

Papers. Series: New solutions in modern technologies. Journal of NTU "KPI", № 16 (989), 201-205. **21.** *Kondepudi, D. and Prigogine, I.* (1999), *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*, John Wiley & Sons, Inc., Chichester - New York - Weinheim - Brisbane - Toronto - Singapore. **22.** *Lewis, G.N. and Randall, M.* (1923), *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill Book Co., Inc. **23.** *Eyring H., Lin S.H., Lin S.M.* (1980). *Basic Chemical Kinetics*, New York: Wiley. **24.** *Hauffe, Von K.* (1955), *Reaktionen in und an festen Stoffen. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Bd, II.* Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg. **25.** *Maltsev V.M.* (1977). *The Main Characteristics of Combustion*. Moscow: Khimiya, 320. **26.** *Troshenkin B.A., Yanko S.V., Troshenkin V.B.* (2013). *Combining the Methods of Irreversible Thermodynamics and Diffusion Kinetics in the Calculation of the Rate of Combustion of Coal*. *Modern Science: Researches, Ideas, Results, Technologies. Collection of research papers.* - Kyiv: Publishing House of Scientific Production Innovation Corporation «Triacon», No. 2(13). 242-245. **27.** *Troshenkin B.A., Troshenkin V.B.* (2011). *Nucleating During Boiling and Condensation*. *Modern Science: Researches, Ideas, Results, Technologies. Collection of research papers.* