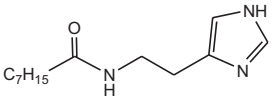
XXX



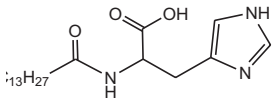
XXXI



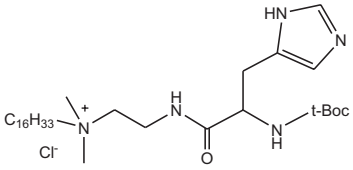
XXXII



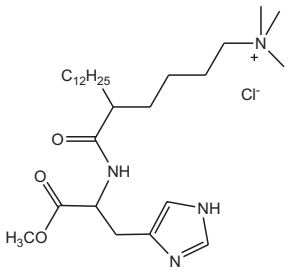
XXXIII



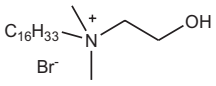
XXXIV



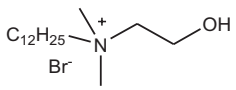
XXXV



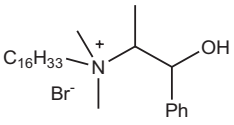
XXXVI



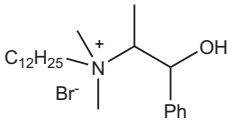
XXXVII



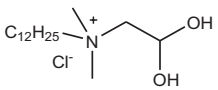
XXXVIII



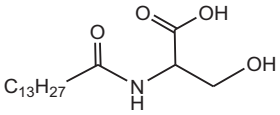
XXXIX



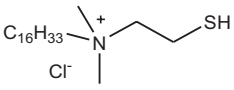
XL



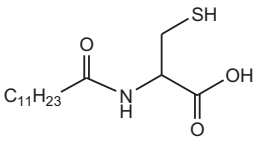
XLI



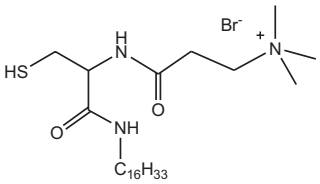
XLII



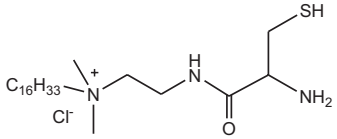
XLIII



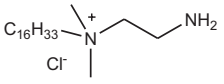
XLIV



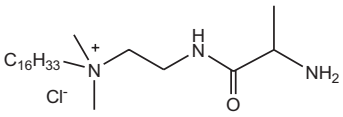
XLV



XLVI



XLVII



XLVIII

1.5–6 times) and significantly lower than the rates of enzymatic reactions [132–146]. These data clearly demonstrated that the introduction of fragments of "normal" nucleophiles into the structure of surfactants does not give the expected results.

A much more productive direction in the design of the structure of highly reactive functional surfactants was the use of an α-nucleophile fragment as a functional group [3, 4, 7, 8, 10, 11]. Such detergents supports providing not only effective solubilization of sufficiently hydrophobic and, as a result, poorly water-soluble substrates (such as most organophosphorus pesticides and neuroparalytic CWA) [75–78], but also their abnormally fast degradation due to α-effect of a functional fragment [3, 4, 7, 8, 10, 11]. At the moment, the main types

of functional surfactants containing a supernucleophilic fragment are detergents based on hydroxylamine derivatives [147–172], as well as detergents, which include peroxy [173] and iodosocarboxylate groups [11, 174–146].

9.1. Reactivity of functional surfactants based on hydroxylamine derivatives.

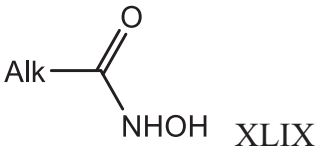
Between functional α-nucleophilic fragments to be introduced into the surfactant structure, the greatest and quite natural interest was aroused by hydroxylamine. It is the ancestor of compounds of three different classes (oximes, amidoximes, hydroxamic acids) that are stable, easy to obtain and allow modifying the basic structure within a wide range [10], which is undoubtedly important in the search for surfactants with an optimal combination of properties. At the same time, effective work in this direction will be difficult without developing a unified scientifically grounded approach to modifying the structure of functional surfactants. Therefore, the main efforts should be directed at establishing the patterns of changes in the nucleophilicity of functional detergents and developing a method that allows its prediction [4].

9.2 Reactivity of functional detergents containing a hydroxamate moiety.

A significant advantage of hydroxamic acids as cleaving agents over other derivatives of hydroxylamine is that their functional group transforms into a highly reactive anionic form (hydroxamate anion) even at rather low pH values. This allows carrying out the reactions of decomposition of acyl-containing substrates under "mild" conditions - when the acidity of the medium is close to neutral. In this regard, the creation of surfactants containing a hydroxamate fragment seems to be very attractive and promising [4]. The main directions for modifying the structure of these surfactants included:

- changing the properties of the hydrophobic fragment and the place of its introduction;
- introduction of catalytically active centers;
- introduction of positively charged centers.

By varying the length of the alkyl chain in hydroxamic acids XLIX (Alk = C_5H_{11}, C_7H_{15}, C_9H_{19}, $C_{11}H_{23}$, $C_{15}H_{31}$), and studying their reactivity in the processes of cleavage of a series of 3-nitro-4-acyloxybenzoic acids, it was shown [147] that the transition from non-micelle-forming (Alk = C_5H_{11}, C_7H_{15}) to micelle-forming (Alk = $C_{11}H_{23}$, $C_{15}H_{31}$) compounds leads to an increase in the observed reaction rate constants, while an increase in the hydrophobicity of the substrate reduces the rate of the process.



XLIX

Results similar to those given above (cleavage of 3-nitro-4-acyloxybenzoic acids) were obtained for the destruction of diphenyl phosphate (DPP) [148; 149]. In this case, micelle-forming hydroxamic acid (Alk = *n*-(C_9H_{19}) C_6H_4-O-(C_2H_4-O)$_8CH_2$–) provided an increase in the reaction rate by about 3 times compared to non-micelle-forming (Alk = C_7H_{15}). The introduction of a chlorine atom into the 2-position of hydroxamic acid led to the fact that even for non-micelle-forming compounds (Alk = C_2H_5 and C_7H_{15}), the rates of DPP cleavage became

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2020

comparable to the rates of cleavage in the presence of micelle-forming surfactant [148, 149]. Replacement of an inert phenyl fragment in hydroxamic acid by an imidazole nucleus leads to an approximately twofold increase in the rate of NPA cleavage [155]. The observed effect is explained by the implementation of intramolecular catalysis of the process of the hydroxamate ion deacylation with an imidazole fragment. The -CH_2–CH_2- bridge between the carbonyl group and the imidazole nucleus reduces the rate of NPA cleavage [155].

The introduction of tetraalkylammonium [148; 149], imidazolium [151, 157–160] or pyridinium [151] positively charged center in hydroxamic acid leads to an increase in its solubility in water [151, 148, 158], and undoubtedly, reduces the constants of acid ionization of the hydroxamate fragment. An increase in the distance between a functional group and a charged center neutralizes influence of the latter [156]. Replacing methyl groups with reactive acethydroxamate fragments not only does not lead to an increase in the observed rate of DPP cleavage, but even decreases it by about a factor of 2 [148, 149].

Under the same experimental conditions, the observed rate constant of the cleavage reaction of NPA by a 2-methylimidazolium functional detergent practically does not differ from that for an unsubstituted imidazolium surfactant containing a pyridinium nucleus [151]. This indicates the absence of a marked influence of the heterocyclic nucleus nature on the reactivity of the hydroxamate fragment.

9.3 Reactivity of functional detergents containing an oximate fragment.

Compared with other directions of modification, the introduction of an oximate fragment into a surfactant molecule has several advantages: firstly, it allows obtaining a large number of compounds with basicity varying over wide ranges [4, 10, 158], and secondly, surfactants functionalized with an oximate fragment are superior in solubility in water to the derivatives of hydroxamic acids and amidoximes [158]. It should also be noted that additional interest in this area is caused by the fact that it was on the basis of oximes that the most effective antidotes for OPC poisoning (pralidoxime (PAM), isonitrosine, dipiroxime, etc.) were created [77–79], the intensive study of analogs of which continues at the present time [53–61, 92, 93].

The studies carried out cover compounds with a rather diverse structure [148, 149, 154, 157–172], and in papers [148, 149, 161–167] much attention was paid to the study of the reactivity of surfactants, the head group of which is structurally similar to AChE pyridinium reactivators (2-PAM, 4-PAM, etc. [77–79]).

The modification of detergents containing an oximate fragment was carried out in the following directions:

- varying the counterion structure;
- varying the length of the alkyl chain;
- varying the nature of the head group.

Influence of the anion nature. Varying the structure of the anion (Cl^-, Br^-, I^-, MsO^-, TsO^-), carried out for surfactants of different structures [162, 163, 170], made it possible to demonstrate that their reactivity is practically independent of the nature of counterion.

Varying the length of the alkyl chain. The transition from non-micelle-forming compounds (Alk ≤ C_7H_{15}) to micelle-forming ones (Alk ≥ C_8H_{17}) is accompanied by a decrease in the half-transformation time of model substrates into reaction products [162, 163], which

is explained by the realization of the micellar catalysis. Information on the nature of the effect of an increase in the length of alkyl chain on reactivity of micelle-forming substances (with Alk ≥ C_8H_{17}) is very contradictory. The data are given, from which it follows that with an increase in the length of the alkyl chain, for some cases the nucleophilicity of the functional group increases, while in others the same dependence has the opposite character [148, 162, 167]. The differences in the data obtained can be caused by the fact that with an increase in the length of the alkyl chain, the solubility of the surfactant in water decreases and this leads to complete dissolution of detergent with Alk = C_8H_{17} [148] at a concentration of $6.0 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}, and partial dissolution of those with Alk = $C_{12}H_{25}$ and $C_{16}H_{33}$ [148]. A decrease in the amount of a dissolved substance leads to the observed effect of a decrease in the rate of DPP cleavage with an increase in the length of the alkyl chain.

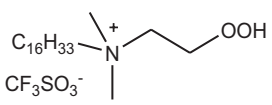
Varying the nature of the head group. The literature [148, 149, 154, 157–172] describes functional detergents containing imidazolium, pyridinium, tetraalkylammonium fragments and an oximate group in the head part of the molecule. The study of their reactivity in the processes of model substrates (NPA, DPP, NPDPP, NPDEP, NPDEP, NPDETP, NPTS, NPB) cleavage showed that they are effective acceptors of acyl groups. Unfortunately, it is rather difficult to carry out a full-fledged comparative analysis based on the available literature data [148, 149, 154, 157–172]. This is because the authors use substrates of different reactivity and hydrophobicity, and reaction conditions are significally different (surfactant concentration, degree of ionization of a functional fragment, degree of substrate binding, temperature, additives of co-detergents, organic solvents, etc.).

9.4 Reactivity of functional detergents containing amidoximate fragment.

Functional surfactants based on pyridine [161] and imidazole [157–160], containing amidoximate group as a reactive fragment, are close to functional detergents containing oximate ion in terms of the cleavage efficiency of model acyl-containing substrates. However, since amidoximate group has higher basicity, the cleavage reactions have to be carried out in strongly alkaline media, which is less preferable from a practical point of view [4]. Their rather low solubility in water should also be noted, which creates additional experimental difficulties. Even when using additives of organic solvents (ethyl alcohol, acetonitrile) and co-detergents (CTAB), it is extremely difficult to obtain stable solutions of these substances with a concentration sufficient for effective binding of model substrates [157–161].

9.5. Reactivity of functional surfactants containing a peroxy group.

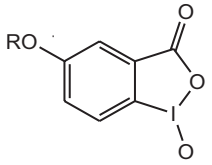
Hydroperoxide anion is one of the most effective α-nucleophiles in substitution reactions at unsaturated electron-deficient centers [4]. Along with that, only one work [173] is devoted to its introduction into the detergent molecule and the study of the properties of the obtained functional surfactants.



L

Detergent L, described in [173], was isolated in the form of a mixture with functional surfactant XXXVII, which served as a starting material for the synthesis of L (the content of the target product L was 60–70%). When studying the kinetics of NPA cleavage by a XXXVII / L mixture, cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) additives were used as a co-detergent (molar ratio of the components of co-micelles L:XXXVII:CTAC = 6:5:4). The observed rate constant of the NPA splitting in the presence of the L / XXXVII / CTAC co-micelles was 0.4 s^{-1} (1.42 / 1.30 / CTAC = 0.045 M, pH = 8), which is ~ 500 times higher than the observed rate constant for the NPA splitting by arylate ion, which has the same basicity, but in the absence of surfactants.

Another rather attractive direction in the design of systems for the degradation of organophosphorus ecotoxicants is the creation and study of surfactants containing an iodosocarboxylate group [11, 174–176].



LI

R: C_8H_{17} (а)

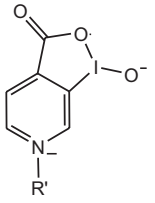
(б)

$C_{16}H_{33}(CH_3)_2\overset{-}{N}CH_2CH_2$ (в)

$\overset{+}{C}H_2(CH_3)_2NCH_2CH_2$

$CHOOCC_{15}H_{31}$

$CH_2OOCC_{15}H_{31}$



LII

R': C_8H_{17} (а)

$C_{12}H_{25}$ (б)

$C_{16}H_{33}$ (в)

An undoubted advantage of these compounds is that their functional group can be converted into an ionized form at pH values close to neutral (see table).

Thus, compound LI (b), being one of the most effective nucleophilic reagents of this type, in co-micelles with CTAC, provides extremely high rate of NPDPP cleavage in a weakly alkaline medium (pH = 8.0) [174], and LII (c) allows carrying out decomposition reactions of organophosphorus substrates already at pH ≥ 6.0 [176].

Table

Reactivity of functional surfactants containing iodosocarboxylate group in the process of NPDPP cleavage; pH 8.0, [PD] = $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1}, 25 ^{0}C.

№	Compound	pK_a	[CTAC], mol·l^{-1}	k_o s^{-1}	$\tau_{1/2}$, s	Ref.
1	LI (а)	7.20	$2.0 \cdot 10^{-4}$	1.04	0.7	[174]
2	LI (б)	6.45	$2.0 \cdot 10^{-4}$	1.14	0.6	[174]
3	LI (в)	7.20	$2.0 \cdot 10^{-4}$ *	0.014	50	[175]
4	LII (а)	< 5.0	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.0038	182	[176]
5	LII (б)	< 5.0	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.071	10	[176]
6	LII (в)	4.85	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.18	4	[176]
Remark. *CTAB was used as co-detergent.						

The disadvantage of such functional detergents containing iodosocarboxylate group is low solubility in water, which significantly narrows the possibilities of their use [4, 11].

CONCLUSIONS. Thus, the presented materials show the following:

1) The phenomenon of the α-effect plays an important role in understanding the nature of the nucleophilic reactivity and the mechanisms of nucleophilic reactions involving both "ordinary" organic and inorganic nucleophiles and α-nucleophilic particles.

2) The use of α-nucleophilic reagents as the basis of formulations for the cleavage of ecotoxicants makes it possible to provide abnormally high rates of degradation of acyl-containing substrates.

3) The use of nucleophilic oxidation systems hypohalogenic acid / hypohalogenite ion, hydrogen peroxide / hydroperoxide ion allows splitting substrates of various chemical nature with high efficiency.

4) Introduction of an α-nucleophilic fragment into the structure of surfactant molecules leads to the creation of supernucleophilic functional detergents, which are one of the most effective reagents in the processes of decomposition of acyl-containing ecotoxicants.

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ НУКЛЕОФІЛІВ І α-ЕФЕКТ У ПРОЦЕСАХ ЗАМІЩЕННЯ У ЕЛЕКТРОНОДЕФІЦІТНИХ ЦЕНТРІВ (частина 2)

А. Ф. Попов[1], І. В. Капітанов[1,3], Г. О. Сердюк[1,3], О. Є. Шумейко[1,2*]

[1]Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України; вул. Харківське шосе 50, Київ 02160, Україна

[2]Інститут органічної хімії НАН України; вул. Мурманська 5, Київ 02660, Україна

[3]Центр передового досвіду в галузі зеленої хімії Європейського дослідницького простору, відділення хімії та біотехнології, факультет наук, Талліннський технічний університет, Академія, 15, Таллінн, 12618, Естонія

** E-mail: ashumeiko@ukr.net*

Проведено аналіз даних із реакційної здатності типових неорганічних α-нуклеофілів у процесах розщеплення ацилвмісних субстратів, у тому числі ефірів кислот фосфору, які забезпечують аномально високі швидкості реакцій порівняно з іншими супернуклеофілами. Розглянуто різні види таких α-нуклеофілів, особливості їхньої структури і реакційної здатності. Показано, що важливою особливістю гідроксиламіну, оксимів і гідроксамових кислот є наявність фрагменту із суміжними атомами O і N (-N-O-H), що містять одну або більше неподілених пар електронів, що й визначає їхню приналежність до класу α-нуклеофілів.

Показано, що за прояв α-ефекту і його величину можуть бути відповідальними ціла низка факторів, основними з яких є дестабілізація основного стану нуклеофілу внаслідок відштовхування неподілених електронних пар, стабілізація перехідного стану, незвичайна термодинамічна стабільність продуктів реакції, сольватаційні ефекти розчинника, тип гібридизації електрофільного центру та ін.

Особливий інтерес викликає вивчення нуклеофільної реакційної здатності окси-

мат-іонів, який зумовлений, перш за все, тією обставиною, що саме в ряду цього класу α-нуклеофілів було знайдено ефективні антидоти – реактиватори ацетилхолінестерази. Показано аномально високу реакційну здатність неорганічних α-нуклеофілів – HOO^- і ClO^- іонів, які використовують для конструювання рецептур із метою знищення екотоксикантів і бойових отруйних речовин. Важливе значення має використання міцелярних систем для підвищення ефективності реакцій розщеплення екотоксикантів супернуклеофільними реагентами, суть дії яких полягає в зміні локальних концентрацій і реакційної здатності субстратів і реагентів при перенесенні реакції в міцелярну псевдофазу, а також зміщення протолітичних рівноваг у такому розчині. Тут слід зазначити, що найбільш перспективним шляхом підвищення ефективності зв›язування нуклеофільних реагентів міцелами є створення функціональних детергентів – ПАР, що містять у своїй структурі реакційноздатні фрагменти. За реалізації такого підходу концентрація нуклеофільних груп на поверхні міцел завжди буде дорівнювати концентрації ПАР.

Наведені нами дані свідчать про перспективність шляху структурної модифікації ПАР, що призводить до створення супернуклеофільних функціоналізованих детергентів, які є одними з найбільш ефективних реагентів у процесах розщеплення ацилвмісних екотоксикантів.

Ключові слова: функціоналізовані ПАР, α-нуклеофіли, міцелярні системи, гідроксиламін, оксими, амідоксими, гідроксамові кислоти, пероксиди.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НУКЛЕОФИЛОВ И α-ЭФФЕКТ В ПРОЦЕССАХ ЗАМЕЩЕНИЯ У ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ЦЕНТРОВ (часть 2)

А. Ф. Попов[1], И. В. Капитанов[1,3], А. А. Сердюк[1,3], А. Е. Шумейко[1,2]*

[1] Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины; ул. Харьковское шоссе 50, Киев 02160, Украина

[2] Институт органической химии НАН Украины; ул. Мурманская 5, Киев 02660, Украина

[3] Центр передового опыта в области зеленой химии Европейского исследовательского пространства, отделение химии и биотехнологии, факультет наук, Таллиннский технический университет, Академия, 15, Таллинн, 12618, Эстония

** e-mail: ashumeiko@ukr.net*

В обзоре проанализированы вопросы, связанные с реакционной способностью нуклеофилов и проявлением α-эффекта в процессах замещения у электронодефицитных центров. Обсуждены фундаментальные аспекты этого явления, а также возможности и перспективы использования α-нуклеофилов в системах для высокоэффективного расщепления субстратов – экотоксикантов различной природы.

Ключевые слова: функционализированные ПАВ, α-нуклеофилы, мицеллярные системы, гидроксиламин, оксимы, амидоксимы, гидроксамовые кислоты, пероксиды.

ЛИТЕРАТУРА

94. Ariga K., Kunitake T. Supramolecular chemistry – fundamentals and applications. – Berlin/ Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 2006.
95. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
96. Holmberg K. Handbook of applied surface and colloid chemistry. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001.
97. Саввин С., Чернова Р., Штыков С. Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991.
98. Миттела К. Мицеллообразование, солюбилизация, микроэмульсии. – М.: Мир, 1980.
99. Фендлер Е., Фендлер Д. Мицеллярный катализ в органических реакциях // Методы и достижения в физико-органической химии. – М.: Мир, 1973. – С. 222 – 361.
100. Березин И., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. – М.: Высшая школа, 1977.
101. Кустов К., Белецкая И. Green Chemistry – новое мышление // Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева. – 2004. – **48,** № 6. – С. 3–12.
102. Арипов Э., Орел М., Аминов С. Гидрофобные взаимодействия в бинарных растворах поверхностно-активных веществ. – Ташкент: Фан, 1980.
103. Pasupati M. The nature of the association equilibria and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids // Adv. Coll. Int. Sci. – 1967. – **1**, № 3. – P. 242–275.
104. Pasupati M. The hydration of micelles of association colloidal electrolytes // J. Coll. Sci. – 1964. – **19**, № 8. – P. 722–728.
105. Kamrath R., Frances E. Mass-action model of mixed micellization // J. Phys. Chem. –1984. – **88**, № 8. – P. 1642–1648.
106. Moroi Y., Sugii R., Matuura R. Examination of micelle formation by phase rule // J. Coll. Int. Sci. – 1984. – **98**, № 1. – P. 184–191.
107. Гордон Д. Органическая химия растворов электролитов. – М.: Мир, 1979.
108. Hall B., Carlstrom G. Hydration of ionic surfactant micelles from water oxygen-17 magnetic relaxation // J. Phys. Chem. – 1981. – **85**, № 14. – P. 2142–2147.
109. Menger F., Doll D. On the structure of micelles // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – **106**, № 4. – P. 1109–1113.
110. James D., Robinson B., White N. Dynamics of small molecule-micelle interactions: Charge and pH effects on the kinetics of the interaction of dyes with micelles// J. Coll. Int. Sci. – 1977. – **59**, № 2. – P. 328–336.
111. Stilbs P. Fourier transform NMR pulsed-gradient spin-echo (FT-PGSE) self-diffusion measurements of solubilization equilibria in SDS solutions // J. Coll. Int. Sci. – 1982. – **87**, № 2. – P. 385–394.
112. Miyashita Y., Hayano S. Kinetic Study of the Penetration of an Anthraquinoid Acidic Dye into Cationic Micelles // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1981. – **54**, № 11. – P. 3249–3252.
113. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: II. Influence of the length of hydrophobic alkyl substituents on micellar effects of functionalized monomeric and dimeric imidazolium surfactants / I. Kapitanov, I. Belousova, A. Shumeiko, M. Kostrikin, T. Prokop'eva, A. Popov // Russ. J. Org. – 2014. – **50**, № 5. – P. 693–703.
114. Micellar effects on kinetics and equilibrium of synthesis and hydrolysis of benzylideneaniline: A general kinetic conception of micellar catalysis / K. Martinek, K. Yatsimirski, A. Osipov, I. Berezin // Tetrahedron. – 1973. – **29**, № 7. – P. 963–969.
115. Яцимирский А. Кинетика и механизм мицеллярного катализа в органических реакциях: дис… канд. хим. н. – М., 1972.
116. Cheong M.-Y. A comparative analysis of

pseudophase ion-exchange (PIE) model and Berezin pseudophase (BPP) model: Analysis of kinetic data for ionic micellar-mediated semi-ionic bimolecular reaction / M. Cheong, A. Ariffin, M. Khan // Bull. Korean Chem. Soc. – 2007. – **28**, № 7. – P. 1135–1140.

117. A NMR study of ion exchange in cationic micelles. Success and failures of models / A. Blasko, C. Bunton, G. Cerichelli, D. McKenzie // J. Phys. Chem. – 1993. – **97**, № 43. – P. 11324–11332.
118. Physicochemical properties and esterolytic reactivity of oxime functionalized surfactants in pH-responsive mixed micellar system / I. Kapitanov, A. Mirgorodskaya, F. Valeeva, N. Gathergood, K. Kuca, L. Zakharova, Ye. Karpichev // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – **524**. – P. 143–159.
119. Oxime functionality in surfactant self-assembly: An overview on combating toxicity sof organophosphates / N. Singh, Ye. Karpichev, A. Tiwari, K. Kuca, K. Ghosh // Journal of Molecular Liquids. – 2015. – **208**. – P. 237–252.
120. Quina F., Chaimovich H. Ion exchange in micellar solution. 1. Conceptual framework for ion exchange in micellar solution // J. Phys. Chem. – 1979. – **83**, №. 11. – P. 1844–1850.
121. Menger F., Portnoy C. On the chemistry of reactions proceedings inside molecular aggregates // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – **89**, № 18. – P. 4698–4707.
122. Al-Lohedan H., Bunton C., Romsted L. Micellar effects upon the reaction of betaine esters with hydroxide ion // J. Phys. Chem. – 1981. – **85**, № 14. – P. 2123–2129.
123. Al-Lohedan H., Bunton C. Ion binding and micellar effects upon the reaction of carboxylic anhydrides and carbonate esters // J. Org. Chem. – 1982. – **47**, №7. – P. 1160–1166.
124. Raghavan P., Srinivasan V., Venkatasbramanian N. Micellar effects in deacylation of p-nitrophenyl benzoate // Indian J. Chem. – 1982. – **21B**, № 10. – P. 423–425.
125. A quantitative analysis of the effect of head group bulk on S_N2 and E2 reactions in cationic micelles / L. Brinchi, P. Profio, R. Germani, G. Savelli, C. Bunton // Langmuir. – 1997. – **13**, № 17. – P. 4583–4587.
126. Бегунов А., Рутковский Г. Мицеллярный катализ. II. Влияние природы поверхностно-активных веществ на щелочной гидролиз о-изобутил-о-п-нитрофенилметил-фосфоната // Журн. орган. химии. –1981. – **17**, № 9. – С. 1668–1673.
127. Bunton C., Robinson L. Micellar effect upon the reaction of p-nitrophenyl diphenyl phosphate with hydroxide and fluoride ions // J. Org. Chem. – 1969. – **94**, № 4. – P. 773–780.
128. Reactivity of co-micellar systems based on dimeric functionalized tetraalkylammonium surfactant in phosphoryl and sulfonyl group transfer processes / T. Prokop'eva, I. Kapitanov, I. Belousova, A. Shumeiko, M. Kostrikin, A. Serdyuk, M. Turovskaya, N. Razumova // Russ. J. Org. Chem. – 2017. – **53**, № 4. – P. 510–513.
129. Yatsimirsky A., Martinek K., Berezin I. Mechanism of micellar effects on acylation of aryl oximes by p-nitrophenyl-carboxylates // Tetrahedron. – 1971. – **27**. – P. 2855–2859.
130. Reactivity of micellar systems based on supernucleophilic functional surfactants in processes of. acyl group transfer / I. Kapitanov, I. Belousova , M. Turovskaya, E. Karpichev, T. Prokopeva, A. Popov // Russ. J. Org. Chem. – 2012. – **48**, № 5. – P. 651–662.
131. Bunton C., Ihara J. Micellar effects upon dephosphorilation and deacylation by oximate ions // J. Org. Chem. – 1977. – **42**, № 17. – P. 2865–2869.
132. Reactivity of micelle-forming 1-alkyl-3-(1-oximinoethyl) pyridinium halides in acyl group transfers / M. Turovskaya, I. Kapitanov, I. Belousova, K. Tuchinskaya, A. Shumeiko, M. Kostrikin, N. Razumova, T. Prokop'eva, A. Popov //

Theoret. and Experim. Chem. – 2011. – **47**, №. 1. – P. 21–29.
133. Umberto T. Catalysis of ester hydrolysis by cationic micelles of surfactants containning the imidazole ring // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1976, № 6. – P. 771–776.
134. An imidazole-functionalized phosphatidylcholine derivative: nucleophilic vesicles with adjustable reactivity / R. Moss, R. Scrimin, S. Bhattacharya, S. Swarup // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – **109**, № 20. – P. 6209–6210.
135. Gitler C., Ochoa-Solano A. Carlos G. Nonpolar contributions to the rate of nucleophilic displacements of p-nitrophenyl esters in micelles // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – **90**, № 18. – P. 5004–5009.
136. Moss R., Nahas R., Ramaswami S. Sequential bifunctional micellar catalysis // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – **99**, № 2. – P. 627–629.
137. Dephosphorylation in functional micelles. The role of the imidazole group / Brown J., Bunton C., Diaz S., Ihara Y. // J. Org. Chem. – 1980. – **45**, № 21. – P. 4169–4174.
138. Moss R., Lee Y., Lukas T. Micellar stereoselectivity. Cleavage of diastereomeric substrates by functional surfactant micelles // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – **101**, № 9. – P. 2499–2501.
139. A comparison of hydroxyl- and imidazole-functionalized micellar catalysts in ester hydrolyses / R. Moss, R. Nahas, S. Ramaswami, W. Sanders // Tetrahedron Lett. – 1975. – **16**, № 39. – P. 3379–3382.
140. Moss R., Nahas R., Lukas T. A cysteine-functionalized micellar catalyst // Tetrahedron Lett. – 1978. – **19**, № 6. – P. 507–510.
141. Bunton C., Ionescu L. Hydrolysis of di- and trisubstituted phosphate esters catalyzed by nucleophilic surfactants // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – **95**, № 9. – P. 2912–2917.
142. Bunton C., McAneny M. Micellar effects on the hydrolysis of p-nitrobenzoyl choline and the related N-hexadecyl ester // J. Org. Chem. – 1976. – **41**, № 1. – P. 36–39.
143. Moss R., Ihara Y. Cleavage of phosphate esters by hydroxyl-functionalized micellar and vesicular reagents // J. Org. Chem. – 1983. – **48**, № 4. – P. 588–592.
144. Menger F., Whitesell L. A protease mimic with turnover capabilities // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – **107**, № 3. – P. 707–708.
145. Moss R., Bizzigotti G., Huang C. Nucleophilic esterolytic and displacement reactions of a micellar thiocholine surfactant // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – **102**, № 2. – P. 754–762.
146. Moss R., Hendrickson T., Bizzigotti G. Esterolytic chemistry of vesicular thiocholine surfactant // J. Am. Chem. Soc. – 1986. – **108**, № 18. – P. 5520–5527.
147. 1-Methyl-3-hexadecyl-2-(oximinomethyl) imidazolium bromide as a new highly efficient, low-basicity reagent for the decomposition of acyl-containing ecotoxicants / A. Popov, I. Kapitanov, M. Orlov, I. Belousova, K. Tuchinskaya, T. Prokop'eva // Theoret. and Experim. Chem. – 2010. – **46**, №. 5. – P. 309–316.
148. Reiner R., Rossmann K. Nukleophile Substanzen zur Entgiftung von Phosphorestern // Monatshefte für Chemie. – 1982. – **113**, № 2. – P. 223–231.
149. Пат. DE 2844667A1. Mittel zur Decontamination von mit phosphorhaltigen Giftgasen und Pestiziden verunreinigten Gegenstanden und Korperteilen / R. Reiner, K. Rossmann. – Опубл. 1980.
150. Role of the hydrophobic properties of functional detergents on micellar effects in the decomposition of ecotoxicants / I. Belousova, I. Kapitanov, A. Shumeiko, A. Anikeev, M. Turovskaya, T. Zubareva, B. Panchenko, T. Prokop'eva, A. Popov // Theoret. and Experim. Chem. – 2010. – **46**, № 4. – P. 225–232.
151. Nucleophile ion pairs. 6. Catalytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate by zwitterionic hydroxamate nucleophiles in representative micellar systems / T. Kunitake, Y. Okahata, S. Ta-

namachi, R. Ando // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1979. – **52**. – P. 1967–1971.
152. Hershfield R., Bender M. Nucleophilic and metal ion acceleration of ester hydrolysis in a hydrophobic complex. A reactive enzyme model system // J. Am. Chem. Soc. –1972. – **94**, № 4. – P. 1376–1377.
153. Bunton C., Gillitt N., Foroudian H. A quantitative treatment of dephosphorilation by an amphiphilic hydroxamate ion. The role of micellar charge // Langmuir. – 1998. – **14**, № 16. – P. 4415–4421.
154. Bunton C. A., Hamed F. H., Romsted L. S. Quantitative treatment of reaction rates in functional micelles and comicelles // J. Phys. Chem. – 1982. – **86**, № 11. – P. 2103–2108.
155. Structure of the head group, nucleophilicity, and micellar effects of functional detergents in acyl transfer reactions / I. Belousova, I. Kapitanov, A. Shumeiko, M. Turovskaya, T. Prokop'eva , A. Popov // Theoret. and Experim. Chem. – 2008. – **44,** № 2. – P. 93–100.
156. Pillersdorf A., Katzhendler J. Dipolar micelles. 8. Hydrolysis of substituted phenyl esters in a hydroxamic acid surfactant // J. Org. Chem. – 1979 – **44**, № 4. – P. 549–554.
157. Функциональные детергенты, содержащие имидазолиевое ядро и типичные фрагменты α-нуклеофилов – основа высокоэффективных мицеллярных систем для расщепления эфиров кислот фосфора / Ю. Симаненко, Е. Карпичев, Т. Прокопьева, А. Латт, А. Попов, В. Савелова, И. Белоусова // Журн. орган. химии. – 2004. – **40**, № 2. – С. 234–246.
158. Карпичев Е. Реакционная способность функциональных детергентов на основе α-нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы: дис… канд. хим. н. – Донецк, 2002.
159. Новые функциональные детергенты на основе имидазола – эффективные реагенты для расщепления эфиров органических кислот / А. Попов, Ю. Симаненко, Т. Прокопьева, Е. Карпичев, А. Матвеев, В. Матвиенко, И. Белоусова, В. Савелова // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – **39,** № 1. – С. 14–21.
160. Влияние природы головной группы на мицеллярные эффекты сомицелл функциональное/катионное ПАВ в реакциях переноса ацильной группы / И. Белоусова, Е. Карпичев, Т. Прокопьева, Л. Лукьянова, В. Савелова, А. Попов // Теорет. и эксперим. химия. – 2007. – **43**, № 1. – С. 30–37.
161. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: III. Reactivity of mixed micellar systems based on tetraalkylammonium and imidazolium surfactants / T. Prokop'eva, I. Kapitanov, I. Belousova, A. Shumeiko, M. Kostrikin, M. Turovskaya, N. Razumova, A. Popov // Russ. J. Org. Chem. – 2015. – **51,** № 8. – P. 1083–1090.
162. Кислотно-основные свойства функционализированных ПАВ в мицеллярных системах / И. Капитанов, А. Сердюк, А. Шумейко, Т. Прокопьева, А. Попов // Укр. хим. журнал. – 2017. – **83,** № 8. – С. 94–102.
163. Nucleophilicity of functional surface active substances in the transfer of phosphoryl groups / M. Turovskaya, T. Prokop'eva, E. Karpichev, A. Shumeiko, M. Kostrikin, V. Savelova, I. Kapitanov, A. Popov // Theoret. and Experim. Chem. – 2006. – **42**, № 5. – P. 295–302.
164. Unusual cource of the p-nitrophenyl phosphate esters cleavage by 3-hydroximinoalkylpyridinium salts in micellar solutions / H. Kotoučová, J. Mazáč, R. Cibulka, F. Hampl, F. Liška / Chem. Lett. – 1998. – **27**, № 7. – P. 649–650.
165. Amphiphilic quaternary piridinium ketoximes as functional hydrolytic micellar catalysts – does the nucleophilic function position

influence their reactivity? / H. Kotoučová, R. Cibulka, F. Hampl, F. Liška // J. Mol. Catal. A. – 2001. – **174**. – P. 59–62.

166. Quaternary pyridinium ketoximes – new efficient micellar hydrolytic catalysts / R. Cibulka, F. Hampl, H. Kotoučová, J. Mazáč, F. Liška // Collect. Czech. Chem. Comm. – 2000. – **65**, № 2. – P. 227–242.
167. Kivala M., Cibulka R., Hampl F. Cleavage of 4-nitrophenyl diphenyl phosphate by isomeric quaternary pyridinium ketoximes – how can structure and lipophilicity of functional surfactants influence their reactivity in micelles and microemulsions? // Collect. Czech. Chem. Comm. – 2006. – **71**, № 12. – P. 1642–1658.
168. Мицеллярные эффекты функциональных детергентов – галогенидов 1-цетил-3-(2-оксиминопропил) имидазолия – в реакциях с 4-нитрофенилтолуолсульфонатом и 4-нитрофенилдиэтилфосфатом / А. Попов, Ю. Симаненко, Е. Карпичев, А. Матвеев, В. Матвиенко, Т. Прокопьева // Теорет. и эксперим. химия. – 2001. – **37**, № 6. – С. 341–346.
169. Micelles of an oxime-functionalized imidazolium surfactant. Reactivities at phosphoryl and sulfonyl groups / Yu. Simanenko, E. Karpichev, T. Prokop'eva, B. Panchenko, C. Bunton // Langmuir. – 2001. – **17**, № 3. – P. 581–582.
170. Мицеллярные эффекты функциональных детергентов – галогенидов 1-цетил-3- (2-оксиминопропил) имидазолия – в реакциях с 4-нитрофенилтозилатом, -диэтилфосфатом и -диэтилфосфонатом / Ю. Симаненко, А. Попов, Е. Карпичев, Т. Прокопьева, В. Савелова, К. Бантон // Журн. орган. химии. – 2002. – **38**, № 9. – С. 1369–1380.
171. Kapitanov I. Nucleophilicity of micellar systems based on amphiphilic derivatives of 2-(oximinomethyl)-imidazole in the decomposition of 4-nitrophenyl diethyl phosphate // Theoret. and Experim. Chem. – 2011. – **47**, № 5. – P. 317–323.
172. Синтез функционализованных оксимными группами ПАВ на основе имидазола, пиридина и алкиламинов / А. Шумейко, М. Кострикин, И. Капитанов, А. Сердюк, Н. Бураков, А. Попов // Укр. хим. журнал. – 2019. – **85**, № 8. – С. 94–105.
173. Catalysis of the alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethyl phosphonate by cationic dimeric surfactant micelles / T. Zubareva, A. Anikeev, E. Karpichev, I. Kapitanov, T. Prokop'eva, A. Popov // Theoret. and Experim. Chem. – 2011. – **47**, № 2. – P.108–114.
174. Moss R., Kim K., Swarup S. Efficient catalytic cleavage of reactive phosphates by an o-iodosobenzoate functionalized surfactant // J. Am. Chem. Soc. – 1986. – **108**, № 4. – P. 788–793.
175. Moss R., Ganguli S. Iodosobenzoate-functionalized surfactant vesicles: adjustable reactivity in reactive phosphate cleavage // Tetrahedron Lett. – 1989. – **30**, № 16. – P. 2071–2074.
176. Moss R., Zhang H. Toward a broad spectrum decontaminant for reactive toxic phosphates/ phosphonates: N-alkyl-3-iodosopyridinium-4-carboxylates // Tetrahedron Lett. – 1993. – **34**, № 39. – P. 6225–6228.
177. Карякин Ю., Ангелов И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974.
178. Duynstee E., Grunwald E. Organic Reactions Occurring in or on Micelles. I. Reaction Rate Studies of the Alkaline Fading of Triphenylmethane Dyes and Sulfonphthalein Indicators in the Presence of Detergent Salts // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – **81**, № 17. – P. 4540–4542.
179. Ginsburg S., Wilson I. Oximes of the Pyridine Series // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – **79**, № 2. – P. 481–485.
180. Acetylcholinesterase reactivators. Pyridyl and anilyl trifluoromethyl ketoximes / R. Salvador, M. Saucier, D. Simon, R. Goyer // J. Med. Chem. – 1972. – **15**, № 6. – P. 646–650.
181. Реакции N,N-диалкилкарбоксамидов с галогенами / Н. Бураков, А. Каниболоцкий, Г. Осиченко, В. Михайлов, В. Савело-

ва, В. Космынин // Журн. орган. химии. – 2001. – **37**, № 9. – С. 1276–1286.
182. Коростелев П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Химия, 1971.
183. Albert A., Sergent E. Ionization Constants of Acids and Bases. – New York: John Wiley & Sons, 1962.
184. Афифи А., Эйзен С. Статистический анализ. Подход с использованием ЭВМ. – М.: Мир, 1982.
185. Yao H., Richardson D. Bicarbonate Surfoxidants: Micellar Oxidations of Aryl Sulfides with Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – **125**, № 20. – P. 6211–6221.
186. Micellar effects upon dephosphorylation by peroxy anions / C. Bunton, M. Mhala, J. Moffatt, D. Monarres, G. Savelli // J. Org. Chem. – 1984. – **49**, № 3. – P. 426–430.
187. Bunton C., Foroudian H. A quantitative treatment of micellar effects upon dephosphorylation by the hydroperoxide anion // Langmuir. – 1993. – **9**, № 11. – P. 2832–2835.
188. Мицеллярные эффекты катионных детергентов в реакциях расщепления субстратов-экотоксикантов гидроксид-ионом / Ю. Симаненко, А. Попов,Т. Прокопьева, Е. Карпичев, И. Белоусова, В. Савелова В. // Теорет. и эксперим. химия. – 2002. – **38**, № 4. – С. 238–244.
189. Нуклеофильная реакционная способность, HO^- и HO_2^--анионов в водно-спиртовых смесях и HCO_4^--аниона в воде / В. Савелова, А. Попов, Л. Вахитова, Т. Соломойченко, Ю. Садовский, Т. Прокопьева, А. Скрыпка, Б. Панченко // Журн. орган. химии. – 2005. – **41**, № 12. – С. 1810–1818.
190. Катализ гидрокарбонат- и силикат-ионами окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в воде и водно-спиртовых смесях / В. Лобачев, В. Савелова, Т. Прокопьева // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – **40**, № 3. – С. 157–161.
191. Zaugg H. The Bromination of Some N-Substituted Phthalimides with N-Bromosuccinimide // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – **76**, № 22. – P. 5818–5819.
192. Buckles R. E., Johnson R. C., Probst W. J. Comparison of N-Bromoacetamide and N-Bromosuccinimide as Brominating Agents // J. Org. Chem. – 1957. – **22**, № 1. – P. 55–59.
193. Kinetics and mechanism of oxidation of aspirin by bromamine-T, N-bromosuccinimide, and N-bromophthalimide / R. Ramachandrappa, R. Puttaswamy, S. Mayanna, N. Gowda // Int. J. Chem. Kinet. – 1998. – **30**, № 6. – P. 407–414.
194. Рыжаков А., Андреев В., Родина Л. Молекулярные комплексы N-оксидов хинолинов и изохинолинов с бромом // Журн. орган. химии. – 1996. – **32**, № 6. – С. 128–131.
195. Energy parameters and charge-transfer spectra of the complexes of bromine with substituted pyridines / P. Huyskens, J. D'Hondt, F. Govaerts, Th. Zeegers-Huyskens // J. Phys. Chem. – 1973. – **77**, № 13. – P. 1662–1665.
196. Nakagawa T., Andrews L., Keefer R. The Tribromide Equilibrium in Aqueous Acetic Acid // J. Phys. Chem. – 1957. – **61**, № 7. – P. 1007–1009.
197. Хадсон Р. Реакционная способность и пути реакций. – М.: Мир, 1977.
198. Aubort J., Hudson R., Woodcock R. Enhanced nucleophilic reactivity: The "disappearing" lone-pair // Tetrahedron Lett. – 1973. – **14**, № 24. – P. 2229–2232.
199. Органокомплексы тригалогенид-иона – α-нуклеофилы и эффективные окислители в реакциях разложения ФОС в воде и мицеллах ПАВ / В. Савелова, К. Бантон, Т. Прокопьева, М. Туровская, Е. Карпичев, В. Михайлов, А. Каниболоцкий, Н. Бураков, А. Попов // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – **40**, № 5. – С. 291–297.

200. Synthesis of cetyltrimethylammonium tribromide (CTMATB) and its application in the selective oxidation of sulfides to sulfoxides / G. Kar, A. Saikia, U. Bora, S. Dehury, M. Chandhuri // Tetrahedron Lett. – 2003. – **44**, № 24. – P. 4503–4505.
201. Chiappe C., Leandri E., Pieraccini D. Highly efficient bromination of aromatic compounds using 3-methylimidazolium tribromide as reagent/solvent // Chem. Commun. – 2004. № 22. – P. 2536–2537.
202. Mittal K., Fendler E. Solution behavior of surfactant. – New York: Plenum Press, 1980.
203. Toullec J., Moukawim M. Cetyltrimethylammonium hydroperoxide: an efficient reagent for promoting phosphate ester hydrolysis // Chem. Commun. – 1996. № 2. – P. 221–222.
204. Cerichelli G., Mancini G., Luchetti L. Surfactant Control of the Ortho/Para Ratio in the Bromination of Anilines // Tetrahedron. – 1994. – **50,** № 12. – P. 3797–3802.
205. Jencks W. The Reaction of Hydroxylamine with Activated Acyl Groups. II. Mechanism of the Reaction // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – **80,** № 17. – P. 4585–4588.
206. Лобачев В., Рудаков Е. Химия пероксинитрита. Кинетика и механизмы реакций // Успехи химии. – 2006. – **75**, № 5. – С. 422–444.
207. Hughes M., Nicklin H. Structure of tetrasulphur dinitride // J. Chem. Soc. A. – 1971. – № 1. – P. 164–168.
208. Formation and stability of N-heterocyclic carbenes in water: the carbon acid pK_a of imidazolium cations in aqueous solution / T. Amyes, S. Diver, J. Richard, F. Rivas, K. Toth // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – **126**, № 13. – P. 4366–4374.
209. Alder R., Allen P., Williams S. Stable carbenes as strong bases // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1995. – № 12. – P. 1267–1268.
210. Симаненко Ю., Попов А., Прокопьева Т. Внутримолекулярный катализ в реакциях гидроксамовых кислот // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – **39**, № 5. – С. 280–287.
211. Charge effect in nucleophilic displacement reactions / J. Epstein, P. Cannon, H. Michel, B. Hackley, W. Mosher // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – **89**, № 12. – P. 2937–2943.

REFERENCES

Numeration of references start in Part 1 of the review (7 Vol 86 No 7 (2020))

94. Ariga K., Kunitake T. Supramolecular chemistry – fundamentals and applications. (Berlin/ Heidelberg, Germany: Springer-Verlag., 2006).
95. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008).
96. Holmberg K. Handbook of applied surface and colloid chemistry. (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001).
97. Savvin S., Chernova R., Shtykov S. Surfactants. (M.: Nauka, 1991). [in Russian].
98. Mittela K. Micelle formation, solubilization, microemulsions. (M.: Mir, 1980). [in Russian].
99. Fendler E., Fendler D. Micellar catalysis in organic reactions // Methods and achievements in physical and organic chemistry. (M.: Mir, 1973). [in Russian].
100. Berezin I., Martinek K. Fundamentals of the physical chemistry of enzymatic catalysis. (M.: Vysshaya Shola, 1977). [in Russian].
101. Kustov K., Beletskaya I. "Green Chemistry" - a new way of thinking. *J. Russ. Chem. Society to them D. Mendeleev*. 2004. **48 (**6): 3.
102. Aripov E., Orel M., Aminov S. Hydrophobic interactions in binary solutions of surfactants. (Tashkent: Fan, 1980). [in Russian].
103. Pasupati M. The nature of the association equilibria and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids. *Adv. Coll. Int. Sci*. 1967. **1** (3): 242.

104. Pasupati M. The hydration of micelles of association colloidal electrolytes. *J. Coll. Sci.* 1964. **19** (8): 722.
105. Kamrath R., Frances E. Mass-action model of mixed micellization. *J. Phys. Chem*. 1984. **88** (8): 1642.
106. Moroi Y., Sugii R., Matuura R. Examination of micelle formation by phase rule. *J. Coll. Int. Sci*. 1984. **98** (1): 184.
107. Gordon D. Organic chemistry of electrolyte solutions. (M.: Mir, 1979). [in Russian].
108. Hall B., Carlstrom G. Hydration of ionic surfactant micelles from water oxygen-17 magnetic relaxation. *J. Phys. Chem*. 1981. **85** (14): 2142.
109. Menger F., Doll D. On the structure of micelles. *J. Am. Chem. Soc*. 1984. **106** (4.): 1109.
110. James D., Robinson B., White N. Dynamics of small molecule-micelle interactions: Charge and pH effects on the kinetics of the interaction of dyes with micelles. *J. Coll. Int. Sci*. 1977. **59** (2): 328.
111. Stilbs P. Fourier transform NMR pulsed-gradient spin-echo (FT-PGSE) self-diffusion measurements of solubilization equilibria in SDS solutions. *J. Coll. Int. Sci.* 1982. **87** (2): 385.
112. Miyashita Y., Hayano S. Kinetic Study of the Penetration of an Anthraquinoid Acidic Dye into Cationic Micelles. *Bull. Chem. Soc. Jap*. 1981. **54** (11): 3249.
113. Kapitanov I., Belousova I., Shumeiko A., Kostrikin M., Prokop'eva T., Popov A. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decompositi on of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: II. Influence of the length of hydrophobic alkyl substituents on micellar effects of functionalized monomeric and dimeric imidazolium surfactants. *Russ. J. Org. Chem.* 2014. **50** (5): 693.
114. Martinek K., Yatsimirski A., Osipov A., Berezin I. Micellar effects on kinetics and equilibrium of synthesis and hydrolysis of benzylideneaniline: A general kinetic conception of micellar catalysis. *Tetrahedron*. 1973. **29** (7): 963.
115. Yatsimirsky A. Ph. D (Chem) Thesis. (Kyiv, 1972). [in Russian].
116. Cheong M., Ariffin A., Khan M. A comparative analysis of pseudophase ion-exchange (PIE) model and Berezin pseudophase (BPP) model: Analysis of kinetic data for ionic micellar-mediated semi-ionic bimolecular reaction. *Bull. Korean Chem. Soc*. 2007. **28** (7): 1135.
117. Blasko A., Bunton C., Cerichelli G., McKenzie D. A NMR study of ion exchange in cationic micelles. Success and failures of models. *J. Phys. Chem*. 1993. **97** (43): 11324.
118. Kapitanov I., Mirgorodskaya A., Valeeva F., Gathergood N., Kuca K., Zakharova L., Karpichev E. Physicochemical properties and esterolytic reactivity of oxime functionalized surfactants in pH-responsive mixed micellar system. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2017. **524**: 143.
119. Singh N., Karpichev Ye., Tiwari A., Kuca K., Ghosh K. Oxime functionality in surfactant self-assembly: An overview on combating toxicity of organophosphates. *Journal of Molecular Liquids*. 2015. **208**: 237.
120. Quina F., Chaimovich H. Ion exchange in micellar solution. 1. Conceptual framework for ion exchange in micellar solution. *J. Phys. Chem*. 1979. **83** (11): 1844.
121. Menger F., Portnoy C. On the chemistry of reactions proceedings inside molecular aggregates. *J. Am. Chem. Soc*. 1967. **89** (18): 4698.
122. Al-Lohedan H., Bunton C., Romsted L. Micellar effects upon the reaction of betaine esters with hydroxide ion. *J. Phys. Chem*. 1981. **85** (14): 2123.
123. Al-Lohedan H., Bunton C. Ion binding and micellar effects upon the reaction of carboxylic anhydrides and carbonate esters. *J. Org. Chem*. 1982. **47** (7): 1160.
124. Raghavan P., Srinivasan V., Venkatasbramanian N. Micellar effects in deacylation of

p-nitrophenyl benzoate. *Indian J. Chem*. 1982. **21B** (10): 423.
125. Brinchi L., Profio P., Germani R., Savelli G., Bunton C. A quantitative analysis of the effect of head group bulk on S_N2 and E2 reactions in cationic micelles. *Langmuir*. 1997. **13** (17): 4583.
126. Begunov A., Rutkovsky G. Micellar catalysis. II. The effect of the nature of surfactants on the alkaline hydrolysis of o-isobutyl-o-p-nitrophenylmethylphosphonate. *Russ. J. Org. Chem*. 1981. **17** (9): 1668.
127. Bunton C., Robinson L. Micellar effect upon the reaction of p-nitrophenyl diphenyl phosphate with hydroxide and fluoride ions. *J. Org. Chem.* 1969. **94** (4): 773.
128. Prokop'eva T., Kapitanov I., Belousova I., Shumeiko A., Kostrikin M., Serdyuk A., Turovskaya M., Razumova N. Reactivity of co-micellar systems based on dimeric functionalized tetraalkylammonium surfactant in phosphoryl and sulfonyl group transfer processes. *Russ. J. Org. Chem*. 2017. **53** (4): 510.
129. Yatsimirsky A., Martinek K., Berezin I. Mechanism of micellar effects on acylation of aryl oximes by p-nitrophenyl-carboxylates. *Tetrahedron*. 1971. **27**: 2855.
130. Kapitanov I., Belousova I., Turovskaya M., Karpichev E., Prokopeva T., Popov A. Reactivity of micellar systems based on supernucleophilic functional surfactants in processes of. acyl group transfer. *Russ. J. Org. Chem*. 2012. **48** (5): 651.
131. Bunton C., Ihara J. Micellar effects upon dephosphorilation and deacylation by oximate ions. J. *Org. Chem*. 1977. **42** (17): 2865.
132. Reactivity of micelle-forming 1-alkyl-3-(1-oximinoethyl) pyridinium halides in acyl group transfers / Turovskaya M., Kapitanov I., Belousova I., Tuchinskaya K., Shumeiko A., Kostrikin M., Razumova N., Prokop'eva T., Popov A. // *Theoret. and Ex-perim. Chem.* 2011. **47** (1): 21.
133. Umberto T. Catalysis of ester hydrolysis by cationic micelles of surfactants containning the imidazole ring. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1976. (6): 771.
134. Moss R., Scrimin P., Bhattacharya S., Swarup S. An imidazole-functionalized phosphatidylcholine derivative: nucleophilic vesicles with adjustable reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* 1987. **109** (20): 6209.
135. Gitler C., Ochoa-Solano A. Carlos G. Nonpolar contributions to the rate of nucleophilic displacements of p-nitrophenyl esters in micelles. *J. Am. Chem. Soc*. 1968. **90** (18): 5004.
136. Moss R., Nahas R., Ramaswami S. Sequential bifunctional micellar catalysis. *J. Am. Chem. Soc*. 1977. **99** (2): 627.
137. Brown J., Bunton C., Diaz S., Ihara Y. Dephosphorylation in functional micelles. The role of the imidazole group. *J. Org. Chem*. 1980. **45** (21): 4169.
138. Moss R., Lee Y., Lukas T. Micellar stereoselectivity. Cleavage of diastereomeric substrates by functional surfactant micelles. *J. Am. Chem. Soc*. 1979. **101** (9): 2499.
139. Moss R., Nahas R., Ramaswami S., Sanders W. A comparison of hydroxyl- and imidazole-functionalized micellar catalysts in ester hydrolyses. *Tetrahedron Lett*. 1975. **16** (39): 3379.
140. Moss R., Nahas R., Lukas T. A cysteine-functionalized micellar catalyst. *Tetrahedron Lett*. 1978. **19** (6): 507.
141. Bunton C., Ionescu L. Hydrolysis of di- and trisubstituted phosphate esters catalyzed by nucleophilic surfactants. *J. Am. Chem. Soc*. 1973. **95** (9): 2912.
142. Bunton C., McAneny M. Micellar effects on the hydrolysis of p-nitrobenzoyl choline and the related N-hexadecyl ester. *J. Org. Chem*. 1976. **41** (1): 36.
143. Moss R., Ihara Y. Cleavage of phosphate esters by hydroxyl-functionalized micellar and vesicular reagents. *J. Org. Chem*. 1983. **48** (4): 588.
144. Menger F., Whitesell L. A protease mimic with

turnover capabilities. *J. Am. Chem. Soc.* 1985. **107** (3): 707.
145. Moss R., Bizzigotti G., Huang C. Nucleophilic esterolytic and displacement reactions of a micellar thiocholine surfactant. *J. Am. Chem. Soc*. 1980. **102** (2):.754.
146. Moss R., Hendrickson T., Bizzigotti G. Esterolytic chemistry of vesicular thiocholine surfactant. *J. Am. Chem. Soc*. 1986. **108** (18): 5520.
147. Popov A., Kapitanov I., Orlov M., Belousova I., Tuchinskaya K., Prokop'eva T. 1-Methyl-3-hexadecyl-2-(oximinomethyl) imidazolium bromide as a new highly efficient, low-basicity reagent for the decomposition of acyl-containing ecotoxicants. *Theoret. and Experim. Chem*. 2010. **46** (5): 309.
148. Reiner R., Rossmann K. Nukleophile Substanzen zur Entgiftung von Phosphorestern. *Monatshefte für Chemie*. 1982. **113** (2): 223.
149. Пат. DE 2844667A1. Reiner R., Rossmann K. Mittel zur Decontamination von mit phosphorhaltigen Giftgasen und Pestiziden verunreinigten Gegenstanden und Korperteilen. 1980.
150. Belousova I., Kapitanov I., Shumeiko A., Anikeev A. Turovskaya M., Zubareva T., Panchenko B., Prokop'eva T., Popov A. Role of the hydrophobic properties of functional detergents on micellar effects in the decomposition of ecotoxicants. Theoret. and *Experim. Chem*. 2010. **46** (4): 225.
151. Kunitake T., Okahata Y., Tanamachi S., Ando R. Nucleophile ion pairs. 6. Catalytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate by zwitterionic hydroxamate nucleophiles in representative micellar systems. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1979. **52**: 1967.
152. Hershfield R., Bender M. Nucleophilic and metal ion acceleration of ester hydrolysis in a hydrophobic complex. A reactive enzyme model system. J. *Am. Chem. Soc*. 1972. **94** (4): 1376.
153. Bunton C., Gillitt N., Foroudian H. A quantitative treatment of dephosphorilation by an amphiphilic hydroxamate ion. The role of micellar charge. *Langmuir*. 1998. **14** (16): 4415.
154. Bunton C.A., Hamed F.H., Romsted L.S. Quantitative treatment of reaction rates in functional micelles and comicelles. *J. Phys. Chem*. 1982. **86** (11): 2103.
155. Belousova I., Kapitanov I., Shumeiko A., Turovskaya M., Prokop'eva T., Popov A. Structure of the head group, nucleophilicity, and micellar effects of functional detergents in acyl transfer reactions. *Theoret. and Experim. Chem*. 2008. **44** (2): 93.
156. Pillersdorf A., Katzhendler J. Dipolar micelles. 8. Hydrolysis of substituted phenyl esters in a hydroxamic acid surfactant. *J. Org. Chem*. 1979. **44** (4): 549.
157. Simanenko Yu., Karpichev E., Prokopyeva T., Latt A., Popov A., Savelova V., Belousova I. Functional detergents containing imidazolium core and typical fragments of α-nucleophiles - the basis of highly efficient micellar systems for the splitting of esters of phosphorus acids. *Russ. J. Org. Chem*. 2004. **40** (2): 234.
158. Karpichev E. Ph. D (Chem.) Thesis. (Donetsk, 2002). [in Russian].
159. Popov A., Simanenko Yu., Prokopieva T., Karpichev E., Matveev A., Matvienko V., Belousova I., Savelova V. New functional detergents based on imidazole - effective reagents for the breakdown of esters of organic acids. *Theoret. and Experim. Chem*. 2003. **39 (**1): 14.
160. Belousova I., Karpichev E., Prokopyeva T., Lukyanova L., Savelova V., Popov A. The influence of the nature of the head group on the micellar effects of functional cationic surfactants in the reactions of acyl transfer. *Theoret. and Experim. Chem*. 2007. **43** (1): 30.
161. Prokop'eva T., Kapitanov I., Belousova I., Shumeiko A., Kostrikin M., Turovskaya M., Razumova N., Popov A. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters

derived from phosphorus and sulfur acids: III. Reactivity of mixed micellar systems based on tetraalkylammonium and imidazolium surfactants. *Russ. J. Org. Chem*. 2015. **51** (8):1083.
162. Kapitanov I., Serdyuk A., Shumeiko A., Prokop'eva T., Popov A. Acid-base properties of functionalized surfactants in micellar systems. *Ukr. J. Chem*. 2017. **83** (8): 94.
163. Turovskaya M., Prokop'eva T., Karpichev E., Shumeiko A., Kostrikin M., Savelova V., Kapitanov I., Popov A. Nucleophilicity of functional surface active substances in the transfer of phosphoryl groups. *Theoret. and Experim. Chem*. 2006. **42** (5): 295.
164. Kotoučová H., Mazáč J., Cibulka R., Hampl F., Liška F. Unusual cource of the p-nitrophenyl phosphate esters cleavage by 3-hydroximinoalkylpyridinium salts in micellar solutions. *Chem. Lett*. 1998. **27** (7): 649.
165. Kotoučová H., Cibulka R., Hampl F., Liška F. Amphiphilic quaternary piridinium ketoximes as functional hydrolytic micellar catalysts – does the nucleophilic function position influence their reactivity? *J. Mol. Catal. A*. 2001. **174**: 59.
166. Cibulka R., Hampl F., Kotoučová H., Mazáč J., Liška F. Quaternary pyridinium ketoximes – new efficient micellar hydrolytic catalysts. *Collect. Czech. Chem. Comm*. 2000. **65** (2): 227.
167. Kivala M., Cibulka R., Hampl F. Cleavage of 4-nitrophenyl diphenyl phosphate by isomeric quaternary pyridinium ketoximes – how can structure and lipophilicity of functional surfactants influence their reactivity in micelles and microemulsions? *Collect. Czech. Chem. Comm*. 2006. **71**, (12): 1642.
168. Popov A., Simanenko Yu., Karpichev E., Matveev A., Matvienko V., Prokopyeva T. Micellar effects of functional detergents - 1-cetyl-3-(2-hydroxyminopropyl)- imidazolium halides in reactions with 4-nitrophenyltoluenesulfonate and 4-nitrophenyl diethylphosphate. *Theoret. and Experim. Chem*. 2001. **37** (6): 341.
169. Simanenko Yu., Karpichev E., Prokop'eva T., Panchenko B., Bunton C. Micelles of an oxime-functionalized imidazolium surfactant. Reactivities at phosphorryl and sulfonyl groups. *Langmuir*. 2001. **17** (3): 581.
170. Simanenko Yu., Popov A., Karpichev E., Prokopyeva T., Savelova V., Bunton K. Micellar effects of functional detergents - 1-cetyl-3-(2-hydroxyminopropyl)- imidazolium halides in reactions with 4-nitrophenyltosylate, diethylphosphate and diethylphosphonate. *Russ. J. Org. Chem*. 2002. **38** (9): 1369.
171. Kapitanov I. Nucleophilicity of micellar systems based on amphiphilic derivatives of 2-(oximinomethyl)-imidazole in the decomposition of 4-nitrophenyl diethyl phosphate. *Theoret. and Experim. Chem*. 2011. **47** (5): 317.
172. Shumeiko A., Kostrikin M., Kapitanov I., Serdyuk A., Burakov N., Popov A. Synthesis of functionalized surfactants on the basis of imidazole, pyridine and alkylamines. *Ukr. J. Chem*. 2019. **85** (8): 94.
173. Zubareva T., Anikeev A., Karpichev E., Kapitanov I., Proko p'eva T., Popov A. Catalysis of the alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethyl phosphonate by cationic dimeric surfactant micelles. *Theoret. and Experim. Chem*. 2011. **47** (2): 108.
174. Moss R., Kim K., Swarup S. Efficient catalytic cleavage of reactive phosphates by an o-iodosobenzoate functionalized surfactant. *J. Am. Chem. Soc*. 1986. **108** (4): 788.
175. Moss R., Ganguli S. Iodosobenzoate-functionalized surfactant vesicles: adjustable reactivity in reactive phosphate cleavage. *Tetrahedron Lett*. 1989. **30** (16): 2071.
176. Moss R., Zhang H. Toward a broad spectrum decontaminant for reactive toxic phosphates/phosphonates: N-alkyl-3-iodosopyridinium-4-carboxylates. Tetrahedron Lett. 1993. **34** (39): 6225.
177. Karyakin Yu., Angelov I. Pure chemicals. (M.: Khimiya, 1974). [in Russian].

178. Duynstee E., Grunwald E. Organic Reactions Occurring in or on Micelles. I. Reaction Rate Studies of the Alkaline Fading of Triphenylmethane Dyes and Sulfonphthalein Indicators in the Presence of Detergent Salts. *J. Am. Chem. Soc*. 1959. **81** (17): 4540.
179. Ginsburg S., Wilson I. Oximes of the Pyridine Series. *J. Am. Chem. Soc*. 1957. **79** (2): 481.
180. Salvador R., Saucier M., Simon D., Goyer R. Acetylcholinesterase reactivators. Pyridyl and anilyl trifluoromethyl ketoximes. *J. Med. Chem*. 1972. **15** (6): 646.
181. Burakov N., Kanibolotsky A., Osichenko G., Mikhailov V., Savelova V., Kosmynin V. Reactions of N, N-dialkylcarboxamides with halogens. *Russ. J. Org. Chem*. 2001. **37** (9): 1276.
182. Korostelev P.. Preparation of solutions for chemical analytical work. (M.: Khimiya, 1971). [in Russian].
183. Albert A., Sergent E. Ionization Constants of Acids and Bases. (New York: John Wiley & Sons,, 1962).
184. Afifi A., Eisen S. Statistical analysis. The approach using computers. (M.: Мир, 1982).
185. Yao H., Richardson D. Bicarbonate Surfoxidants: Micellar Oxidations of Aryl Sulfides with Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc*. 2003. **125** (20): 6211.
186. Bunton C., Mhala M., Moffatt J., Monarres D., Savelli G. Micellar effects upon dephosphorylation by peroxy anions. *J. Org. Chem*. 1984. **49** (3): 426.
187. Bunton C., Foroudian H. A quantitative treatment of micellar effects upon dephosphorylation by the hydroperoxide anion. *Langmuir*. 1993. **9** (11): 2832.
188. Simanenko Yu., Popov A., Prokopyeva T, Karpichev E., Belousova I., Savelova V. The micellar effects of cationic detergents in the reactions of the splitting of ecotoxicant substrates with hydroxide-ion. *Theoret. and Experim. Chem*. 2002. **38** (4): 238.
189. Savelova V., Popov A., Vakhitova L., Solomoychenko T., Sadovsky Y., Prokopyeva T., Skrypka A., Panchenko B. The nucleophilic reactivity of HO^- and HO_2^- anions in water-alcohol mixtures and HCO_4^- anions in water. *Russ. J. Org. Chem*. 2005. **41** (12): 1810.
190. Lobachev V., Savelova V., Prokopyeva T. Catalysis by bicarbonate and silicate ions of the oxidation of diethyl sulfide with hydrogen peroxide in water and water-alcohol mixtures. *Theoret. and Experim. Chem*. 2004. **40** (3): 157.
191. Zaugg H. The Bromination of Some N-Substituted Phthalimides with N-Bromosuccinimide. *J. Am. Chem. Soc*. 1954. **76** (22): 5818.
192. Buckles R.E., Johnson R.C., Probst W.J. Comparison of N-Bromoacetamide and N-Bromosuccinimide as Brominating Agents. *J. Org. Chem*. 1957. **22** (1): 55.
193. Ramachandrappa R., Puttaswamy R., Mayanna S., Gowda N. Kinetics and mechanism of oxidation of aspirin by bromamine-T, N-bromosuccinimide, and N-bromophthalimide. *Int. J. Chem. Kinet*. 1998. **30** (6): 407.
194. Ryzhakov A., Andreev V., Rodina L. Molecular complexes of N-oxides of quinolines and isoquinolines with bromine. *Russ. J. Org. Chem*. 1996. **32** (6): 128.
195. Huyskens P., D'Hondt J., Govaerts F., Zeegers-Huyskens Th. Energy parameters and charge-transfer spectra of the complexes of bromine with substituted pyridines. *J. Phys. Chem*. 1973. **77** (13): 1662.
196. Nakagawa T., Andrews L., Keefer R. The Tribromide Equilibrium in Aqueous Acetic Acid. *J. Phys. Chem*. 1957. **61** (7): 1007.
197. Hudson R. Reactivity and reaction pathways. (M.: Mir, 1977). [in Russian].
198. Aubort J., Hudson R., Woodcock R. Enhanced nucleophilic reactivity: The "disappearing" lone-pair. *Tetrahedron Lett*. 1973. **14** (24): 2229.
199. Savelova V., Banton K., Prokopyeva T., Turovskaya M., Karpichev E., Mikhailov V.,

Kanibolotsky A., Burakov N., Popov A. Organo-complexes of the trihalide ion - α-nucleophiles and effective oxidizing agents in the decomposition of FOS in water and surfactant micelles. *Theoret. and Experim. Chem*. 2004. **40** (5): 291.

200. Kar G., Saikia A., Bora U., Dehury S., Chandhuri M. Synthesis of cetyltrimethylammonium tribromide (CTMATB) and its application in the selective oxidation of sulfides to sulfoxides. *Tetrahedron Lett*. 2003. **44** (24): 4503.
201. Chiappe C., Leandri E., Pieraccini D. Highly efficient bromination of aromatic compounds using 3-methylimidazolium tribromide as reagent/solvent. *Chem. Commun*. 2004. (22): 2536.
202. Mittal K., Fendler E. Solution behavior of surfactant. (New York: Plenum Press, 1980).
203. Toullec J., Moukawim M. Cetyltrimethylammonium hydroperoxide: an efficient reagent for promoting phosphate ester hydrolysis. *Chem. Commun*. 1996. (2): 221.
204. Cerichelli G., Mancini G., Luchetti L. Surfactant Control of the Ortho/Para Ratio in the Bromination of Anilines. *Tetrahedron*. 1994. **50** (12): 3797.
205. Jencks W. The Reaction of Hydroxylamine with Activated Acyl Groups. II. Mechanism of the Reaction. *J. Am. Chem. Soc*. 1958. **80** (17): 4585.
206. Lobachev V., Rudakov E. Chemistry of peroxynitrite. Kinetics and reaction mechanisms. Uspekhi Khimii. 2006. **75** (5): 422.
207. Hughes M., Nicklin H. Structure of tetrasulphur dinitride. *J. Chem. Soc. A*. 1971. (1): 164.
208. Amyes T., Diver S., Richard J., Rivas F., Toth K. Formation and stability of N-heterocyclic carbenes in water: the carbon acid pK_a of imidazolium cations in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc*. 2004. **126** (13): 4366.
209. Alder R., Allen P., Williams S. Stable carbenes as strong bases. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. (12): 1267.
210. Simanenko Yu., Popov A., Prokopyeva T. Intramolecular catalysis in the reactions of hydroxamic acids. *Theoret. and Experim. Chem.* 2003. **39** (5): 280.
211. Epstein J., Cannon P., Michel H., Hackley B., Mosher W. Charge effect in nucleophilic displacement reactions. *J. Am. Chem. Soc*. 1967. **89** (12): 2937.

Статья направлена в редакцию «24» марта 2020 года.

УДК 547-318 + 547.891.2. doi: 10.33609/2708-129X.86.8.2020.101-110

СИНТЕТИЧНІ ПІДХОДИ ДО ГІДРОВАНИХ ПІРИДО[*b*]АЗЕПІНІВ ТА ЇХНІХ БЕНЗАНЕЛЬОВАНИХ АНАЛОГІВ

І. Ю. Данилюк, М. В. Вовк

Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ 02094, Україна
**e-mail: ivannayu@ukr.net*

У мікроогляді узагальнено літературні джерела за методами синтезу функціональних і бензанельованих похідних гідрованих піридо[*b*]азепінів за останні 10 років, які класифіковано на 4 основні групи: процеси каталітичного циклоутворення, радикальні реакції, перегрупування Бекмана та циклоацилювання за Фріделем – Крафтсом.

Ключові слова: піридо[*b*]азепіни, каталітичне циклоутворення, радикальні реакції, перегрупування Бекмана, циклоацилювання.

ВСТУП. Піридо[*b*]азепіни є структурними аналогами 1-бензазепіну – привабливого типу гетероциклів із потужним фармакологічним профілем [1, 2], хоча і вивчено їх значно меншою мірою. Впродовж останніх років інтерес до сполук, які містять піридо[*b*]азепіновий каркас, значно виріс завдяки розширенню діапазону їхніх біологічних властивостей, що включає противірусну [3, 4], антимікробну [5] та протипухлинну активність [6–9]. Окрім цього похідні піридо[*b*]азепінів є ефективними інгібіторами R1P1-кінази [10–13], убіквітин специфічних протеаз (USPS) [14], циклін-залежної кінази (CDKS) та глікогенсинтази-кінази 3 (GSK-3) [15], білка TRPM8 [16], а також рецепторів ангіотензину II (AT2) [17]. Вкрай важливим для створення препарату для лікування остеопорозу є розроблення на основі тетрагідропіридо[2,3-*b*]азепінової системи непептидного антагоніста $\alpha_v\beta_3$ [18].

Результатом анелювання піридинового ядра по грані *b* азепінового циклу є формування 4 типів ізомерних структур: піридо[3,2-*b*]азепіни **I**, піридо[2,3-*b*]азепіни **II**, піридо[3,4-*b*]азепіни **III** та піридо[4,3-*b*]азепіни **IV** (Рис 1.).

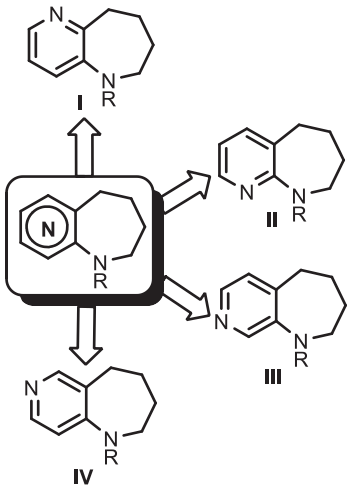


Рис 1. Ізомерні структури піридо[*b*]азепінів

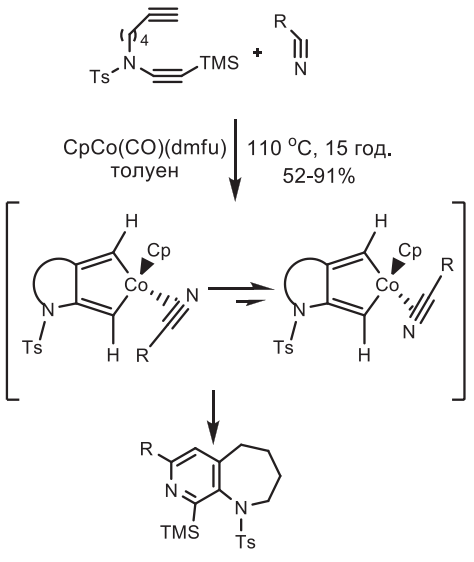
Слід зазначити, що перших представників піридо[*b*]азепінових систем було отримано ще в 60-х роках минулого століття [19], а в останнє десятиліття дослідники

значну увагу зосереджували як на створенні принципово нових, так і на вдосконаленні вже відомих способів їхнього одержання. Загалом методи синтезу гідрованих піридо[*b*]азепінів та їхніх бензанельованих аналогів можна класифікувати на чотири групи: металокаталітичні реакції, радикальні циклізації, перегрупування Бекмана та циклоацилювання за Фріделем – Крафтсом.

Металокаталітичні реакції

Для отримання різноманітних типів піридо[*b*]азепінових систем широке поширення знайшли циклізації з використанням металокаталізаторів. Зокрема, розроблено спосіб селективного синтезу піридо[3,4-*b*] азепінів за допомогою бімолекулярного, каталізованого комплексом кобальту [2+2+2]-циклоприєднання інамідів і нітрилів у толуолі (Схема 1) [20, 21].

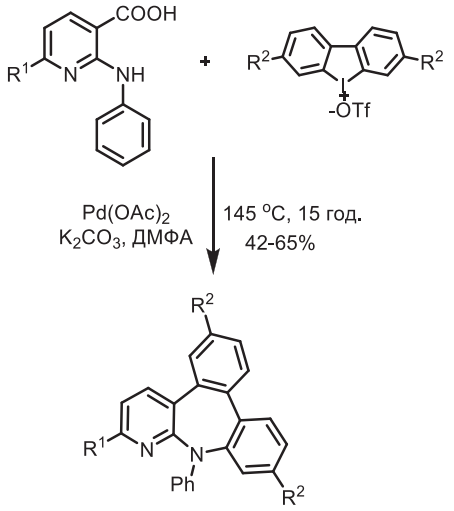
Схема 1



dmfu = диметилфумарат
R = Ph, C(O)OBn

Дибензанельовані піридо[2,3-*b*]азепіни було отримано каталізованою $Pd(OAc)_2$ циклоконденсацією 2-амінобензойної кислоти з діарилйодоній трифлатом, яку реалізують за схемою каскадного π-розширеного декарбоксилюючого анелювання (Схема 2) [22].

Схема 2

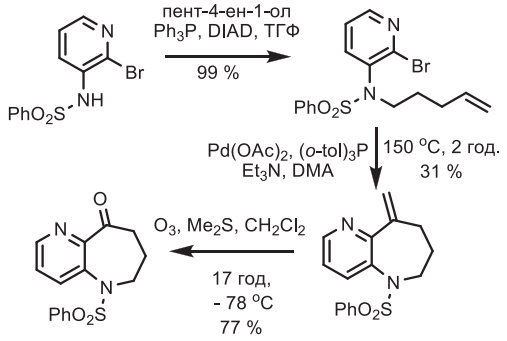


$R^{1,2}$ = H, Me

Алкілюванням *N*-(2-бромпіридин-3-іл) бензолсульфаміду 4-пентенолом, за Міцунобу, (Схема 3) отримано відповідну *N*-алкенілпохідну, яку в умовах внутрішньомолекулярної реакції Хека піддавали анелюванню 5-метиленазепінового циклу, озоноліз якого призводив до *N*-сульфонілзаміщеного піридо[3,2-*b*]азепін-5-ону [23].

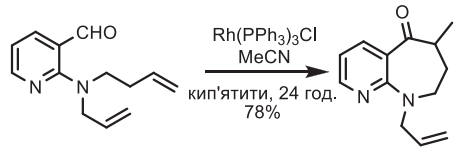
Автори [24] повідомили про синтез *N*-алілпіридо[2,3-*b*]азепінону (Схема 4) за допомогою амін-спрямованого каталізованого комплексом родію (I) внутрішньомолекулярного гідроацилювання. Відзначено, що наявність алільного замісника в аміннному сайті молекули значно прискорює реакцію і збільшує вихід цільового продукту.

Схема 3



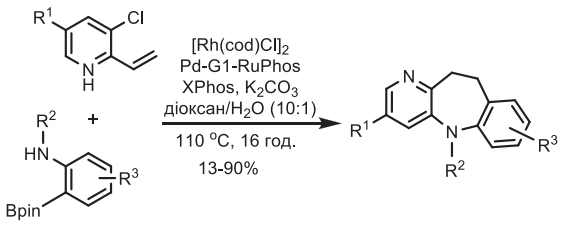
DIAD = диізопропіл азодікарбоксилат
DMA = *N,N*-диметилацетамід

Схема 4



Заслуговує на увагу однореакторна мультикаталітична реакція електронодефіцитних *o*-хлоровінілпіридинів з естерами *o*-амінофенілборонових кислот (Схема 5), яка призводить до утворення піридо[3,2-*b*] бензазепінів [25]. Вона поєднує в собі процеси Rh(I)-каталізованого арилювання з подальшим Pd(0)-каталізованим утворенням зв'язку C-N на стадії циклізації.

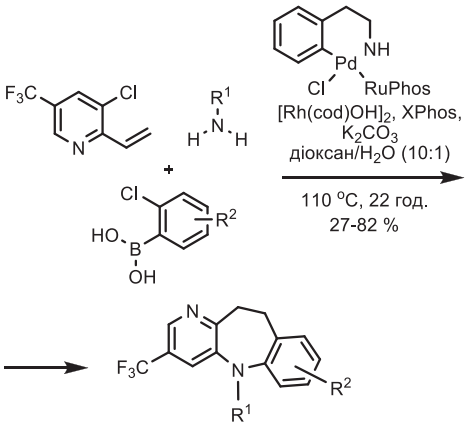
Схема 5



R^1 = CF_3, CN, Ms; R^2 = H, Me, Et, Pr, Bn, 4-$MeC_6H_4CH_2$, 4-$MeOC_6H_4CH_2$; R^3 = H, Me, OMe, F, Cl, CN, CF_3, C(O)OMe

Не менш ефективною для синтезу піридо[3,2-*b*]бензазепінів виявилася трикомпонентна доміно-реакція вінілпіридину з арилбороновими кислотами і амінами в умовах застосування каталітичної системи Rh (I)/Pd(0), що забезпечує подібний до попередньої схеми перебіг процесу (Схема 6) [26].

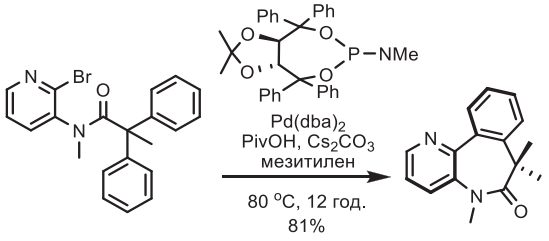
Схема 6



R^1 = 2-FC_6H_4, 3-AcC_6H_4, 4-CNC_6H_4, 4-MeC_6H_4, 3,5-$MeOC_6H_3$, $(CH_2)_3Ph$, $CH_2CH{=}CH_2$, 3,4-$MeOC_6H_3CH_2$, 2-метилтіофен, 3-метилпіридин

Крамер і співр. [27] розробили високоселективний метод синтезу піридо[2,3-*b*] бензазепінів, що містять четвертинний стереоцентр, який ґрунтується на $Pd(dba)_2$-каталізованому внутрішньо-молекулярному арилюванні за присутності хірального фосфінового ліганда на основі TADDOL (Схема7).

Схема 7

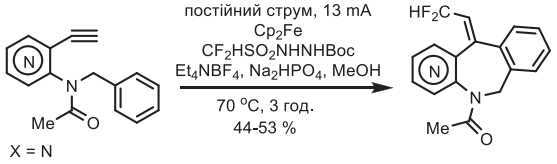


$Pd(dba)_2$ = Біс(дибензиліденацетон) паладій(0)

Радикальні циклізації

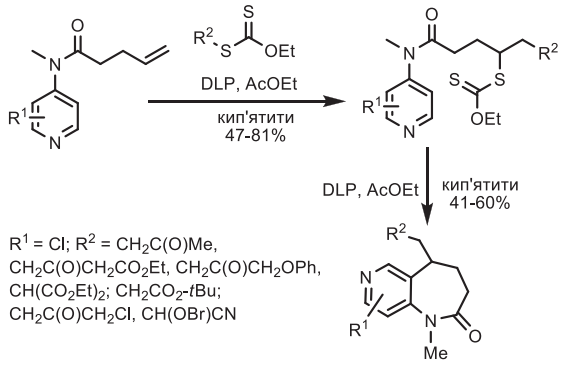
Внутрішньомолекулярну реакцію радикального дифторометиларилювання *N*-бензиламінопіридилацетиленів було успішно використано для отримання фторованих піридо[2,3-*b*]- і піридо[3,2-*b*]бензазепінів (Схема 8) [28]. У цьому перетворенні радикал CF_2H·, який генерується з гідразиду $CF_2HSO_2NHNHBoc$ ферроцен-електрохімічним окисненням, приєднується до ацетиленового зв'язку з подальшим формуванням азепінового кільця за рахунок гомолітичного ароматичного заміщення.

Схема 8



Низка заміщених дигідропіридо[4,3-*b*]азепінонів була синтезована ініційованою діаурилпероксидом (DLP) двостадійною реакцією, що включає міжмолекулярне радикальне приєднання до *N*-4-пентеноіламінопіридинів ксантогенатів з подальшим анелюванням азепінового ядра на піридиновий цикл (Схема 9) [29].

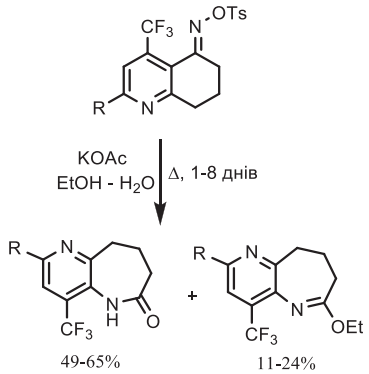
Схема 9



Перегрупування Бекмана

Класичний метод отримання бензазепінів перегрупуванням Бекмана оксимів тетралонів було поширено і на їхні піридинові аналоги. Так, Стівенсон та співр. [30] розробили варіант синтезу біологічно важливих 2-заміщених 4-(трифторметил)-5,7,8,9-тетрагідро-6*H*-піридо[3,2-*b*]азепін-6-онів, що включає розширення циклу тозилатів оксимів тетрагідрохінолін-2-онів під дією KOAc за тривалого кип'ятіння в водно-етанольному середовищі (Схема 10). Однак недоліком методу є утворення імідатів внаслідок побічної взаємодії проміжного нітрилієвого катіона з етанолом.

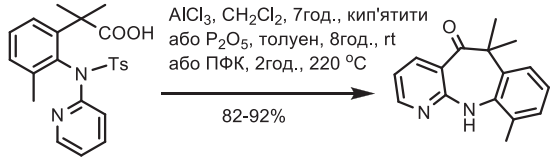
Схема 10



Циклоацилювання за Фріделем – Крафтсом

Привабливий шлях до синтезу похідних піридо[2,3-*b*]бензазепін-5-ону було розроблено на основі реакції внутрішньомолекулярного циклоацилювання за Фріделем – Крафтсом *N*-піридилзаміщених *орто*-аміноарилпропанових кислот під дією $AlCl_3$, P_2O_5 або поліфосфорної кислоти (ПФК) (Схема 11) [31].

Схема 11



ВИСНОВКИ.

Аналіз літературних даних засвідчив, що серед методів синтезу піридо[*b*]азепінових систем пріоритетними є підходи які включають формування анельованого азепінового циклу за рахунок міжмолекулярного утворення зв'язків C-N і C-C. Важлива роль в таких процесах належить металокаталітичним реакціям, що забезпечує їх високу регіоселективність. Менш поширені радикальні перетворення, перегрупування Бекмана та внутрішньомолекулярне ацилювання за Фріделем-Крафтсом.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ГИДРИРОВАННЫМ ПИРИДО[*b*]АЗЕПИНАМ И ИХ БЕНЗАННЕЛИРОВАННЫМ АНАЛОГАМ

И.Ю. Данилюк*, М.В. Вовк

Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02094, Украина
**e-mail: ivannayu@ukr.net*

В микрообзоре обобщены литературные источники по методам синтеза функциональных и бензаннелированных производных гидрированных пиридо[*b*]азепинов за последние 10 лет, которые классифицированы на 4 основные группы: процессы каталитического циклообразования, радикальные реакции, перегруппировка Бекмана и циклоацилирование по Фриделю – Крафтсу.

Ключевые слова: пиридо[*b*]азепины, каталитическое циклообразование, радикальне реакции, перегруппировка Бекмана, циклоацилирование.

SYNTHETIC APPROACHES TO HYDROGENIZED PYRIDYL[*b*]AZEPINE AND THEIR BENZENELYLATED ANALOGUES

I. Yu Danyliuk*, M. V. Vovk

Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanska St., Kyiv 02094, Ukraine
**e-mail: ivannayu@ukr.net*

Pyrido[*b*]azepines are represented in the literature by four types of isomeric structures: pyrido[3,2-*b*] azepines, pyrido[2,3-*b*]azepines, pyrido[3,4-*b*] azepines and pyrido[4,3-*b*]azepines. They belong to the structural analogues of 1-benzazepine - an attractive class of heterocycles with a strong pharmacological profile. They are also used as important molecular platforms in the construction of bioactive compounds.

Analysis of the literature has shown that compounds that contain the pyrido[*b*]azepine fragment demonstrate antiviral, antimicrobial, and antitumor activity. They are known

as effective inhibitors of R1P1 kinase, ubiquitin-specific proteases (USPS), cyclin-dependent kinase (CDKS), and glycogen synthase kinase 3 (GSK-3), TRPM8 protein, and angiotensin II type 2 (AT2) receptors.

Over the last decade, promising pharmacological properties of pyrido[*b*]azepine derivatives stimulated the development of fundamentally new methods of their synthesis as well as the improvement of known synthetic approaches.

In general, among the various methods for the synthesis of hydrogenated pyrido[*b*] azepines and their benzanelated analogues, priority is currently given to approaches that include the formation of an azepine cycle via the intermolecular formation of C-N and C-C bonds. These mainly include catalytic cyclizations using cobalt, palladium, and rhodium compounds. Reactions of intramolecular radical difluoromethylarylation and diauryl peroxide-initiated radical azepine analelenization of the pyridine fragment are also of great importance. An interesting method for the synthesis of pyrido [2,3-*b*] azepin-5-one derivatives was developed on the basis of the Friedel-Crafts intramolecular cycloalkylations reaction.

Key words: pyrido[*b*]azepines, catalytic cyclization, radical reactions, Beckmann rearrangement, cycloalkylations.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Driowya M., Saber A., Marzag H., Demange L., Bougrin K., Benhida R.* Microwave-assisted syntheses of bioactive seven-membered, macro-sized heterocycles and their fused derivatives // Molecules. – 2016. – **21,** 8. – P. 1032–1079.
2. *Данилюк И. Ю., Васькевич Р. И., Васькевич А. И., Вовк М. В.* Гидрированные бензазепины: новые достижения в синтезе и исследовании биологической активности // Химия гетероциклических соединений. – 2019. – **55**, 9. – P. 802–814.
3. *US Patent 2012/0251497.* Inhibitors of hepatitis C virus / Zhong M. Li L. – Опубл. 2012.
4. *WO Patent 2019/006291.* Heterocyclic compounds as inhibitors / Kim I. J., Panarese J., Blaisdell T. P., Yu J., Shook B. C., Or, Y. S. – Опубл. 2019.
5. *WO Patent 2014/072930.* Fused pyridine derivatives as anti-bacterial agents / Mohamed T., Hosahalli S., Panigrahi S. K. – Опубл. 2014.
6. *WO Patent 2016/168014.* Targeted treatment of leiomyosarcoma / Benhadji K. A., Massard C., Soria J.-C. – Опубл. 2016.
7. *WO Patent 2013/016081.* Notch pathway signaling inhibitor compound / Hipskind P. A., Stephen-Son G. A. – Опубл. 2013.
8. *US Patent 2010/0249109.* Substituted tetrahydropyrazolo-pyrido-azepine compounds / Lapierre J.-M., Yang R.-Y., Namdev N., Link J.S. – Опубл. 2010.
9. *WO Patent 2017/024315.* Heterocyclic thiosemicarbazone derivatives and their therapeutical applications / Tao C., Wang Q., Soon-Shiong P. – Опубл. 2017.
10. *WO Patent 2018/073193.* Bicyclic pyridine

lactams and methods of use thereof. Patel S. –Опубл. 2018.
11. *WO Patent 2018/109097.* Inhibitors of R1P1 kinase and methods of use thereof / Patel S., Hamilton G. – Опубл. 2018.
12. *WO Patent 2017/136727.* Compounds, compositions and methods cross reference to related applications / Estrada A. A., Feng J. A., Fox B., Leslie C. P., Lyssikatos J. P., Pozzan A., Sweeney Z. K., De Vi Cente Fidalgo J. –Опубл. 2017.
13. *WO Patent 2017/069279.* Heterocyclic compound / Katon T., Nakada Y., Saitoh M., Seki T., Yoge T., Yoshikawa M. – Опубл. 2017.
14. *WO Patent 2020/033707.* Carboxamides as ubiquitin-specific protease inhibitors / Guerin D., Ng P.Y., Wang Z., Shelekhin T., Caravella J., Zablocki M.-M., Downing J. R., Li H., Ioan-Nidis S. – Опубл. 2020.
15. *Egert-Schmidt A.-M., Dreher J., Dunkel U., Kohfeld S., Preu L., Weber H., Ehlert J.E., Mutschler B., Totzke F., Schächtele C., Kubbutat M.H.G., Baumann K., Kunick C. J.* Identificatio of 2-anilino-9-methoxy-5,7-dihydro-6*H*-pyrimido[5,4-*d*][1] benzazepin-6-ones as dual PLK1/VEGFR2-R2 kinase inhibitor chemotypes by structure-based lead generation // Journal of Medicinal Chemistry. – 2010. – **53**, 6. – P. 2433–2442.
16. *WO Patent 2014/025651.*Chroman derivatives as TRPM8 inhibitors / Biswas K., Brown J., Chen J. J., Gore V. K., Harried S., Horne D. B., Kaller M. R., Ma V. V., Nguyen T. T., Sham K., Zhong W. – Опубл. 2014.
17. *WO Patent 2016/113668.*Pyrrolidine derivatives as angiotensin II type 2 antagonists / Brown J., Mccazthy T. O., Naylor A., Watts J. P. – Опубл. 2016.
18. *Keen S. P., Cowden C. J., Bishop B. C., Brands K. M. J., Davies A. J., Dolling U. H., Lieberman D. R., Stewart G.W.* Practical asymmetric synthesis of a non-peptidic $\alpha_v\beta_3$ antagonist // The Journal of Organic Chemistry. – 2005. – **70**, 5. – P. 1771–1779.
19. *Villani F.* J. 5-(3-Dimethylaminopropyl)-2,8-diaza-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*b,f*] azepine // Journal of Medicinal Chemistry. – 1967. – **10**, 3. – P. 497–498.
20. *Garcia P., Evanno Y., George P., Sevrin M., Ricci G., Malacria M., Aubert C., Gandon V.* Regioselective Cobalt-Catalyzed formation of bicyclic 3- and 4-aminopyridines // Organic Letters. – 2011. – **13**, 8. – P. 2030–2033.
21. *Garcia, P., Evanno, Y., George, P., Sevrin, M., Ricci, G., Malacria, M., Aubert, C., Gandon, V.* Synthesis of aminopyridines and aminopyridones by Cobalt-catalyzed [2+2+2] cycloadditions involving yneynamides: scope, limitations, and mechanistic insights // Chemistry a European Journal. – 2012. – **18**. – P. 4337–4344.
22. *Hu T., Ye Z., Zhu K., Xu K., Wu Y., Zhang F.* Synthesis of tribenzo[b,d,f]azepines via cascade π-extended decarboxylative annulation involving cyclic diaryliodonium salts // Organic Letters. – 2020. – **22**. – P. 505–509.
23. *Frick J. J., Ly C. Q., Schwarz J.B.* Synthesis of tricyclic 1,2,3-triazolopyridines // *Synthesis.* – 2015. – **47**. – P. 2593–2598.
24. *Bendorf H. D., Ruhl K. E., Shurer A. J., Shaffer J. B., Duffin T. O., LaBarte T. L., Maddock M. L., Wheeler O. W.* Amine-directed intramolecular hydroacylation of alkenes and alkynes // *Tetrahedron Letters.* – 2012. – **53**. – P. 1275–1277.
25. *Lam H., Tsoung J., Lautens M. J.* Synthesis

of pyridobenzazepines using a one-pot Rh/Pd-catalyzed process // *The Journal of Organic Chemistry.* – 2017. – **82**. – P. 6089–6099.

26. *Tsoung J., Panteleev J., Tesch M., Lautens M. J.* Multicomponent-multicatalyst reactions (MC)^{2}R: Efficient dibenzazepine synthesis // *Organic Letters.* – 2014. – **16**. – P. 110–113.
27. *Saget T., Cramer N.* Enantioselective C-H arylation strategy for functionalized dibenzazepinones with quaternary stereocenters // *Angewandte International Edition Chemie*. – 2013. – **52**. – P. 7865–7870.
28. *Xiong P., Xu H.-H., Song J., Xu H.-C.* Electrochemical difluoromethylarylation of alkynes // *Journal of the American Chemical Society.* – 2018. – **140**. – P. 2460–2464.
29. *Petit L., Botez I., Tizot A., Zard S. Z.* A flexible radical approach to 5-substituted 4,5-dihydro-3*H*-pyrido[4,3-*b*]azepin-2-ones. Some mechanistic observations on the radical cyclisation-aromatisation process // *Tetrahedron Letters.* – 2012. – **53**. – P. 3220–3224.
30. *Muylaert K., Jatczak M., Wuyts B., De Coen L. M., Van Hecke .V., Loones H., Keemink J., Garcia D., Mangelinckx S., Annaert P., Stevens C.V.* Synthesis and early ADME evaluation of a novel scaffold, tetrahydro-6H-pyrido[3,2-*b*]azepin-6-one // *Synlett.* – 2014. – **25**. – P. 1443–1447.
31. *Abd El-Aal H.A.K.; Khalaf A.A.* Friedel-Crafts chemistry. Part 40. An expedient novel synthesis of some dibenz-azepines, -azocines, 11H-benzo[f]pyrido[2,3-*b*] azepines and 6*H*-benzo[*g*]pyrido[2,3-*c*] azocines // *Arkivoc.* – 2013. – **4**. – P. 306–322.

REFERENCES

1. Driowya M., Saber A., Marzag H., Demange L., Bougrin K., Benhida R. Microwave-assisted syntheses of bioactive seven-membered, macro-sized heterocycles and their fused derivatives. *Molecules*. 2016. **21**: 1032.
2. Danyliuk I. Yu., Vas'kevich R. I., Vas'kevich A. I., Vovk M. V. Hydrogenated benzazepines: recent advances in the synthesis and study of biological activity. *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* 2019. **55**: 802.
3. Patent US 2012/0251497. Zhong, M.; Li, L. Inhibitors of hepatitis C virus. 2012.
4. Patent WO 2019/006291. Kim I.J., Panarese J., Blaisdell T.P., Yu J., Shook B.C., Or, Y.S. Heterocyclic compounds as inhibitors. 2019.
5. Patent WO 2014/072930. Mohamed T., Hosahalli S., Panigrahi S.K. Fused pyridine derivatives as anti-bacterial agents. 2014.
6. Patent WO 2016/168014. Targeted treatment of leiomyosarcoma / Benhadji K. A., Massard C., Soria J.-C. 2016.
7. Patent WO 2013/016081. Notch pathway signaling inhibitor compound / Hipskind P.A., Stephen-Son G.A. 2013.
8. Patent US 2010/0249109. Substituted tetrahydropyrazolo-pyrido-azepine compounds / Lapierre J.-M., Yang R.-Y., Namdev N., Link J.S. 2010.
9. Patent WO 2017/024315. Heterocyclic thiosemicarbazone derivatives and their therapeutical applications / Tao C., Wang Q., Soon-Shiong P. 2017.
10. Patent WO 2018/073193. Bicyclic pyridine lactams and methods of use thereof / Patel S. 2018.

11. Patent WO 2018/109097. Inhibitors of R1P1 kinase and methods of use thereof / Patel S., Hamilton G. 2018.
12. Patent WO 2017/136727. Compounds, compositions and methods cross reference to related applications / Estrada A. A., Feng J. A., Fox B., Leslie C.P., Lyssikatos J. P., Pozzan A., Sweeney Z.K., De Vi Cente Fidalgo J. 2017.
13. Patent WO 2017/069279. Heterocyclic compound / Katon T., Nakada Y., Saitoh M., Seki T., Yoge T., Yoshikawa M. 2017.
14. Patent WO 2020/033707. Carboxamides as ubiquitin-specific protease inhibitors / Guerin D., Ng P.Y., Wang Z., Shelekhin T., Caravella J., Zablocki M.-M., Downing J. R., Li H., Ioan-Nidis S. 2020.
15. Egert-Schmidt A.-M., Dreher J., Dunkel U., Kohfeld S., Preu L., Weber H., Ehlert J. E., Mutschler B., Totzke F., Schächtele C., Kubbutat M. H. G., Baumann K., Kunick C. J. Identificatio of 2-anilino-9-methoxy-5,7-dihydro-6*H*-pyrimido[5,4-*d*][1]benzazepin-6-ones as dual PLK1/VEGF-R2-R2 kinase inhibitor chemotypes by structure-based lead generation. *Journal of Medicinal Chemistry.* 2010. **53**: 2433.
16. Patent WO 2014/025651. Chroman derivatives as TRPM8 inhibitors / Biswas K., Brown J., Chen J.J., Gore V.K., Harried S., Horne D.B., Kaller M.R., Ma V. V., Nguyen T. T., Sham K., Zhong W. 2014.
17. Patent WO 2016/113668. Pyrrolidine derivatives as angiotensin II type 2 antagonists / Brown J., Mccazthy T. O., Naylor A., Watts J.P. 2016.
18. Keen S. P., Cowden C. J., Bishop B. C., Brands K. M. J., Davies A. J., Dolling U. H., Lieberman D.R., Stewart G.W. Practical asymmetric synthesis of a non-peptidic $\alpha_v\beta_3$ antagonist. *The Journal of Organic Chemistry.* 2005. **70**: 1771.
19. Villani F.J. 5-(3-Dimethylaminopropyl)-2,8-diaza-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*b,f*] azepine. *Journal of Medicinal Chemistry.* 1967. **10**: 497.
20. Garcia P., Evanno Y., George P., Sevrin M., Ricci G., Malacria M., Aubert C., Gandon V. Regioselective Cobalt-Catalyzed formation of bicyclic 3- and 4-aminopyridines. *Organic Letters*. 2011. **13**: 2030.
21. Garcia P., Evanno Y., George P., Sevrin M., Ricci G., Malacria M., Aubert C., Gandon, V. Synthesis of aminopyridines and aminopyridones by Cobalt-catalyzed [2+2+2] cycloadditions involving yne-ynamides: scope, limitations, and mechanistic insights. *Chemistry a European Journal*. 2012. **18**: 4337.
22. Hu T., Ye Z., Zhu K., Xu K., Wu Y., Zhang F. Synthesis of tribenzo[b,d,f]azepines via cascade π-extended decarboxylative annulation involving cyclic diaryliodonium salts. *Organic Letters.* 2020. **22**: 505.
23. Frick J. J., Ly C. Q., Schwarz J. B. Synthesis of tricyclic 1,2,3-triazolopyridines. *Synthesis*. 2015. **47**: 2593.
24. Bendorf H. D., Ruhl K. E., Shurer A. J., Shaffer J. B., Duffin T. O., LaBarte T. L., Maddock M. L., Wheeler O. W. Amine-directed intramolecular hydroacylation of alkenes and alkynes. *Tetrahedron Letters.* 2012. **53**: 1275.
25. Lam H., Tsoung J., Lautens M. *J*. Synthesis of pyridobenzazepines using a one-pot Rh/Pd-catalyzed process. *The Journal of Organic Chemistry. 2017*. **82**: 6089.
26. Tsoung J., Panteleev J., Tesch M., Lautens M. J. Multicomponent-multicatalyst reactions

(MC)^{2}R: Efficient dibenzazepine synthesis. *Organic Letters.* 2014. **16**: 110.

27. Saget T., Cramer N. Enantioselective C-H arylation strategy for functionalized dibenzazepinones with quaternary stereocenters. *Angewandte International Edition Chemie.* 2013. **52**: 7865.
28. Xiong P., Xu H.-H., Song J., Xu H.-C. Electrochemical difluoromethylarylation of alkynes. *Journal of the American Chemical Society.* 2018. **140**: 2460.
29. Petit L., Botez I., Tizot A., Zard S. Z. A flexible radical approach to 5-substituted 4,5-dihydro-3*H*-pyrido[4,3-*b*]azepin-2-ones. Some mechanistic observations on the radical cyclisation-aromatisation process. *Tetrahedron Lett*ers. 2012. **53**: 3220.
30. Muylaert K., Jatczak M., Wuyts B., De Coen L.M., Van Hecke K., Loones H., Keemink J., Garcia D., Mangelinckx S., Annaert P., Stevens C.V. Synthesis and early ADME evaluation of a novel scaffold, tetrahydro-6*H*-pyrido[3,2-*b*]azepin-6-one. *Synlett.* 2014. **25***:* 1443.
31. Abd El-Aal H.A.K., Khalaf A.A. Friedel-Crafts chemistry. Part 40. An expedient novel synthesis of some dibenz-azepines, -azocines, 11*H*-benzo[*f*]pyrido[2,3-*b*] azepines and 6*H*-benzo[*g*]pyrido[2,3-*c*] azocines. *Arkivoc.* 2013. **4**: 306.

Надійшла 21.06.2020

УДК 544.478+54-31 doi: 10.33609/2708-129X.86.8.2020.111-125

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ ОКСИДІВ КОБАЛЬТУ ТА МАНГАНУ НА ЇХНЮ ЗДАТНІСТЬ ДО КАТАЛІТИЧНОГО РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

О. П. Іваненко[1]*, Т. В. Павленко[1], Ю. В. Погоренко[1], А. О. Омельчук[1], В. М. Биков[2]

[1]Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
[2]Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Київ 02000, Україна
**e-mail: ivanenko@ionc.kiev.ua*

Золь-гель методом із використанням різних осаджувачів (розчин аміаку та ГМТА) отримано оксиди кобальту та мангану та їхні складнооксидні композиції. На СЕМ-зображенні висушених за 100 °С зразків, осаджених за допомогою розчину аміаку, спостерігають агломерацію плоских часток гітратованих оксидів кобальту та/або мангану глобулярної форми. Для зразків, осаджених у розчині ГМТА, СЕМ-зображення представлено агломерацією часток у вигляді площинних шарів. Прожарювання за 400 °С частково руйнує структуру. Методом РФА встановлено, що як і індивідуальні, так і сумісно осаджені гідроксосполуки після прожарювання за 400 °С утворюють оксидні фази складу Co_3O_4 та Mn_3O_4. Кінетичні дослідження розкладу пероксиду водню за участю отриманих зразків вказують на перший порядок реакції. Найкращу здатність до каталізу показали зразки гідроксиду кобальту та сумісно осаджених гідроксосполук кобальту і мангану, синтезовані у розчині ГМТА.

Ключові слова: золь-гель синтез, оксиди кобальту та мангану, пероксид водню, каталітичний розклад.

ВСТУП. Негативним наслідком стрімкого розвитку сучасного науково-технічного комплексу є збільшення обсягів викидів шкідливих продуктів у навколишнє середовище, які завдають суттєвих збитків довкіллю. Для їхньої нейтралізації у промисловості використовують каталізатори «доокиснення» шкідливих газових викидів на основі елементів платинової групи, які мають високу вартість, що стимулює пошук альтернативних речовин. Тому дослідження, спрямовані на створення сполук, спроможних замінити каталізатори на основі елементів платинової групи та сприяти перетворенню шкідливих викидів на цінні нетоксичні речовини, є актуальним завданням, не лише науковим, а й прикладним [1–2].

Відомо, що в процесах синтезу аміаку, азотної кислоти та азотних добрив, розкладу пероксиду водню, окиснення CO, NO, N_2O, SO_2, H_2S тощо, альтернативу платиновим

каталізаторам можуть скласти суміші оксидів металів (феруму, нікелю, кобальту, мангану, церію, цирконію та ін.) [3–7].

Каталітичний розклад пероксиду водню з метою отримання атомарного кисню широко використовують в органічному синтезі [8–10]. Інформація про каталізатори та закономірності цього процесу необхідна для оптимізації умов окиснення ракетного палива, знезараження стічних вод, відходів хімічного виробництва [11–13]. Добру каталітичну активність у реакції розкладу пероксиду водню проявляють оксиди мангану, кобальту, заліза, нікелю, церію, цирконію та ін. [13–16]. Однак, незважаючи на значну кількість наявного експериментального матеріалу, однозначно не встановлено взаємозв'язок між умовами синтезу, морфологією каталізатора (зокрема, оксидних композицій кобальту та мангану) та його каталітичними властивостями.

У цьому повідомленні наведено результати дослідження впливу умов синтезу на морфологію та каталітичну активність оксидів і оксидних композицій кобальту та мангану у розкладі пероксиду водню.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу оксидів кобальту та мангану використовували нітрати кобальту ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) та мангану ($Mn(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$) кваліфікації „х. ч.", гексаметилентетрамін (ГМТА) (ч. д. а.), водний розчин (25%) аміаку (ч. д. а.). Синтез індивідуальних та сумісно осаджених гідроксосполук здійснювали з розрахованих об'ємів розчинів вихідних солей методом осадження за допомогою ГМТА (0,5 М) або водного розчину аміаку (1:10) за постійного перемішування. Осадження гідроксидів кобальту та мангану здійснювали за такою схемою:

$$Co^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Co(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \quad (1)$$

$$Mn^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+. \quad (2).$$

За присутності розчиненого у воді кисню гідроксиди двовалентних елементів поступово окиснюються:

$$4Co(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Co(OH)_3 \quad (3)$$

$$2Mn(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Mn(OH)_4 \xrightarrow{-H_2O} 2MnO_2 \times xH_2O. \quad (4)$$

Гідроксид мангану $Mn(OH)_4$ не стійкий і втрачає частину води, утворюючи гідратований оксид мангану $MnO_2 \times xH_2O$.

Осадження за допомогою ГМТА проводили за температури 80–90 °С, а при використанні розчину аміаку – за кімнатної температури. Отримані осади відфільтровували, промивали дистильованою водою до нейтральної реакції проби та висушували за 100 °С.

Синтез сумішей оксидів кобальту та мангану здійснювали при співвідношенні [Co]:[Mn] у вихідній реакційній суміші, що дорівнювало 1:1. Вміст кобальту та мангану, що не перейшов в осад (у фільтраті), визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі SP9 фірми «Pye Unicam» (Велика Британія). За результатами аналізу визначали вміст кожного з оксидів у синтезованих сумішах.

Розчин уротропіну при нагріванні гідролізує за наступною реакцією:

$$C_6H_{12}N_4 + 10H_2O \xrightarrow{80-90^\circ C} 6HCOH + 4NH_4OH.$$

У результаті утворюються формальдегід та гідроксид амонію. Останній осаджує гідроксиди кобальту та мангану за реакціями 1–4. У результаті виконаних досліджень встановлено, що нагрівання до 80÷90 °С забезпечує більш високі та стабільні у часі

значення pH (рис. 1), тому осадження гідроксидів за допомогою ГМТА здійснювали в зазначеному температурному інтервалі.

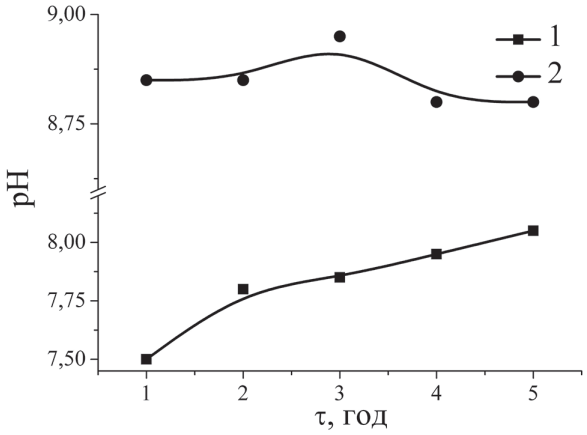


Рис. 1. Зміна pH 0,5 М розчину ГМТА від часу за температур: 1–55 °С; 2–92 °С.

Отже, осадження за допомогою розчину ГМТА відбувається також за участі аміаку, але значно повільніше, ніж при використанні винятково NH_4OH.

Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків оксидних композицій виконували на дифрактометрі «ДРОН-3М» із CuK_α-випромінюванням методом порошку, ідентифікацію фаз проводили за допомогою програми Match [17]. Розрахунок параметрів кристалічних ґраток виконували з використанням бази даних Crystallography Open Database для оксиду кобальту (COD ID 9005887), для оксиду мангану (COD ID 1514120) [18].

Морфологічні особливості синтезованих зразків досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на растровому мікроскопі «JEOL JSM-35».

Поверхневі характеристики гідроксо- та оксосполук визначали методом низькотемпературної сорбції – десорбції азоту на приладі «Autosorb-6B».

Здатність синтезованих зразків до каталізу оцінювали на реакції розкладу водного розчину пероксиду водню (35 мас. %). Наважку зразка (50 мг) індивідуального оксиду чи синтезованої оксидної композиції (висушених або прожарених) переносили у склянку, додавали 50 мл дистильованої води та порцію пероксиду водню (5,0–25,0 мл залежно від швидкості розкладу). Експеримент проводили упродовж 14 днів за кімнатної температури (20 °С). Повноту розкладу пероксиду водню контролювали за методикою [19] при дії на порцію розчину, де відбувався розклад H_2O_2, розчином йоду з крохмалем та розчином солі Ti^{4+}. Похибка визначення не перевищувала ±3 відн. %.

Кінетику розкладу пероксиду водню в присутності синтезованих оксидів або композицій досліджували за наступною методикою. Наважку зразка масою 20 мг поміщали в реактор із газовідводом із попередньо підготовленим розчином пероксиду водню об'ємом 400 мл (співвідношення H_2O_2:H_2O= 1:10). Об'єм газу (O_2), що виділявся внаслідок реакції розкладу, фіксували упродовж 6–7 годин. Температуру в реакційній суміші підтримували в межах 20±1 °С.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез зразків для каталітичних досліджень можна описати за допомогою наступних схем:

$$Co(NO_3)_2 \xrightarrow{Ammonia,\ HMTA} Co(OH)_2 \xrightarrow{400°C} Co_3O_4 \xrightarrow{700C} Co_3O_4; \quad (5)$$

$$Mn(NO_3)_2 \xrightarrow{Ammonia,\ HMTA} MnO_2\times xH_2O \xrightarrow{400C} Mn_3O_4 \xrightarrow{700C} Mn_2O_3. \quad (6)$$

Це підтверджується результатами РФА отриманих зразків, згідно яких незалежно від природи осаджувача (аміак або гексаметилтетрамін) після термообробки за 400 °С отримані фази ідентифікують як Co_3O_4 та Mn_3O_4 (рис. 2). Оксид кобальту Co_3O_4 утворюється внаслідок часткового окиснення CoO (який утворився під час зневоднення $Co(OH)_2$) до Co_2O_3 з наступною стабілізацією фази складу Co_3O_4. Цей оксид після термообробки за 400 °С (5) кристалізується в кубічній сингонії з параметром кристалічної ґратки a = 8,11 Å, V = 533,4 Å^3; просторова група: Fd3m (227). Його прожарювання за 700 °С (5) призводить до зменшення параметрів кристалічної ґратки: a = 8,08 Å, V = 527,5 Å^3. Змішаний оксид мангану Mn_3O_4 утворюється під час прожарювання за 400 °С гідратованого діоксиду мангану (6), який частково втрачає кисень [20]. Розраховані кристалічні характеристики для цієї сполуки були наступними: a = 5,76 Å, c = 9,47 Å, V = 314,2 Å^3, просторова група: I41/amd (141). При подальшому прожарюванні за 700° С змішаного оксиду на дифрактограмі відсутні рефлекси, що відповідають Mn_3O_4, проте фіксують рефлекси, характерні для оксиду мангану Mn_2O_3 (6).

При сумісному осадженні і наступному прожарюванні гідроксосполук кобальту та мангану рефлекси на дифрактограмах свідчать про утворення суміші індивідуальних фаз: Co_3O_4 та Mn_3O_4 (рис. 2, крива 4). Кристалографічні характеристики синтезованих фаз такі: [Co_3O_4] – a = 8,08 Å, V = 527,5 Å^3; [Mn_3O_4] – a = 5,73 Å, c = 9,58 Å, V = 314,5 Å^3. При сумісному осадженні і наступній термообробці за 400 °С оксид кобальту у синтезованій суміші має кристалічну ґратку з параметрами такими ж самими, що й індивідуально синтезований зразок Co_3O_4, отриманий після термообробки за 700° С (5). Об'єм елементарної комірки оксиду мангану, який отримували сумісним осадженням, практично не змінюється, проте зменшуються параметри кристалічної ґратки a і b та зростає параметр c.

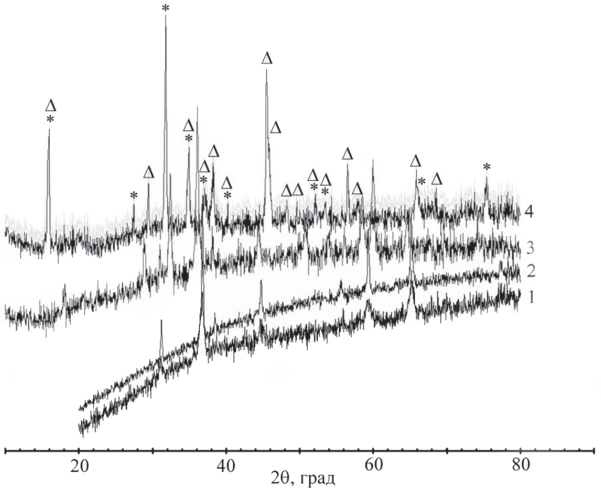


Рис. 2. Типові дифрактограми синтезованих зразків оксидних фаз за різних режимів термообробки: 1 – Co_3O_4 (400 °С); 2 – Co_3O_4 (700 °С); 3 – Mn_3O_4 (400 °С); 4 – Co_3O_4 та Mn_3O_4 (400 °С). * – фаза Co_3O_4; Δ – фаза Mn_3O_4.

За результатами ДТА гідроксосполуки кобальту та/або мангану починають втрачати воду за 80 °С [21]. Втрати маси зразків як індивідуальних гідроксосполук кобальту та мангану, так і сумісно осаджених після термообробки за 400 та 700 °С, наведено в таблиці 1. Із наведених даних видно, що незалежно від природи осаджувача більші втрати маси при термообробці характерні для гідроксосполук кобальту, причому використання як осаджувача гексаметилентетраміну сприяє збільшенню втрат (до 82–83% від загальної маси втрат) на першому етапі термообробки (400 °С). При використ-

танні як осаджувача розчину аміаку втрати маси при термообробці за високих температур (700 °С) вищі (до 16 %). Гідроксосполуки мангану, на відміну від кобальтвмісних зразків, при термообробці як за 400 °С, так і за 700 °С втрачають приблизно однакову у процентному відношенні кількість маси від загальної.

Таблиця 1

Втрати маси зразків при термічній обробці залежно від природи осаджувача

Гідроксосполуки	Осаджувач	Втрата маси, мас.%	
		400 °С	700 °С
$Co(OH)_2$	NH_4OH	11,00	2,05
$Co(OH)_2$	ГМТА	22,22	1,80
$MnO_2 \times xH_2O$	NH_4OH	3,04	2,90
$MnO_2 \times xH_2O$	ГМТА	5,37	5,13
Суміш*	NH_4OH	20,50	3,06
Суміш*	ГМТА	26,00	8,43

* – сумісно осаджені гідроксосполуки кобальту та мангану

Відмічено, що при сумісному осадженні гідроксосполук кобальту та мангану, незважаючи на співвідношення компонентів у вихідній реакційній суміші [Co]:[Mn] = 1:1, співвідношення між ними в осадах, отриманих після термообробки, є різним. Так, якщо при використанні як осаджувача розчину гідроксиду аміаку співвідношення [Co]:[Mn] у зразках близьке до вихідного і складає 1,03:1, то при використанні ГМТА воно складає 1,35:1.

Здатність синтезованих зразків індивідуальних оксидів та їхніх композицій до каталізу досліджували на реакції розкладу пероксиду водню. Результати досліджень наведено в таблиці 2. Здатність синтезованих оксидів розкладати пероксид водню упродовж тривалого часу (14 діб) визначали за об'ємом $V(H_2O_2)$ пероксиду водню ($дм^3$), який може розкласти 1 г зразка за 20 °С. Для порівняння тут же наведено результати каталітичного розкладу пероксиду водню сумішами оксидів кобальту та мангану, отриманими шляхом механічного змішування ([Co]:[Mn] = 1:1).

Таблиця 2

Порівняння характеристик здатності зразків до розкладу пероксиду водню

№ зразка	Вихідні гідроксосполуки	Осаджувач	Термообробка, °С	Склад зразків після термообробки	Здатність зразків до каталізу $V(H_2O_2)$*, $дм^3$
1	$CoO \cdot xH_2O$	NH_3	100	$CoO \times 1{,}65H_2O$	1,00
2	$CoO \cdot xH_2O$	NH_3	400	Co_3O_4	0,64
3	$CoO \cdot xH_2O$	ГМТА	100	$CoO \times 3{,}82H_2O$	2,80
4	$CoO \cdot xH_2O$	ГМТА	400	Co_3O_4	1,20

Продовження таблиці 2

№ зразка	Вихідні гідроксосполуки	Осаджувач	Термообробка, °С	Склад зразків після термообробки	Здатність зразків до каталізу $V(H_2O_2)$*, дм^3
5	$MnO_2 \cdot yH_2O$	NH_3	100	$MnO_2 \times 0{,}40H_2O$	0,60
6	$MnO_2 \cdot yH_2O$	NH_3	400	Mn_3O_4	0,50
7	$MnO_2 \cdot yH_2O$	ГМТА	100	$MnO_2 \times 0{,}72H_2O$	1,08
8	$MnO_2 \cdot yH_2O$	ГМТА	400	Mn_3O_4	0,90
9	Гідроксосполуки Co:Mn=1:1 (с.о.)	NH_3	100	$CoO \cdot xH_2O$ - $MnO_2 \cdot yH_2O$	1,60
10	Гідроксосполуки Co:Mn=1:1 (с.о.)	NH_3	400	Co_3O_4- Mn_3O_4	1,24
11	Гідроксосполуки Co:Mn=1:1 (с.о.)	ГМТА	100	$CoO \cdot xH_2O$ - $MnO_2 \cdot yH_2O$	2,40
12	Гідроксосполуки Co:Mn=1:1 (с.о.)	ГМТА	400	Co_3O_4- Mn_3O_4	2,40

* – об'єм H_2O_2, який розклався за 14 діб у перерахунку на 1 г каталізатора, с. о. – сумісно осаджені гідроксосполуки.

Аналіз отриманих результатів показав, що найкращу здатність до розкладу пероксиду водню проявляють індивідуальні оксиди та їхні суміші, синтезовані за допомогою ГМТА.

Відмічено, що при змішуванні оксидів кобальту та мангану у деяких випадках проявляється ефект синергізму. Наприклад, 1 г гідроксосполуки кобальту після термообробки за 100 °С розкладав 1 дм^3, відповідно, 1 г гідроксосполуки мангану – 0,5 дм^3 пероксиду водню, а 1 г сумісно осаджених розчином аміаку гідроксосполук кобальту та мангану розкладав за тих самих умов 1,6 дм^3 пероксиду водню. Цей ефект не спостерігається, якщо при синтезі використовувати розчин ГМТА. Незважаючи на це, найкращу здатність до каталітичного розкладу пероксиду водню проявляють саме сполуки, синтезовані за допомогою ГМТА. Порівняно зі сполуками, синтезованими за допомогою розчину аміаку, вони більш тривалий час зберігають свою активність.

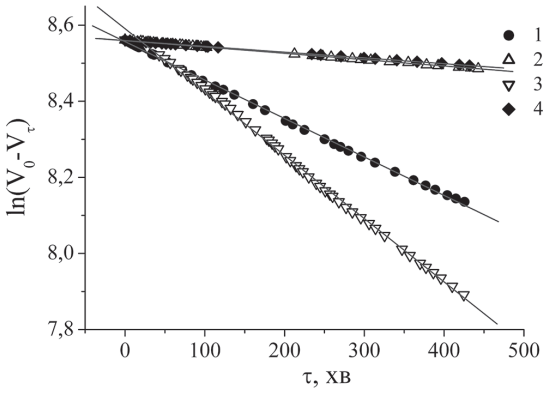
Кінетичні дослідження з розкладу пероксиду водню синтезованими зразками наведено на рисунках 3–4. Аналіз отриманих результатів показав, що кінетика розкладу пероксиду водню в присутності синтезованих оксидних фаз задовільно апроксимується кінетичним рівнянням першого порядку:

$$\ln(V_0 - V_\tau) = \ln V_0 - K\tau ,$$

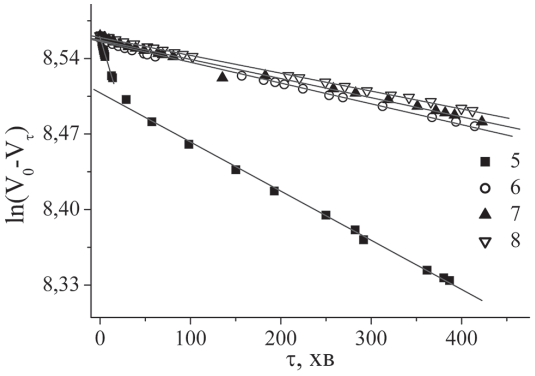
де V_0 – об'єм кисню, що теоретично може виділитися із завантаженої для розкладу кількості пероксиду водню, V_τ – об'єм кисню, що виділився в момент часу τ.

Результати, що характеризують кінетику розкладу пероксиду водню сумішами оксидів металів, синтезованими за різних умова, наведено на рисунку 4.

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2020



а)



б)

Рис 3. Кінетика розкладу пероксиду водню синтезованими сполуками кобальту (а, зразки №№: 1–4) та мангану (б, зразки №№: 5–8) згідно таблиці 2.

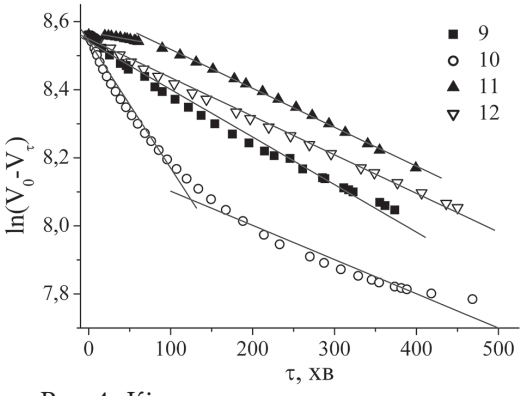


Рис 4. Кінетика розкладу пероксиду водню в присутності сумішей сполук кобальту та мангану (зразки №№: 9–12) згідно таблиці 2.

Найвищу константу швидкості мають зразки, які містять гідроксосполуки кобальту (№ 1, 3, 9, 11), незалежно від природи осаджувача, за допомогою якого їх отримано (табл. 3). Термообробка цих зразків за 400 °С (№ 2, 4, 10) призводить до зменшення константи швидкості реакції і, відповідно, здатність до розкладу пероксиду водню прожарених оксидних зразків кобальту знижується. Константи швидкості реакції розкладу пероксиду водню в присутності індивідуальних сполук мангану (№ 1, 3) менші, ніж для сполук, що містять кобальт. При прожарюванні цих зразків (№ 2, 4) відбувається подальше зниження константи швидкості реакції.

Таблиця 3

Константи швидкості розкладу пероксиду водню синтезованими зразками оксидів кобальту, мангану та їхніми сумішами

Зразок	Константа швидкості $K\times10^3$, $хв^{-1}$	Зразок	Константа швидкості $K\times10^3$, $хв^{-1}$
1	1,010	7	0,177
2	0,167	8	0,166
3	1,660	9	1,400
4	0,152	10	0,645
5	0,455	11	1,140
6	0,193	12	1,130

За методом сорбції – десорбції азоту (БЕТ) [22] було досліджено питому поверхню та розмір пор деяких синтезованих зразків (табл. 4).

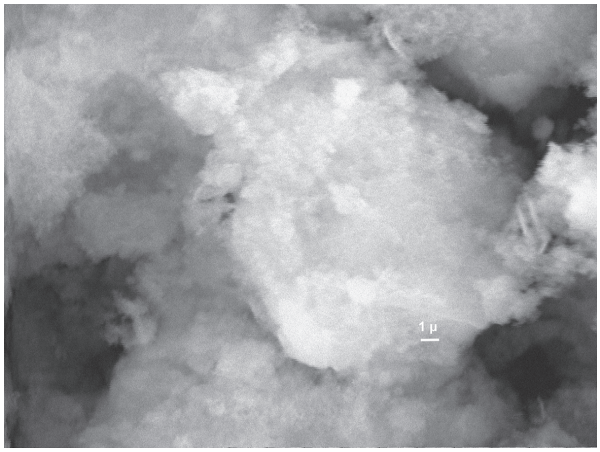
Таблиця 4

Характеристики поверхні отриманих оксидних зразків

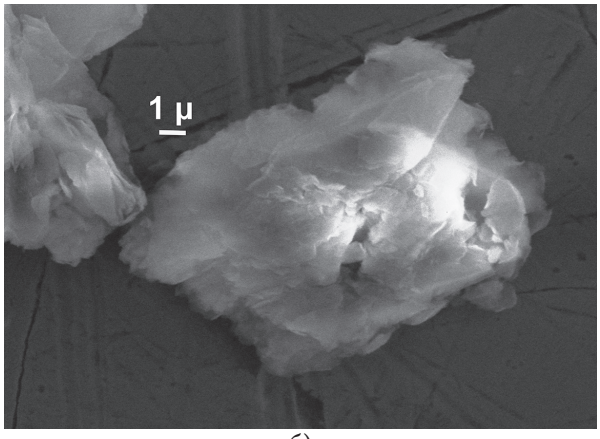
№ зразка	Питома поверхня, $м^2/г$	Об'єм пор, $см^3/г$	Розмір пор, Å
1	101,70	0,8435	165,80
2	47,70	0,7935	332,70
3	19,38	0,1523	157,20
4	26,94	0,1986	147,40
10	74,63	0,2414	64,69
12	49,00	0,2432	99,27

Із наведених даних видно, що питома поверхня більша для зразків, отриманих при осадженні розчином аміаку. При прожарюванні за 400 °С питома поверхня для кобальтвмісних зразків, осаджених розчином аміаку, зменшується, а для зразків, осаджених із розчину ГМТА – збільшується. Об'єм пор залежить від осаджувача і мало змінюється в процесі прожарювання. Для сумісно осаджених та прожарених за 400 °С зразків (№ 10, 12) питома поверхня відіграє суттєву роль: що вона вища, то більша каталітична здатність зразка до розкладу пероксиду водню.

Морфологію отриманих зразків досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). При синтезі гідроксосполук кобальту за допомогою розчину аміаку утворюються частки, агломеровані у скупчення кулястої форми (рис. 5 а). Синтез за допомогою ГМТА сприяє формуванню часток гідроксосполук кобальту переважно пластинчастої форми, які нашаровані одна на одну (рис. 5 б).



а)

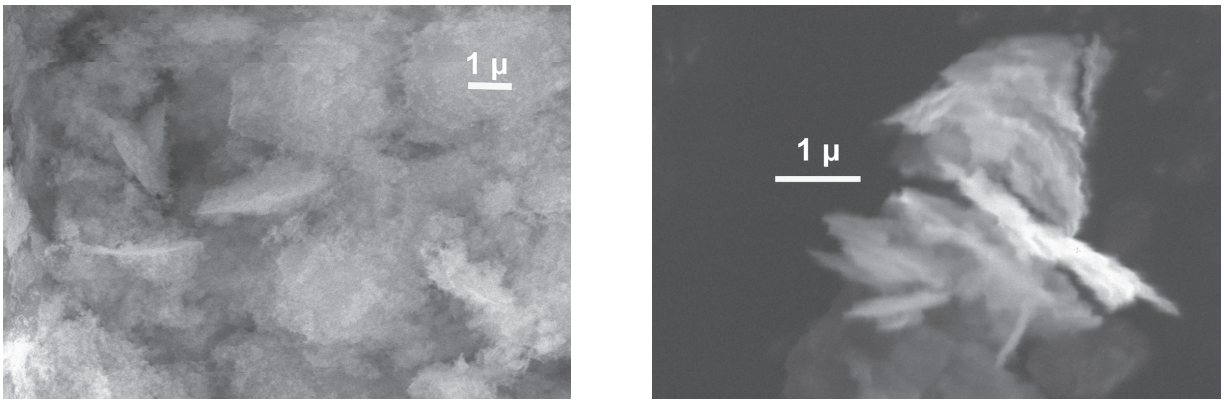


б)

Рис. 5. СЕМ-зображення зразків гідроксосполук кобальту, синтезованих за допомогою розчинів: аміаку (а) та ГМТА (б) після термообробки за 100 °С.

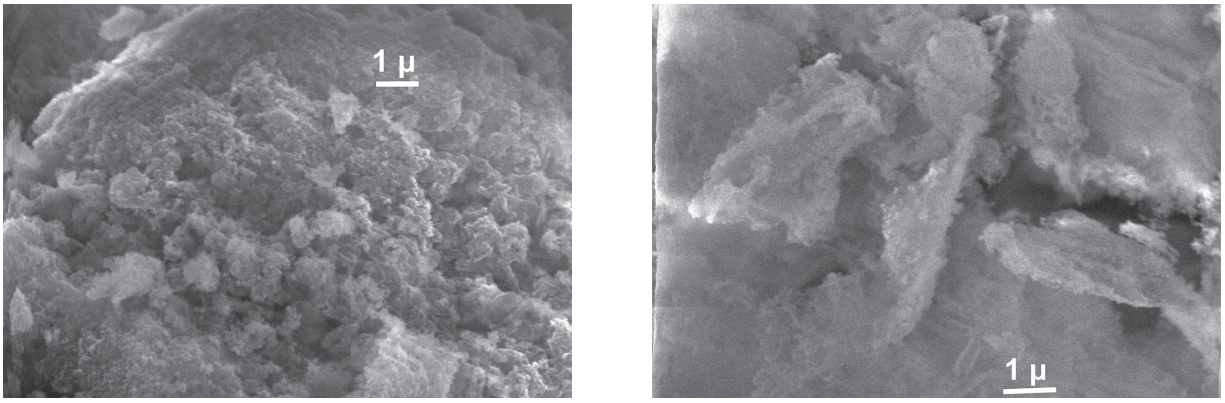
Термообробка гідратованих зразків оксиду кобальту за 400 °С зумовлює часткове руйнування сформованих за 100 °С агломератів за принципом „розкриття бутону" (рис. 6).

На рис. 7 наведено СЕМ-зображення зразків суміші гідроксосполук кобальту та мангану, отриманих сумісним осадженням із розчинів аміаку або ГМТА, після термообробки за 100 °С.



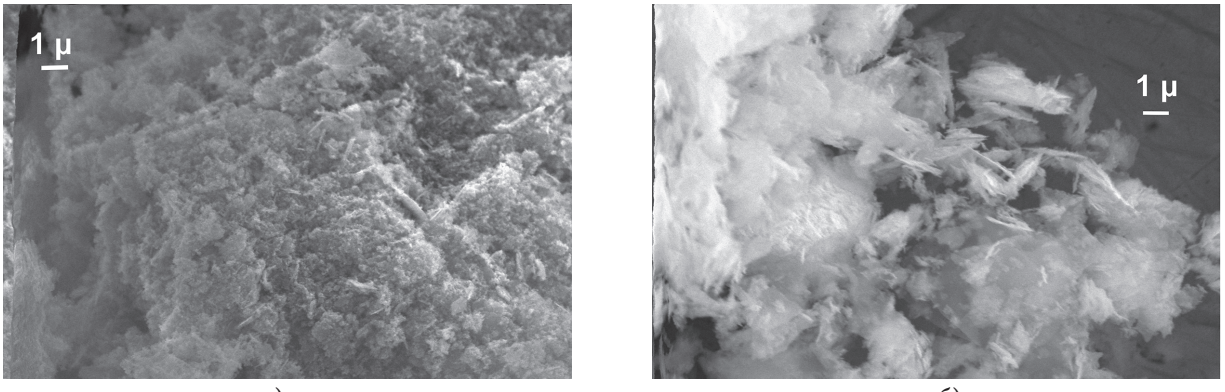
а) б)

Рис. 6. СЕМ-зображення зразків оксидів кобальту, синтезованих за допомогою розчинів: аміаку (а) та ГМТА (б) після термообробки за 400 °С.



а) б)

Рис. 7. СЕМ-зображення суміші гідроксосполук кобальту та мангану (1:1), синтезованих за допомогою розчинів: аміаку (а) та ГМТА (б) після термооообробки за 100 °С



а) б)

Рис. 8. СЕМ-зображення суміші оксидів кобальту та мангану (1:1), синтезованих за допомогою розчинів: аміаку (а) та ГМТА (б) після термооообробки за 400 °С.

Як і при синтезі індивідуальних оксидів, так і при сумісному осадженні їхніх гідроксосполук розчин аміаку сприяє формуванню часток, агломерованих у сферичні угрупування, а при використанні ГМТА – у пластинчасті. Збільшення температури термообробки до 400 °С призводить до руйнування агломератів та зменшення розмірів часток, з яких вони складаються (рис. 8).

ВИСНОВКИ. Найбільшу швидкість розкладу пероксиду водню забезпечують гідроксосполуки кобальту та його суміші з сполуками мангану, синтезовані з використанням ГМТА, після термообробки за 100 °С. Константа швидкості розкладу пероксиду водню в присутності цих сполук складає 1–1,66 хв.$^{-1}$. Найменшу швидкість розкладу мають зразки гідроксосполук мангану, незалежно від умов їхнього синтезу.

Зразки гідроксосполук кобальту та мангану, синтезовані за допомогою розчину гідроксиду амонію, а також їхні суміші (1:1), як правило, після термообробки за 100 °С утворюють кулясті агломерати. Зразки, синтезовані за допомогою ГМТА, при цьому ж режимі термообробки утворюють пластинчасті агломерати. Збільшення температури термообробки до 400 °С призводить до часткового руйнування утворених за 100 °С агломератів.

Найвища продуктивність (дм^3 H_2O_2 розкладеного 1 г каталізатора) притаманна зразкам гідроксосполук кобальту та його композиції зі сполуками мангану, синтезованим за допомогою ГМТА, після термообробки за 100 °С. Здатність таких зразків до каталітичного розкладу пероксиду водню оцінюється величиною, не нижчою за 2,4 дм^3 H_2O_2 (14 діб). Порівняно зі сполуками, синтезованими за допомогою розчину аміаку, вони більш тривалий час зберігають свою активність.

Зразки, отримані при осадженні розчином аміаку, мають більшу питому поверхню, ніж синтезовані в розчині ГМТА. При прожарюванні за 400 °С питома поверхня для кобальтвмісних зразків, осаджених розчином аміаку, зменшується, а для зразків, осаджених із розчину ГМТА – збільшується. Об'єм пор залежить від осаджувача і мало змінюється в процесі прожарювання. Для сумісно осаджених та прожарених за 400 °С зразків питома поверхня відіграє суттєву роль: що вона вища, то більша каталітична здатність зразка до розкладу пероксиду водню.

Відмічено, що при змішуванні оксидів кобальту та мангану, синтезованих за допомогою розчину аміаку, проявляється ефект синергізму. За синтезу з використанням ГМТА цей ефект не спостерігають.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К КАТАЛИТИЧЕСКОМУ РАЗЛОЖЕНИЮ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

А. П. Иваненко[1]*, Т. В. Павленко[1], Ю. В. Погоренко[1], А. А. Омельчук[1], В. М. Быков[2]

[1]Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев 03142, Украина

[2] Институт физики НАН Украины, просп. Науки, 46, Киев 02000, Украина
**e-mail: ivanenko@ionc.kiev.ua*

Золь-гель методом с использованием различных осадителей (раствор аммиака и ГМТА) получены оксиды кобальта и марганца и их сложнооксидные композиции. На СЭМ-изображении высушенных при 100 °С образцов, осажденных с помощью раствора аммиака, наблюдается агломерация плоских частиц гидратированных оксидов кобальта и/или марганца глобулярной формы. Для образцов, осажденных в растворе ГМТА, СЭМ-изображение представлено агломерацией частиц в виде плоских слоев. Прокаливание при 400 °С частично разрушает структуру. Методом РФА определено, что как и индивидуальные, так и совместно осажденные гидроксосоединения после прокаливания при 400 °С образуют оксидные фазы состава Co_3O_4 и Mn_3O_4. Кинетические исследования разложения пероксида водорода с участием полученных образцов указывают на первый порядок реакции. Лучшую способность к катализу проявляют образцы гидроксида кобальта и совместно осажденных гидроксосоединений кобальта и марганца, синтезированных в растворе ГМТА.

Ключевые слова: золь-гель синтез, оксиды кобальта и марганца, пероксид водорода, каталитическое разложение.

INFLUENCE OF CONDITIONS OF SYNTHESIS OF COBALT AND MANGANESE OXIDES ON THEIR ABILITY TO CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE

O. P. Ivanenko[1]*, T. V. Pavlenko[1], Yu. V. Pohorenko[1], A. O. Omelchuk[1], V. M. Bykov[2]

[1]V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine
[2]Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 46 Science Avenue, Kyiv 02000, Ukraine

Cobalt and manganese oxides and their complex oxide compositions were obtained by the sol-gel method using various precipitators (ammonia solution and HMTA). It was determined by X-ray diffraction method that both individual and co-precipitated hydroxo compounds after calcination at 400 °C form oxide phases of Co_3O_4 and Mn_3O_4 composition. Samples obtained by sedimentation with ammonia solution have a larger specific surface area than synthesized in HMTA solution. When calcined at 400 °C, the specific surface area for cobalt-containing samples sedimentated with ammonia solution decreases, and for samples sedimentated from HMTA solution - increases. The pore volume depends on the precipitator and changes little during calcination. For co-sedimentated and calcined at 400 °C samples, the specific surface area plays a significant role: the higher it is, the greater the catalytic ability of the sample to decompose hydrogen peroxide. On the SEM image of samples dried

at 100 °C, sedimentated with ammonia solution, agglomeration of flat particles of gitrated oxides of cobalt and/or manganese of globular form is observed. For samples deposited in HMTA solution, SEM images are represented by agglomeration of particles in the form of planar layers. Calcination at 400 °C partially destroys the structure. Kinetic studies of the decomposition of hydrogen peroxide with the participation of the obtained samples indicate the first order of the reaction. Samples of cobalt hydroxide and co-sedimentated cobalt and manganese hydroxy compounds synthesized in HMTA solution showed the best ability to catalyze. The highest productivity (dm^3 H_2O_2 of decomposed 1 g of catalyst) is inherent in samples of cobalt hydroxy compounds and its composition with manganese compounds synthesized by HMTA, after heat treatment at 100 °C. The ability of such samples to catalytic decomposition of hydrogen peroxide is estimated to be not less than 2.4 dm^3 H_2O_2 (14 days). Compared to compounds synthesized with ammonia solution, they retain their activity for a longer time.

Keywords: sol-gel synthesis, cobalt and manganese oxides, hydrogen peroxide, catalytic decomposition.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Денисова И. А., Гутенев В. В., Дрововозова Т. И., Кондратова С. В.* Гетерогенные и гомогенные катализаторы разложения пероксида водорода и их применение в технологиях обеззараживания воды // Известия вузов. Северо-кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2005. – **131**, № 3. – С. 83–85.
2. *Кузнецов Б. Н.* Актуальные направления каталитической переработки древесной биомассы // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Сборник тезисов. 13–15 ноября 2017 г. Новосибирск, Россия. – С. 20–21.
3. *Полежаева О. С., Долгополова Е. А., Баранчиков А. Е, Иванов В. К.,* Третьяков Ю. Д. Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия, допированого РЗЭ // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010.– **12**, № 2. – С. 154–159.
4. *Кошкин А. Г., Либерман Е. Ю., Михайличенко А. И., Грунський В. Н.* Каталитическая активность многокомпонентных церийсодержащих систем на основе ВПЯН в CO+NO // Успехи химии и хим. техн. – 2012. – **XXVI**, № 8. – С. 31–33.
5. *Малютин А. В., Либерман Е. Ю., Конькова Т. В., Михайличенко А. И., Аветисов И. Х.* Синтез и каталитические свойства твердого раствора $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$, модифицированного оксидами РЗЭ, в реакции детоксикации монооксида углерода // Успехи химии и хим. техн. – 2012. – **XXVI**, № 8. – С. 33–38.
6. *Martínez-Arias A., Fernández-García M., Ballesteros V., Salamanca L. N., Conesa J. C.,*

Otero C., Soria J. Characterization of High Surface Area Zr-Ce (1:1) Mixed Oxide Prepared by a Microemulsion Method // Langmuir. – 1999.– **15**, № 14. – P. 4796–4802.
7. *Машковцев М. А., Аликин Е. А., Волков А. С., Афанасьев А. С., Рычков В. Н.* Синтез и физико-химические исследование материалов состава $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_X$ (где Ln = Y, La, Nd) в качестве компонента автомобильных трёхмаршрутных катализаторов // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6.– С. 895–900.
8. *Прудиус С. В., Сонцев В. М., Брей В. В.* Окисление гидроксиацетона перекисью водорода на кислотных катализаторах // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – **6**, № 4. – С. 498–503.
9. *Есмурзаева Н. Н., Турсунова Р. Т., Селенова Б. С., Кудайбергенов С. Е.* Низкотемпературное окисление о-ксилола пероксидом водорода на нанесенных оксиднованадиевых ксерогелях // Вестник КазНУ. Серия: Химия. – 2017. – Т. 86, **№ 3.** – С. 26–31. http://doi.org/10.15328/cb813.
10. *Таран О. П., Аюшеев А. Б., Огородникова О. Л., Просвирин И. П., Исупова Л. А.* Перовскитоподобные катализаторы типа $LaBO_3$ (B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni) для глубокого жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2013. – **3**, № 6. – P. 266–285.
11. Pat. US 006834494B2, F02K 9/68. Design and assembly of a catalyst bed gas generator for the catalytic decomposition of high concentration hydrogen peroxide propellants and the catalytic combustion of hydrocarbon/air mixtures /Kevin A. Lohner, Jeffrey A. Mays, Kathleen M. Sevener; The Boeing Company, Chicago, IL; Filed: Apr. 1.2003; Date of Patent: Dec. 28.2004.
12. *Денисова И. А., Гутенев В. В., Дрововозова Т. И., Кондратова С. В.* Гетерогенные и гомогенные катализаторы разложения пероксида водорода и их применение в технологиях обеззараживания воды // Известия вузов. Северо-кавказский регион. Технические науки. – 2005. – № 3. – С. 83–85.
13. *Zaid B. Jildeh, Jan Oberländer, Patrick Kirchner, Patrick H. Wagner, Michael J. Schöning.* Thermocatalytic Behavior of Manganese (IV) Oxide as Nanoporous Material on the Dissociation of a Gas Mixture Containing Hydrogen Peroxide // Nanomaterials. – 2018. – **8**. – P. 262. doi: 10.3390/nano8040262.
14. *Shima Rahim Pouran, Abdul Aziz Abdul Raman, Wan Mohd Ashri Wan Daud.* Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions // Journal of Cleaner Production. – 2014. – **64**. – P. 24–35. http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013.
15. *Pereira M.C., Oliveira L.C.A., Murad E.* Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review // Clay Minerals. – 2012. – **47.** – P. 285–302. DOI: 0.1180/claymin.2012.047.3.0.
16. *Khalida Akhtar, Naila Khalid, Murad Ali.* Effect of pH and Temperature on the Catalytic Properties of Manganese dioxide // J. Chem. Soc. Pak. – 2012. – **34**, № 2. – P. 263–268.
17. www.crystalimpact.com.
18. www.crystallography.net.
19. *Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р.* Перекись водорода; пер. с англ. Г. Д. Вигдоровича; под ред. д. т. н. А. И. Горбанева. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958.

20. *Реми Г.* / Курс неорганической химии. Т. 2.; перевод с нем. XI изд-я.; под ред. чл.-корр. АН СССР А. В. Новоселовой. – М.: Мир, 1966.
21. *Іваненко О. П., Павленко Т. В., Погоренко Ю. В., Омельчук А. О.* Синтез складнооксидних композицій кобальту-мангану та церію-цирконію та їхня каталітична активність у розкладі пероксиду водню // УХЖ. – 2019. – **85**, № 11. – С. 20–30. https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.11.2019.15-27.
22. *Карнаухов А. П.* / Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999.

REFERENCES

1. Denisova I.A., Gutenev V.V., Drovovozova T.I., Kondratova S.V. Heterogeneous and homogeneous catalysts for the decomposition of hydrogen peroxide and their use in water disinfection technologies. *Izvestiya vuzov. Severo-kavkazskiy region. Seriya: Tekhnicheskiye nauki (University News. North Caucasian region. Series: Engineering)*. 2005. **131** (№3): 83. [in Russian]
2. Kuznetsov B.N. Actual directions of catalytic processing of wood biomass. Abstracts. New catalytic processes for the deep processing of hydrocarbons and biomass. (Novosibirsk, 2017). P. 20. [in Russian]
3. Polezhaeva O.S., Dolgopolov E.A., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. Synthesis of nanocrystalline solid solutions based on cerium dioxide doped with REE. C*ondensed matter and interphases*. 2010. **12** (2): 154.
4. Koshkin A.G., Lieberman E.Yu., Mikhailichenko A.I., Grunsky V.N. Catalytic activity of multicomponent cerium-containing systems based on VPYAN in CO + NO *Uspekhi khimii i khimicheskoy tekhnologii (Advances in Chemistry and Chemical Technology)*. 2012. **XXVI** (8): 31. [in Russian]
5. Malyutin A.V., Lieberman E.Yu., Konkova T.V., Mikhailichenko A.I., Avetisov I.Kh. Synthesis and catalytic properties of a solid solution of $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ modified with rare earth metal oxides in the reaction of carbon monoxide detoxification. *Uspekhi khimii i khimicheskoy tekhnologii (Advances in Chemistry and Chemical Technology)*. 2012. **XXVI** (8): 33. [in Russian]
6. Martínez-Arias A., Fernández-García M., Ballesteros V., Salamanca L.N., Conesa J.C., Otero C., Soria J. Characterization of High Surface Area Zr−Ce (1:1) Mixed Oxide Prepared by a Microemulsion Method. *Langmuir*. 1999. **15 (**14): 4796.
7. Mashkovtsev M.A., Alikin E.A., Volkov A.S., Afanasyev A.S., Rychkov V.N. Synthesis and physico-chemical study of materials of composition $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Ln_{0.1}O_x$ (where Ln = Y, La, Nd) as a component of automotive three-route catalysts. *Fundamental'nyye issledovaniya (Fundamental research)*. 2013. **6**: 895. [in Russian]
8. Prudius S.V., Sontsev V.M., Brei V.V. Hydroxyacetone oxidation with hydrogen peroxide over acid catalysts // *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*. 2015. **6** (4): 498; https://doi.org/10.15407/hftp06.04.498.
9. *Yesmurzaeva N., Tursunova R., Selenova B., Kudaibergenov S.* (). Low temperature oxidation of o-xylene with hydrogen peroxide in the presence of vanadium xerogels // Chemical Bulletin of Kazakh National University. 2017. **3**: 26; http://doi.org/10.15328/cb813.

10. Tarana O.P., Ayusheev A.B., Ogorodnikova O.L., Prosvirin I.P., Isupova L.A. Perovskite-like catalysts $LaBO_3$ (B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni) for wet peroxide oxidation of phenol // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2013. **3** (6): 266.
11. Pat. US 006834494B2, F02K 9/68. Design and assembly of a catalyst bed gas generator for the catalytic decomposition of high concentration hydrogen peroxide propellants and the catalytic combustion of hydrocarbon/air mixtures /Kevin A. Lohner, Jeffrey A. Mays, Kathleen M. Sevener; The Boeing Company, Chicago, IL; Filed: Apr. 1, 2003; Date of Patent: Dec.28,2004.
12. Denisova I.A., Gutenev V.V., Drovovozova T.I., Kondratova S.V. Heterogeneous and homogeneous catalysts for the decomposition of hydrogen peroxide and their application in water disinfection technologies // *Izvestiya vuzov. Severo-kavkazskiy region. Tekhnicheskiye nauki (Proceedings of universities. North Caucasian region. Technical science)*. 2005. (3). 83. [in Russian].
13. Zaid B. Jildeh, Jan Oberländer, Patrick Kirchner, Patrick H. Wagner, Michael J. Schöning. Thermocatalytic Behavior of Manganese (IV) Oxide as Nanoporous Material on the Dissociation of a Gas Mixture Containing Hydrogen Peroxide // *Nanomaterials*. 2018. **8**. 262. doi:10.3390/nano8040262.
14. Shima Rahim Pouran, Abdul Aziz Abdul Raman, Wan Mohd Ashri Wan Daud. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions // *Journal of Cleaner Production*. 2014. **64**. 24. http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013.
15. Pereira M.C., Oliveira L.C.A., Murad E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review // *Clay Minerals*. 2012. **47**. 285. DOI: 0.1180/claymin.2012.047.3.0.
16. Khalida Akhtar, Naila Khalid, Murad Ali. Effect of pH and Temperature on the Catalytic Properties of Manganese dioxide // *J.Chem.Soc.Pak*. 2012. **34** (2). 263.
17. www.crystalimpact.com.
18. www.crystallography.net.
19. Shamb W., Setterfield C., Ventworth R. Hydrogen peroxide. Per. from English G.D. Vigdorovich. Ed. Doctor of Technical Sciences A.I. Gorbaneva. (Moscow: Publishing house of foreign lit., 1958). [in Russian].
20. Remi G. Inorganic chemistry course. T.2. Translation from German XI Edition. Ed. Corr. USSR Academy of Sciences A.V. Novosyolova. (Moscow: Mir, 1966). [in Russian].
21. *Ivanenko O.P, Pavlenko T.V, Pohorenko Yu.V., Omel'chuk A.O.* Synthesis of complex oxide composition of cobalt-manganese and cerium-zirconium and their catalytic activity in the decomposition of hydrogen peroxide // Ukrainian Chemistry Journal. 2019. **85** (5). 15. [in Ukraine] https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.11.2019.15-27.
22. Karnaukhov A.P. Adsorption. The texture of dispersed and porous materials. (Novosibirsk: Science, 1999) [in Russian].

Надійшла 30.06.2020

UDC 544.032 doi: 10.33609/2708-129X.86.8.2020.126-133

ПРО МОЖЛИВОСТІ ВТОРИННОГО ВИКОРИСТАННЯ СТІЧНОЇ ВОДИ БІОЕНЕРГЕТИЧНОГО КОМПЛЕКСУ

Першина К. Д. [1]***, Бистрик О. В.*** [1]***, Бойчук О. В.*** [1]***, Гайдай О. Г.*** [1]***, Ляшевський О. І.*** [1]***, Перинська Н. І.*** [1]***, Коваль Л. Б.***[1]

[1] *Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, 03142, пр-т акад. Палладіна 32/34, Київ, Україна*

**e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua*

Проведено аналіз загальних фізико-хімічних показників та вмісту важких металів стічних вод біоенергетичного комплексу. Встановлено, що швидкість осідання завислих часток у стічній воді залежить від розташування полів фільтрації зі стічною водою від джерела забруднення. Біля джерела спостерігається максимальне перевищення кількості зважених часток із мінімальною швидкість осадження.

У всіх пробах стічної води показники хімічного та біологічного споживання кисню перевищували допустимі нормативи на три порядки для водойм рекреаційного водокористування та тих, що знаходяться в межах населених пунктів . Таким чином, цю воду не можна скидати в будь-яку водойму, бо вона потребує додаткового очищення від органічних речовин. Також для цієї води застосування біологічних методів очищення без додаткових хімічних засобів є малоефективним. Наявність комплексу макро- та мікроелементів у стічних водах у поєднанні з високим вмістом органічних речовин (гумусу та сульфокислот) може бути підставою для їхнього використання як сировини для виробництва добрив.

Ключові слова: біоенергетичний комплекс, стічна вода, важкі метали, гумус, добрива.

ВСТУП. Використання біоенергетичних комплексів є сучасним напрямком розвитку світового агробізнесу. В Україні тільки за рахунок використання відходів сільського господарства можна замістити 9 млрд кубометрів газу щорічно. За середньої врожайності енергетичних культур 11,5 млн тонн на рік на 1 млн га можна замістити до 5,5 млрд кубометрів газу [1]. Але експлуатація біоенергетичних комплексів (БЕК) призводить до високого рівня виробництва відходів, що значно погіршує рівень життя населення в районах його розташування. Це насамперед пов'язано з наявністю неприємного запаху, шкідливих речовин у повітрі та забрудненням підземних водних горизонтів, що є наслідком накопичення стічних вод та мулових відходів, особливо при використанні полів фільтрації. З другого боку, в стічних водах фіксують велику кількість натрію та калію, що може бути дуже ефективним при використанні їх у рослинництві [2]. Також наявність металів, таких як кальцій, магній у супроводі

великої кількості органічних сполук та мікродомішок деяких важких металів (мідь, кобальт, цинк, манган та нікель) можна розглядати як основу для виробництва добрив для деяких сільськогосподарських культур [3]. Але використання стічних вод як добрив обмежується наявністю інших токсичних металів, насамперед кадмію, свинцю та стронцію, а також миш'яку, які часто присутні в продуктах спалювання рослинної сировини [4, 5]. Тому встановлення можливості вторинного використання стічних вод біоенергетичного комплексу як добрив першою чергою зосереджено на встановлені вмісту металів та їхнього співвідношення з органічними залишками. Це сформулювало загальну мету роботи: дослідження зразків води БЕК на вміст заліза, міді, калію, натрію, кальцію, магнію, стронцію та інших важких металів, оцінка їхньої органічної складової та аналіз можливості вторинного використання води для поливу сільськогосподарських культур.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дослідження зразків стічної води (Рис. 1. Карта-схема стоків на ТОВ «Глобинський біоенергетичний комплекс») проводили з використанням наступних методів аналізу: вміст важких металів оцінювали методом атомно-абсорбційної спектроскопії згідно міжнародного стандарту ISO 8288 «Визначення кобальту, нікелю, міді, цинку, кадмію і свинцю» [6] та методики «Визначення елементів атомно-абсорбційним спектрометричним (ААС) методом» [7], pH – потенціометрично, згідно ДСТУ 7525:2014 Вода питна. Хімічне споживання кисню дихроматне, мг O_2/дм^3 згідно з міжнародним стандартом ISO 6060:2003 [8]. Сухий залишок, мг/дм^3 – гравіаметрично, натрій та калій – з використанням полуменевої спектрометрії, сумарний солевміст розраховували за загальним вмістом металів.

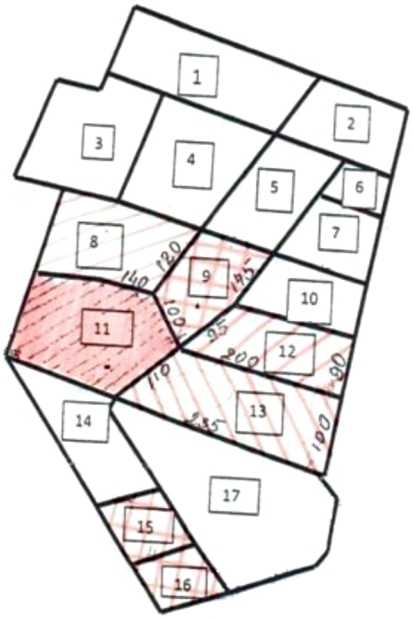


Рис. 1. Карта – схема відбору проб для аналітичного контролю

Проби для аналітичного контролю відбирали згідно карти-схеми (рис. 1). Результати вимірювань надано за даними аналізу середньої проби (кількість зразків у середній пробі – 12). Нумерацію зразків наведено в таблиці 1.

Таблиця 1.

Нумерація зразків стічної води

Нумерація за картою відбору проб	Порядковий номер зразка
стоки карта № 1	1
стоки карта № 2	2
стоки карта № 11	3
ТОВ «Глобинський біоенергетичний комплекс»	4

За органолептичними показниками всі стічні води мали дуже сильний запах сірководню, 4 бали за шкалою оцінювання запаху (максимальний бал 5), наявність кольору – брудно-сірий. У пробі № 4 колір був ближчим до чорного. При визначенні прозорості води приладом Снеллена встановлено, що у пробах 1–3 прозорість складу – 20 см (допустима), а у зразку № 4 – менша за 20 см, тобто вода потребує подальшого освітлення.

Всі зразки стічної води були непрозорими, тобто висококаламутними, мали велику кількість зважених часток, яку встановлювали при фільрації точно вимірюваного об'єму води з наступним зважуванням сухого осаду (табл. 2) [7–10]. Швидкість осідання оцінювали за результатами седиментаційного аналізу [11]. Проведені випробування встановили, що зразки 1–3 мають не дуже велике перевищення за зваженими частками та швидкістю осідання, але зразок № 4 має дуже велике перевищення норм за зваженими частками та швидкістю їхнього осадження.

Оцінка вмісту важких металів у стічній воді встановила наявність таких металів, як Cd, Mn, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sr, Zn, As, Hg. Такі метали, як Cd, Co, Ni, Pb, Hg, а також As у всіх пробах стічної води знаходяться на рівні слідової кількості (табл. 3.). І згідно екологічних нормативів якості підземних вод порівняно з їхнім максимальним природним вмістом може бути віднесено до І категорії [6, 8].

Таблиця 2.

Зважені частки та швидкість осідання осаду в пробах стічної води

№ зразка	Зважені частки, мг/дм^3	Швидкість осідання, г/добу
1	104.0±0.1	45±1.0
2	79,1±0.1	40±1.0
3	105.0±0.1	45±1.0
4	964.0±0.1	230±1.0

Аналіз вмісту йонів калію, натрію, кальцію та магнію в пробах стічної води встановив співвідношення K:Na в зразках 1, 2 приблизно 1:1, у зразку 3 спостерігали перевищення рівня натрію приблизно в 7 разів, а в зразку № 4 концентрація калію була вищою концентрації натрію в 2 рази. У всіх пробах концентрація кальцію перевищувала концентрацію магнію в 1,5–2 рази (табл. 4). За сумарним вмістом кальцію та магнію всю воду можна класифікувати як жорстку [12].

Таблиця 3.

Середній вміст важких металів у стічних водах згідно таблиці 1

№	Результати визначення, мг/л										
	Cd	Mn	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sr	Zn	As	Hg
1	<0.1	1.2	<0.9	<0.35	6.9	<0.2	<1.0	<1.0	0.65	<0.5	<0,2
2	<0.1	2.5	<0.9	0.95	9.6	<0.2	<1.0	<1.0	0.65	<0.5	<0,2
3	<0.1	0.9	<0.9	0.45	5.75	<0.2	<1.0	1.0	0.35	<0.5	<0,2
4	<0.1	6.7	<0.9	0.95	50	<0.2	<1.0	5.0	1.35	<0.5	<0,2

Позначка < – вказує на межу кількісної оцінки цих металів застосованим методом, тобто встановлену присутність цих металів, а відзначення кількісного вмісту має велику похибку, в цьому випадку вміст визначають як слідову кількість.

Таблиця 4.

Концентрація калію, натрію, кальцію та магнію в стічній воді

№	Результати визначення, мг/дм^3			
	K	Na	Ca	Mg
1	28,0±0.2	29.0±0.1	172.5±0.5	116.0±0.5
2	31.2±0.2	29.0±0.1	267.5±0.5	116.0±0.5
3	7.8±0.2	58.0±0.1	100.0±0.5	50.0±0.5
4	106.0±0.2	50.0±0.1	568.0±0.5	405.0±0.5

Таблиця 5.

Показники ХСК, БСК, сухого залишку та мінералізації

№ зразка	ХСК, г/л	БСК, г/л	pH	Сухий залишок ($C_з$), г/дм^3	Мінеральний залишок ($M_з$), г/дм^3	Різниця $C_з$- $M_з$, г/дм^3
1	868±1.0	578,7±0.3	7,6±0.1	21,32±0.02	0,49±0.02	20,83±0.02
2	840±1.0	560.0±0.3	7,8±0.1	20,80±0.02	0,50±0.02	20,3±0.02
3	868±1.0	578,7±0.3	6,8±0.1	21,80±0.02	0,28±0.02	21,52±0.02
4	952±1.0	634,7±0.3	8,6±0.1	23,04±0.02	1,29±0.02	21,75±0.02

У всіх досліджених пробах показники хімічного та біологічного споживання кисню перевищували допустимі нормативи на три порядки для водойм рекреаційного водокористування та тих, що знаходяться в межах населених пунктів (30 мг/л). Таким чином, цю воду не можна скидати в будь-яку водойму, вона потребує додаткового очищення від органічних речовин. Більш того, для цієї води застосування біологічних методів очищення без додаткових хімічних засобів може бути малоефективним [13–15]. До того ж результати за сухим залишком, який є загальною кількістю розчинених солей кальцію, магнію, калію та натрію, бікарбонатів, хлоридів, сульфатів та органічних речовин є достатньо високими, а різниця між мінералізацією та сухим залишком додатково свідчить про дуже високий рівень органічного забруднення (табл. 5), яке може бути викликане високим вмістом гумінових речовин, тобто розчинених фульвокислот у воді, що має кислий чи нейтральний показник pH (це зразок 3) та гумусу, що утворюється в лужному середовищі (зразки 1, 2, 4). Гумусові кислоти витягують із твердих горючих копалин і ґрунтів розчинами лугів або солей лужних металів у вигляді дійсних темно-фарбованих розчинів – гуматів металів. Із розчинів гумусові кислоти легко осідають кислотами у вигляді аморфного пластівчастого осаду. Саме таку поведінку спостерігали за кислотного оброблення проб стічної води. А вода з великим значенням лужності (№ 3) має найвище значення ХСК, БСК та сухий залишок на фоні не дуже високих значень загальної мінералізації (табл. 5). Це пов'язано з тим, що гумати лужних металів (калію та натрію) розчинні у воді, а гумати лужноземельних металів (кальцію та магнію) – нерозчинні.

Оцінка вмісту важких металів у стічній води встановило наявність таких металів, як Cd, Mn, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sr, Zn, As, Hg. Такі метали, як Cd, Co, Ni, Pb, Hg, а також As у всіх пробах стічної води знаходяться на рівні слідової кількості. І згідно екологічних нормативів якості підземних вод порівняно з їхнім максимальним природним вмістом може бути віднесено до І-ї безпечної категорії. У всіх пробах стічної води концентрація кальцію перевищувала концентрацію магнію в 1,5–2 рази. За сумарним вмістом кальцію та магнію всю воду можна класифікувати як жорстку. У всіх пробах стічної води показники хімічного та біологічного споживання кисню перевищували допустимі нормативи на три порядки для водойм рекреаційного водокористування та тих, що знаходяться в межах населених пунктів (ГДК 30 мг/л). Тому за цими показниками цю воду не можна скидати в будь-яку водойму, тому що вона потребує додаткового очищення від органічних речовин. Такі значення ХСК та БСК доводять, що для цих стічних вод застосування тільки біологічних методів очищення без додаткових хімічних засобів може бути малоефективним [16].

ВИСНОВКИ. Проведений фізико-хімічний та компонентний аналіз стічної води біоенергетичного комплексу встановив залежність токсичних показників води від відстані джерела забруднення. Наявність комплексу макро- та мікроелементів у стічних водах біоенергетичного комплексу, які розташовані на зовнішніх ділянках полів фільтрації, у поєднанні з високим вмістом органічних речовин (гумусу та сульфокислот) може бути підставою для їхнього використання як сировини для виробництва добрив. Використання стічної води із джерела забруднення потребує додаткового розведення для отримання більш низьких концентрацій йонів важких металів.

ПОДЯКА. Автори висловлюють подяку агропромисловому комплексу «Астарта» за фінансову та технічну підтримку досліджень.

ABOUT POSSIBILITIES OF THE SECONDARY WASTEWATER USING OF THE BIOENERGETIC COMPLEX

***Pershina K. D.*[1]*, Bustryk O. V.*[1]*, Boychuk O. V.*[1]*, Gayday O. G.*[1]*, Lyashevsky O. I.*[1]*, Perynska N. I.*[1]*, Koval L. B.*[1]**

[1]*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine Akad. Palladin Avenue, 32/34, Kyiv, Ukraine, 03142.*

**e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua*

The analysis of the general physical and chemical indicators and the maintenance of heavy metals of sewage of a bioenergy complex is carried out. It is established that the sedimentation rate of suspended particles in wastewater depends on the location of filtration fields with wastewater from the source of contamination. At the source, there is a maximum excess of the number of suspended particles with a minimum deposition rate. In all wastewater samples, the indicators of chemical and biological oxygen consumption exceeded the permissible standards by three orders of magnitude for reservoirs for recreational water use and those located within the settlements.

Thus, this water cannot be discharged into any natural water basin and requires additional purification from organic matter. Also for this water, the use of biological treatment methods without additional chemicals is ineffective. The presence of a complex of macro- and microelements in wastewater in combination with a high content of organic matter (humus and sulfonic acids) may be the basis for their use as raw material for fertilizer production.

Key words: bioenergy complex, wastewater, heavy metals, humus, fertilizers.

О ВОЗМОЖНОСТИ ВТОРИЧНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД БИОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Першина Е. Д. [1]***, Быстрик О. В.*** [1]***, Бойчук О. В.*** [1]***, Гайдай О. Г.*** [1]***, Ляшевский О. И.*** [1]***, Перинская Н. И.*** [1]***, Коваль Л. Б.*** [1]

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, 03142, пр-т акад. Палладина 32/34, Киев, Украина

**e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua*

Проведен анализ общих физико-химических показателей и содержания тяжелых металлов в сточных водах биоэнергетического комплекса. Установлено, что скорость оседания взвешенных частиц в сточных водах зависит от расположения полей фильтрации со сточными водами от источника загрязнения. В источнике имеется максимальное превышение количества взвешенных частиц с минимальной скоростью осаждения. Во всех пробах сточных вод показатели химического и биологического потребления кислорода на три порядка превышали допустимые нормы для водоемов рекреационного водопользования и расположенных в населенных пунктах. Таким образом, эта вода не может быть сброшена ни в один природный водоем и требует дополнительной очистки от органических веществ. Также для этой воды неэффективно применение методов биологической очистки без дополнительных химикатов. Наличие в сточных водах комплекса макро- и микроэлементов в сочетании с высоким содержанием органических веществ (гумуса и сульфоновых кислот) может быть основанием для их использования в качестве сырья для производства удобрений.

Ключевые слова: биоэнергетический комплекс, сточная вода, тяжелые металлы, гумус, удобрения.

ЛІТЕРАТУРА

1. https://biz.liga.net/agritech/all/article/energetika-othodov-ili-kogda-agrosektor-stanet-energonezavisimym.
2. Food and Agriculture Organization of United Nations: Worlds Fertilizer Trends and Outlook to 2018. Food and Agriculture Organization of United Nations, Rome (2015).
3. Guidi, C.: Relation between organic matter of sewage sludge and physicochemical properties of soil. In: L'Hermite P. et al. (eds.), Characterization, Treatment and Use of Sewage Sludge, pp. 530–544. Springer Netherlands (1981).
4. Малиш Н. Важкі метали у грунтах: стаття / Н. Малиш. – Вісник НАУ, 2009.

5. Cieślik, M. B., Namieśnik, J., Konieczka, P.: Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. J. Clean. Prod. **90**, 1–15 (2015).
6. ISO 8288. Определение кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца, 1987. – 18 с.
7. Новиков Ю. В. Методы исследования качества воды водоемов [под ред. А. П. Шицковой] / Ю. В. Новиков, К. О. Ласточкина. – М., 1990. – 400 с.
8. ДСТУ ISO 6060:2003. Якість води. Визначення хімічної потреби у кисні. (ISO 6060:1989, IDT).
9. ГОСТ 2761-84 "Джерела централізованого господарсько-питного водопостачання. Гігієнічні, технічні вимоги і правила вибору", 1986.
10. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения СанПиН 4630-88. – М., 1989.
11. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 300 с.
12. Водне господарство України; за ред. А. В. Яцика, В. М. Хорєва. – К.: Генеза, 2000. – 456 с.
13. Uyovbisere, E. O., and G. Lombim. 1991. "Efficient fertilizer use for increased crop production: The sub-humid Nigeria experience." Fertilizer research 29:81–94.
14. Sarkar A. N., Wynjones R. G. 1982. "Effect of rhizosphere pH on the availability and uptake of Fe, Mn and Zn." Plant and Soil 66: 361–372.
15. Aguilera E., Lassaletta L., Cobena A. S., Garnier J., Vallejo A. The potential of organic fertilizers and water management to reduce N_2O emissions in Mediterranean climate cropping systems. A review // Agriculture, Ecosystems & Environment, Vol. 164 (1). – 2013. – P. – 32–52.
16. Pershina E. D., Kazdobin K. A. On the transformation of trichloroacetic acid in aqueous media // Journal of Water Chemistry and Technology, № **36.** – 2014. – P. 211–216.

REFERENCES

1. https://biz.liga.net/agritech/all/article/energetika-othodov-ili-kogda-agrosektor-stanet-energonezavisimym
2. Food and Agriculture Organization of United Nations: Worlds Fertilizer Trends and Outlook to 2018. Food and Agriculture Organization of United Nations, Rome (2015)
3. Guidi, C.: Relation between organic matter of sewage sludge and physicochemical properties of soil. In: L'Hermite P. et al. (eds.), Characterization, Treatment and Use of Sewage Sludge, pp. 530–544. Springer Netherlands (1981).
4. Малиш Н. Важкі метали у грунтах: стаття / Н. Малиш. – Вісник НАУ, 2009.
5. Cieślik, M. B., Namieśnik, J., Konieczka, P.: Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. J. Clean. Prod. **90**, 1–15 (2015).
6. ISO 8288. Определение кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца. – 1987, 18 с.
7. Новиков Ю. В. Методы исследования качества воды водоемов [под ред. А. П. Шицковой] / Ю. В. Новиков, К. О. Ласточкина. – М., 1990. – 400 с.
8. ДСТУ ISO 6060:2003. Якість води. Визначення хімічної потреби у кисні. (ISO 6060:1989, IDT)
9. ГОСТ 2761-84 "Джерела централізова-

ного господарсько-питного водопостачання. Гігієнічні, технічні вимоги і правила вибору", 1986.
10. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения СанПиН 4630-88. – М., 1989.
11. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 300 с.
12. Водне господарство України; за ред. А. В. Яцика, В. М. Хорєва. – К.: Генеза, 2000. – 456 с.
13. Uyovbisere E. O., Lombim G. 1991. "Efficient fertilizer use for increased crop production: The sub-humid Nigeria experience." Fertilizer research 29:81–94.
14. Sarkar A. N., Wynjones R. G. 1982. "Effect of rhizosphere pH on the availability and uptake of Fe, Mn and Zn."Plant and Soil 66:361–372.
15. Aguilera E, Lassaletta L., Cobena A. S., Garnier J., Vallejo A. The potential of organic fertilizers and water management to reduce N_2O emissions in Mediterranean climate cropping systems. A review// Agriculture, Ecosystems & Environment, Vol. 164 (1). – 2013. – P. 32–52.
16. Pershina E. D., Kazdobin K. A. On the transformation of trichloroacetic acid in aqueous media // Journal of Water Chemistry and Technology, № **36.** – 2014. – P. 211–216.

Надійшла 03.08.2020

УДК 678.664:678.686:546.284 doi: 10.33609/2708-129X.86.8.2020.134-143

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕПОКСИУРЕТАНОВИХ КОМПОЗИТІВ

Л. М. Ященко, Н. В. Ярова, Л. О. Воронцова, О. В. Бабіч, О. М. Горбатенко, О. О. Бровко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

**e-mail: lara.yashchenko@gmail. com*

Епоксиуретанові композити (ЕУ) розроблено на основі поліізоціанату (ПІЦ), епоксидної смоли (ЕД-20) та силікату натрію (СН). Результати фізико-хімічних досліджень показали, що отримані ЕУ мають однорідну і жорстку структуру, а підвищення вмісту силікату натрію в їхньому складі прискорює процес термічної деструкції, проте вони стабільні до 400 °С, що зумовлено наявністю в їхній структурі гетероциклічних ізоціануратних фрагментів, які більш стійкі, ніж уретанові. Визначено механічні властивості ЕУ, такі як міцність при стисканні, модуль пружності та відносна деформація при стисканні, міцність при згинанні та водопоглинання залежно від співвідношення компонентів. Результати проведених досліджень показують, що, змінюючи співвідношення органічної і неорганічної складових в ЕУ, можна регулювати термостійкість та механічні властивості епоксиуретанових композитів відповідно до їхнього призначення.

Ключові слова: епоксиуретанові композити, густина, теплофізичні властивості, механічні характеристики, водопоглинання.

*ВСТУП. Н*ові технічні рішення в різних галузях народного господарства потребують і нових ефективних матеріалів, що мають як хороші фізико-механічні показники, так і високі тепло- і термостабільність, хімічну та гідролітичну стійкість і відповідають необхідним експлуатаційним вимогам. Проблему отримання нових полімерних матеріалів часто вирішують модифікацією перевірених часом традиційних полімерів і олігомерів, яка полягає в частковій зміні їхньої хімічної будови та надмолекулярної структури, що дозволяє забезпечити бажаний рівень експлуатаційно-технічних і економічних показників [1–6]. Така хімічна модифікація дозволяє цілеспрямовано змінювати і покращувати властивості полімерів, не вдаючись до синтезу нових.

У цьому аспекті епоксиуретанові (ЕУ) полімери привертають увагу різноманіттям можливостей взаємної модифікації епоксидів і поліуретанів – отримання сумішей і сплавів полімерів із різними функціональними групами, які містять органічні та неорганічні складові, так звані *органо-неорганічні* композити, що дозволяє покращувати властивості полімерних матеріалів. Наприклад, силікат натрію (СН) завдяки

наявності гідроксильних груп та координаційній ненасиченості атому кремнію активно реагує з органічними сполуками, зокрема поліізоціанатами.

При створенні нових композиційних матеріалів важливим є дослідження параметрів, які визначають їхню фазову структуру, термічні режими використання, стабільність і механічну міцність, тим більше, що структура й властивості органо-неорганічних композитів значною мірою залежать від співвідношення вихідних компонентів.

У попередній роботі [7] нами було досліджено взаємодію складових епоксиуретанового сполучного на основі поліізоціанату (ПІЦ), епоксидної смоли ЕД-20 та СН. Показано, що при формуванні епоксиуретанового сполучного у системі водночас відбуваються реакції отвердднення епоксидної смоли внаслідок взаємодії ізоціанатних груп поліізоціанату з гідроксильними групами олігомеру, отвердднення епоксидної смоли уретаном – продуктом реакції ПІЦ та СН, який здатний реагувати з епоксидними групами, та тримеризації ізоціанатних груп з утворенням ізоціануратних фрагментів.

Сукупність отриманих даних дає можливість розглядати досліджені ЕУ композиції як ефективні сполучні для виробництва композиційних матеріалів.

Отже, метою цієї роботи є вивчення фізико-хімічних та механічних характеристик епоксиуретанових композитів, які є важливими у процесі їхнього практичного застосування.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Предметом дослідження були епоксиуретанові композиції на основі поліізоціанату марки «Lupranat M 20S IsoPMDI 92140» (суміш ізомерів дифенілметандіізоціанату та олігомерних сполук (масова частка ізоціанатних груп – 30,0 %, густина – 1,2446 г/см^3), епоксидної смоли ЕД-20 ГОСТ 10587-84 (вміст епоксидних груп 19,8 %; вміст гідроксильних груп – 1,9%; Mn = 390), водного розчину силікату натрію (силікатний модуль 2,9–3,0; відсоток вільної води – 56,0 %). Епоксиуретанова композиція містить компоненти в еквівалентному співвідношенні. Епоксиуретанові композиції готували шляхом перемішування компонентів на магнітній мішалці зі швидкістю 900 об/хв упродовж 3 хв. Готові композиції заливали у форми та отверджували за температури 20±2 °С 24 год., а потім за температури 140 °С – 1 год.

Поверхневий натяг визначали методом лежачої краплі – вимірювали крайові кути змочування епоксиуретановими композиціями тефлонових пластин із відомим поверхневим натягом, використовуючи горизонтальний мікроскоп МГ. За допомогою цифрової камери-окуляра отримували мікросвітлини 5 крапель після досягнення ними рівноважної форми, які в подальшому обробляли, застосовуючи програму для оброблення зображень «ImageJ». Значення контактних кутів змочування обчислювали, використовуючи алгоритм Drop Snake, реалізований в плагіні Drop Shape Analysis, та розраховували поверхневі натяги згідно з рівнянням [8]:

$$\sigma_р = 2\,\sigma_т/(1+\cos\Theta).$$

Для визначення густини ЕУ використовували метод гідростатичного зважування, який ґрунтується на законі Архімеда та полягає у визначенні густини твердого тіла за результатами його зважування на повітрі та

в середовищі рідини з відомою густиною [9]. Для цього використали ваги «Radwag WPS 60/18C:C/2» з вбудованою функцією автоматичного визначення густини та ізооктан як рідину з відомою густиною. Точність вимірювання на повітрі становить 0,0001 г, у середовищі ізооктану – 0,001 г.

Вплив температури на фізико-хімічні властивості отриманих епоксиуретанових композитів вивчали за допомогою методів термогравіметричного аналізу (ТГА) і диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). Втрату ваги та температуру початку розкладу визначали на приладі «Q50 (TA Instruments», США. Зразки досліджували в температурному інтервалі від 20 до 700° С зі швидкістю нагрівання 20° С/хв в атмосфері повітря. Теплофізичні характеристики визначали методом ДСК із використанням калориметра «TA Instruments Q100» в атмосфері азоту в температурному інтервалі від -50 до 200 °С зі швидкістю нагріву 20 град/хв. Зразки масою 0,01–0,015 г поміщали в алюмінієві капсули, які потім герметично закривали. Для досліджуваних зразків використано режим сканування «нагрів – охолодження». Середина ендотермічного переходу на кривій температурної залежності теплоємності (C_p) відповідала значенню T_c полімеру.

Випробування на міцність при стисканні епоксиуретанових композитів у вигляді циліндричних зразків 15 х 15 мм (діаметр і висота відповідно) оцінювали за кімнатної температури на універсальній випробувальній машині «TIRA test 2300» згідно з ASTM D695-02 зі швидкістю кромки головки 1,3 мм / хв.

Вимірювання показників міцності на згин епоксиуретанових композитів здійснювали за ДСТУ EN 310. Для випробувань використовували зразки розміром 150 мм × 20 мм × 5 мм.

Для оцінки водопоглинання згідно ASTM D570 зразки занурювали у дистильовану воду за кімнатної температури. Через певні проміжки часу визначали ступінь насичення водою до досягнення його максимального значення упродовж трьох місяців.

Фізичні властивості епоксиуретанових композитів за різних співвідношень компонентів наведено в табл. 1. Змочувальну здатність композицій оцінювали за крайовим кутом змочування рідкими композиціями ЕУ тефлонової пластини. При збільшенні кількості СН, як видно з табл. 1, спостерігали нелінійну зміну поверхневого натягу (σ_p) ЕУ композицій, що може бути наслідком хімічних реакцій СН із більш високим значенням поверхневого натягу (67,81 мДж/$м_2$) [10].

Густина неотверднених композицій (табл. 1) збільшується зі збільшенням вмісту СН, а густина композитів зменшується за рахунок порожнин, утворених при формуванні ЕУ [7].

Результати, отримані методом ДСК, показують, що в цих системах чітких температурних переходів немає, що може вказувати на досить однорідну і жорстку структуру [11]. На рис. 1 наведено термограми епоксиуретанових композитів за різного співвідношення компонентів. Як видно з рисунка, існує відмінність між першим і другим нагріванням, що пов'язано з процесами виділення зв'язаної води та доотвердненням у зазначених системах. Це підтверджується методом ТГА (рис. 2). Найбільше зв'язаної води в зразку ЕУ-3 (рис. 1 – площа під піком), що зумовлено найбільшим вмістом СН.

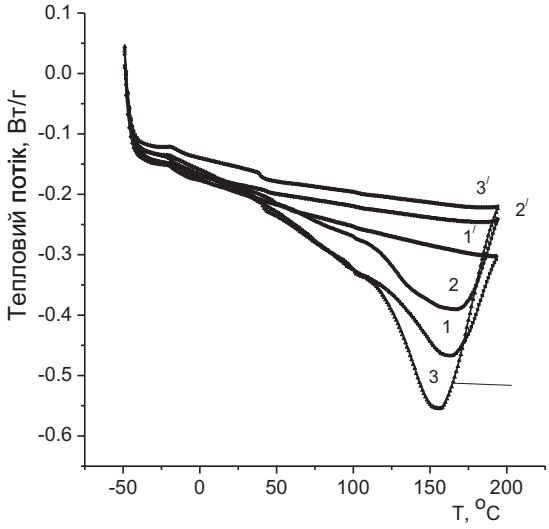


Рис. 1. ДСК криві епоксиуретанових композитів ЕУ-1, ЕУ-2, ЕУ-3: 1, 2, 3 – перше нагрівання, 1/, 2/, 3/ – друге нагрівання.

На рис. 2 наведено криві розкладання ДТГ та втрати ваги ТГ епоксиуретанів, аналіз яких показує, що термоокислювальна деструкція відбувається в три стадії. На першій стадії розкладання в інтервалі 120–200 °С спостерігаються незначні (до 3,0 %) втрати ваги, віднесені до втрати води, наявної в зразках ЕУ. Відсоток вагових втрат (1,5; 1,4; 3,04 % для зразків ЕУ-1; ЕУ-2; ЕУ-3 відповідно) збільшується з підвищенням вмісту СН (табл.1).

Також на кривих ДТГ спостерігають чітке виділення піку в інтервалі 380–410 °С, який слід віднести до розпаду ізоціануратних структур, що виникають у процесі синтезу епоксиуретанів.

Таблиця 1.

Поверхневий натяг та густина досліджуваних ЕУ композитів

Зразок	Епоксиуретанові сполучні			Густина, г/см^3		Поверхневий натяг ЕУ композицій σ_p, мДж/м^2
	Склад, мас. ч.			неотверднені	отверднені	
	ПІЦ	СН	ЕД-20			
ЕУ-1	90	10	20	1,2388	1,1583	44.25
ЕУ-2	80	20	20	1,2451	1,1539	41.5
ЕУ-3	70	30	20	1,2448	1,1528	43.49

Наявність останніх підтверджується характерними для ізоціануратних циклів смугами коливання з частотою 1712 см$^{-1}$ та одиничним піком при 1412 см$^{-1}$ у ІЧ-спектрах ЕУ [7]. На цій стадії спостерігають уповільнення розкладання епоксиуретанів (втрата ваги складає 12–14%), зумовлене, вочевидь, наявністю гетероциклічних ізоціануратних фрагментів, яким притаманна власна висока термостійкість.

На третій стадії в області температур 440–620 °С відбувається подальше окислювальне розкладання вуглецевого скелету молекули ЕУ. Причому зі збільшенням вмісту СН в епоксиуретанах максимальна швидкість T_{max} зсувається в бік зменшення температури (505, 502, 478 °С для зразків ЕУ-1, 2, 3 відповідно). Менша втрата ваги зразка ЕУ-3, порівняно зі зразками ЕУ-1, 2 (табл. 2), пов'язана зі збільшенням кількості неорганічної складової в епоксиуретані, яка зменшує теплове навантаження на органічну матрицю (67,1; 64,9; 57,8 % для зразків ЕУ-1, ЕУ-2, ЕУ-3 відповідно). Як видно з табл. 2, величина коксового залишку, яка характеризує кількість

летких продуктів згорання, збільшується залежно від кількості неорганічної компоненти в ЕУ.

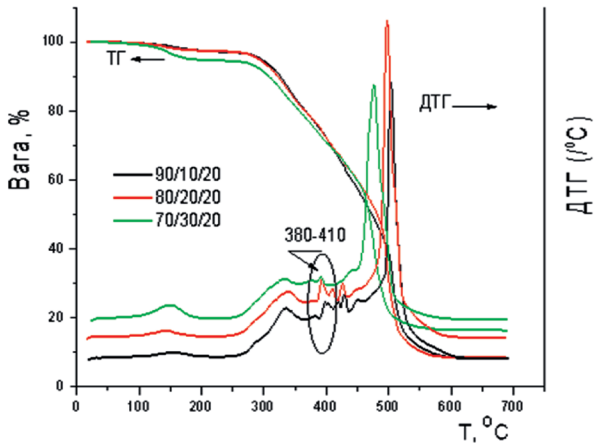


Рис. 2. Дані термогравіметричного аналізу епоксиуретанових композитів

За результатами ТГА визначено важливу експлуатаційну характеристику композитів – температуру початку деструкції, розраховану для 5% втрати маси зразка ($T_{5\%}$). Як видно (табл. 2), температура втрати 5% маси зразка зменшується з 294° С для зразка ЕУ-1 до 190° С для зразка ЕУ-3.

При збільшенні кількості СН температура початку розкладання зсувається на 20 °С в сторону нижчих температур, а максимуми швидкості розкладання складають 336, 341, 334° С для зразків ЕУ-1, ЕУ-2, ЕУ-3 відповідно.

Отже, результати проведених досліджень показують, що, змінюючи співвідношення органічної і неорганічної складових в ЕУ, можна регулювати термостійкість епоксиуретанових композитів залежно від їхнього призначення.

Таблиця 2.

Дані термогравіметричного аналізу епоксиуретанових композитів

Зразок	Стадії	Інтервал т-р, °С	Втрата ваги, %	$T_{мах}$, °С	$T_{5\%}$, °С	Коксовий залишок, %
ЕУ-1	1стадія	140–200	1,5	155	294	8,3
	2 стадія	280–450	12,6	336		
	3 стадія	480–620	67,1	505		
ЕУ-2	1стадія	120–180	1,4	147	297	8,6
	2 стадія	268–450	13,4	341		
	3 стадія	461–620	64,9	502		
ЕУ-3	1стадія	120–180	3,04	157	190	16,5
	2 стадія	260–420	14,7	334		
	3 стадія	444–610	57,8	478		

Проведено дослідження механічних властивостей (модуль пружності, міцність та відносна деформація при стисканні, міцність при згині за температури 20±2 °С) епоксиуретанових композитів залежно від варіювання вмісту органічного та неорганічного компонента при їхньому формуванні (рис. 3, 4). Зразки показали високі механічні властивості незалежно від кількості неорганічної складової. Модуль пружності, міцність та відносна деформація при стисканні перебувають у межах 1916,4–4187,6 МПа, 117,4–133,1 МПа та 24,7–30,4 % відповідно.

Зі збільшенням вмісту неорганічної складової в ЕУ значення міцності при стисканні (рис. 3 а) істотно не змінюється, проте модуль пружності, який характеризує жорсткість композиції, значно зменшується, як показано на рис. 3 б, що суперечить літературним даним.

Причина може полягати у зміні кількості СН, що впливає як на його взаємодію з ПІЦ та взаємодію між компонентами органічної складової (ПІЦ і ЕД-20), так і на швидкість реакції утворення ЕУ та повноту її завершення. Це може сприяти утворенню додаткових хімічних та фізичних зв'язків між компонентами ЕУ, що впливає на його механічні властивості.

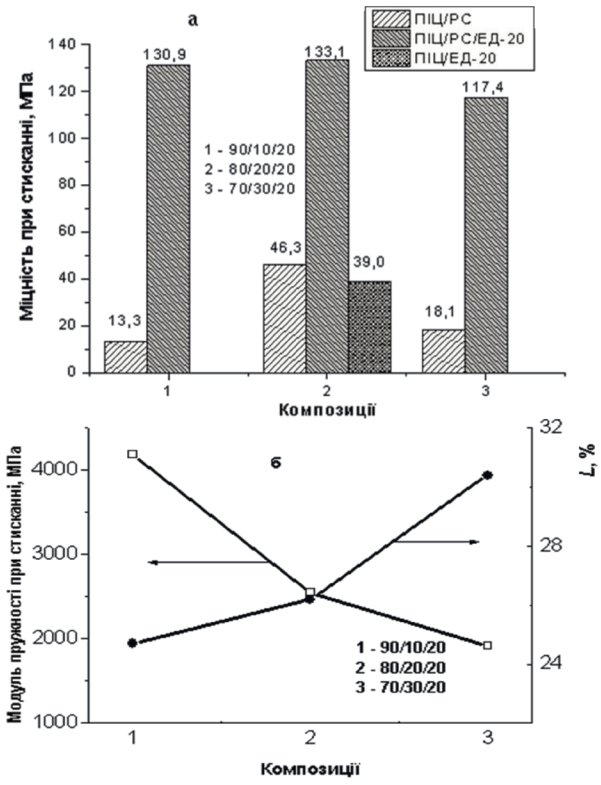


Рис. 3. Міцність при стисканні (а), модуль пружності при стисканні та відносна деформація (б) епоксиуретанів.

Для підтвердження цього проводили дослідження впливу однієї з компонент ЕУ (СН або ЕД-20) на його механічні властивості (на прикладі епоксиуретану складу ПІЦ/СН/ЕД-20=80/20/20) (рис. 3, а). Аналіз показав значне погіршення механічних властивостей модельних композитів. Проведені раніше дослідження формування епоксиуретанового композита показали [7], що ступені перетворення ізоціанатних та епоксидних груп у системі ПІЦ/СН/ЕД-20 вичерпуються значно швидше, на відміну від модельних систем ПІЦ/СН та ПІЦ/ЕД-20, що впливає на структуру композитів і, як видно з рис. 3, на їхні механічні властивості.

Дослідження епоксиуретанових композитів на міцність при згинанні (рис. 4) показали, що найвищими показниками характеризується ЕУ-2, найнижчими – ЕУ-1.

Аналіз результатів проведених досліджень з вивчення впливу кількості СН на водопоглинання ЕУ композитів показав, що вони досягають максимального ступеня насичення водою приблизно через 2 000 годин, який підвищується з підвищенням вмісту СН, що можна пояснити більш дефектною структурою ЕУ-3 порівняно з ЕУ-1, ЕУ-2. Вочевидь, ЕУ-1 характеризується більшим ступенем конверсії NCO-груп у процесі тверднення, тобто більшою завершеністю хімічних реакцій і, як результат, більшою густиною (табл. 1). Тобто зростання вмісту СН зменшує густину композитів у ряду ЕУ-1 > ЕУ-2 > ЕУ-3 = 1,1583 > 1,1539 > 1,1528 г/см^3, що, в кінцевому підсумку, призводить до підвищення здатності молекул води проникати вглиб композиту.

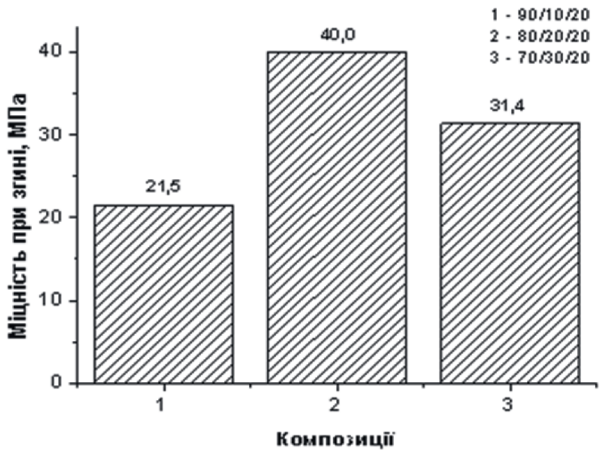


Рис. 4. Міцність при згині епоксиуретанів.

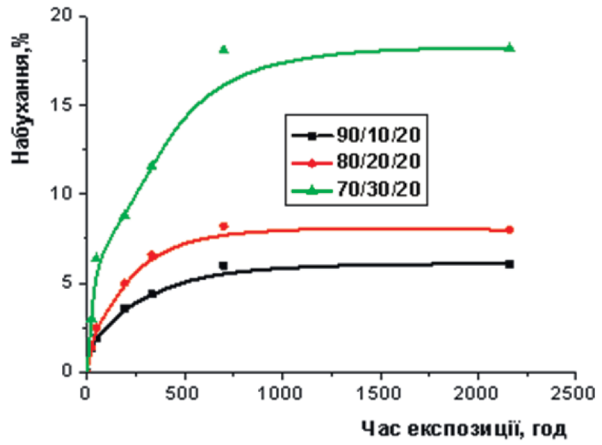


Рис. 5. Водопоглинання епоксиуретанових композитів .

ВИСНОВКИ. Таким чином, дослідження показали, що отримані епоксиуретанові композити мають однорідну і жорстку структуру, а підвищення вмісту силікату натрію в їхньому складі прискорює процес термічної деструкції, що пов'язано з особливостями структуроутворення епоксиуретанових композитів. ЕУ стабільні до 400 °С, що зумовлено наявністю в їхній структурі гетероциклічних ізоціануратних фрагментів, які більш стійкі, ніж уретанові.

При збільшенні кількості СН в ЕУ спостерігається підвищення водопоглинання, що є додатковим підтвердженням зменшення густини цих композитів.

Отже, шляхом регулювання співвідношенням органічного і неорганічного компонентів можна отримати епоксиуретанові композити з необхідними фізико-механічними показниками для практичного застосування.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Л. Н. Ященко, Н. В. Яровая, Л. А. Воронцова, О. В. Бабич, О. Н. Горбатенко, А. А. Бровко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина

e-mail: lara.yashchenko@gmail. com

Разработаны епоксиуретановые композиты (ЭУ) на основе полиизоцианата (ПИЦ), эпоксидной смолы (ЭД-20) и силиката натрия (СН). Результаты теплофизических исследований показали, что полученные ЭУ имеют однородную и жесткую структуру, а повышение содержания силиката натрия в их составе ускоряет процесс термической деструкции, однако они стабильны до 400 °С, что обусловлено наличием в их структуре гетероциклических изоцианурат ных фрагментов, которые более устойчивы, чем уретановые.

Определены механические свойства ЕУ, такие как прочность при сжатии, модуль упругости и относительная деформация при сжатии, прочность при изгибе и водопоглощение в зависимости от соотношения компонентов. Результаты проведенных исследований показывают, что, изменяя соотношение органической и неорганической составляющих в ЭУ, можно регулировать термостойкость и механические свойства эпоксиуретановых композитов в соответствии с их назначением.

Ключевые слова: эпоксиуретановые композиты, плотность, теплофизические свойства, механические характеристики, водопоглощение.

THERMOPHYSICAL AND PHYSICO-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF EPOXYURETHANE COMPOSITES

L. M. Yashchenko, N. V. Iarova, L. O. Voronzova, O.V. Babich, O. M. Gorbatenko, O. O. Brovko

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv Kharkivske shoce, 48, 02160 Kyiv;

e-mail:lara.yashchenko@gmail.com

Epoxy urethane composites (EU) have been developed based on polyisocyanate (PIC), epoxy resin (ED-20), and sodium silicate (SS). The results of the study of the influence of the ratio of the components of the EU on their thermophysical and physicomechanical characteristics are presented. The method of differential scanning calorimetry revealed that these systems do not have clear temperature transitions, which indicates a fairly homogeneous and rigid structure. Studies of thermal properties by the method of dynamic thermogravimetry have shown that as the amount of sodium silicate increases, the temperature of the onset of decomposition of the EU is shifted by 20 ° C towards lower temperatures.

At the same time, there is a slowdown in the decomposition of epoxy urethanes (weight loss is 12-14%), due to the presence of heterocyclic isocyanurate fragments, which is inherent in its own high thermal stability. The mechanical properties of the EU, such as compressive strength, modulus of elasticity, relative compression deformation, flexural strength, and water absorption, are determined depending on the ratio of components. High mechanical properties are shown regardless of the inorganic component amount. The modulus of elasticity, strength, and relative deformation in compression is in the range of 1916.4 - 4187.6 MPa, 117.4 - 133.1 MPa, and 24.7-30.4%, respectively. The highest flexural strengths are characterized by the EC composition of the PIC / SS / ED-20 = 80/20/20, and the lowest - the EC composition of the PIC / SS / ED-20 = 70/30/20. The results of the studies show that, by changing the ratio of organic and inorganic constituents in the EC, it is possible to regulate the thermal stability and physicomechanical properties of epoxy urethane composites depending on their purpose.

Key words: epoxy urethane composites, density, thermophysical properties, mechanical characteristics, water absorption.

ЛІТЕРАТУРА

1. Омельченко С. И., Кадурина Т. И. Модифицированные полиуретаны. – К.: Наук. думка, 1983.
2. Буй Д. М. Разработка композиционных материалов на основе эпоксиуретановых олигомеров с улучшенными эксплуатационными свойствами: дис. канд. техн. наук: 05.17.06. – М.: Российский химико-технолог. ун-тет им. Д. И. Менделеева, 2014.
3. Кадурина Т. И. Влияние температуры на синтез эпоксиуретанов // Укр. хим. журнал. – 1986. – 52, № 7. – С. 767–770.
4. Stroganov V. F., Stroganov I. V. Structualization and Properties of Nonisocianate Epoxyurethane Polymers // Polymer Science. Ser. C – 2007. – 49, № 3. – P. 257–263.
5. Осипчик В. С., Смотрова С. А., Томильчик А. Я. Исследование свойств модифицированных эпоксисодержащих олигомеров // Пластические массы. – 2011. – 2. – С. 4–7.
6. Готлиб Е. М., Аверьянова Ю. А. Свойства модифицированных эпоксидных клеев // Пластические массы. – 1998. – 4. – С. 35–36.
7. Ященко Л. М., Ярова Н. В., Самойленко Т. Ф., Бровко О. О. Синтез епоксиуретанового сполучного для біокомпозиційних матеріалів // Вопросы химии и химической технологии. – 2019. – 1. – С. 73–79.
8. Stalder A. F., Kulik G., Sage D., et al. Snake-Based Approach to Accurate Determination of Both Contact Points and Contact Angles/ Colloids And Surfaces A: Physic. And Eng. Aspects. – 2006. – 286, 1–3. – P. 92–103.
9. Юзова В. А., Семенова О. В., Харшалин П. А. Материалы и компоненты электронных средств. – СПб.: Проспект, 2015. – 103 с.
10. Лебедєв Є. В., Іщенко С. С., Будзінська В. Л., Денисенко В. В. Властивості екологічно безпечних пресованих матеріалів на основі органо-неорганічних зв›язуючих і біосировинних відходів // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – 6. – С. 155–159.
11. Ищенко С. С., Росовицкий В. Ф. и др. Влияние органических модификаторов на формирование органосиликатных полимерных композицій // Журнал прикладной химии. – 1998. – 11. – С. 1929–1933.
12. Nageswara A., Sudher P., Brahman V. Micro silica effects on thermal and mechanical properties of silica-epoxy composites // J. Polymer Mater. – 2010. – 27, № 1. – P. 87–95.
13. Ященко Л. Н., Тодосийчук Т. Т., Запунная К. В. и др. Термические свойства модифицированных эпоксиуретанов // Полимерный журнал. – 2007. – 29, № 4. – С. 253–258.

REFERENCES

1. Omelchenko S. I., Kadurina T. I. Modified polyurethanes. (K.: Nauk. Dumka, 1983).
2. Buoy D. M. Ph. D (Chem) (Moskov, 2014). [in Russian].
3. Kadurina T. I. The effect of temperature on the synthesis of epoxyurethanes // Ukr. chem. journ. 1986. 52(7): 767.
4. Stroganov V. F., Stroganov I. V. Structualization and Properties of Nonisocianate

Epoxyurethane Polymers // Polymer Science. Ser. C. 2007.49(3): 257.
5. Osipchik V. S., Smotrova S. A., Tomilchik A. Ya. Investigation of the properties of modified epoxy-containing oligomers // Plastics. 2011. 2: 4. [in Russian].
6. Gotlib E. M., Averyanova Yu. A. Properties of modified epoxy adhesives // Plastics. 1998. 4: 35. [in Russian].
7. Yashchenko L. M., Yarova N. V., Samoilenko T. F., Brovko O. O. Synthesis of epoxyurethane for biocomposite materials // Problems of Chemistry and Chemical Technology. – 2019. 1: 73.
8. Stalder A. F., Kulik G., Sage D., et al. Snake-Based Approach to Accurate Determination of Both Contact Points and Contact Angles/ Colloids and Surfaces A: Physic. and Eng. Aspects. 2006. 286(1–3): 92.
9. Yuzova V. A. O. V. Semenova, P. A. Kharshalin. Materials and components of electronic means.(SPb: Prospect, 2015). [in Russian].
10. Lebedev E.V., Ishchenko S. S., Budzinska V. L., Denisenko V. V. The power of environmentally friendly, unspecified materials on the basis of organo-non-organic sounding and biosynthesis // Problems of Chemistry and Chemical Technology. – 2007. 6:155.
11. Ischenko S. S., Rosovitsky V. F. et al. Influence of organic modifiers on the formation of organosilicate polymer compositions // Journal of Applied Chemistry. 1998. 11:1929. [in Russian].
12. Nageswara A., Sudher P., Brahman V. Micro silica effects on thermal and mechanical properties of silica-epoxy composites // J. Polymer Mater. 2010. 27(1): 87.
13. Yashchenko L. N., Todosiychuk T. T., Zapunnaya K. V. et al. Thermal properties of modified epoxyurethanes // Polymer Journal. 2007. 29(4): 253.

Надійшла 26.11.19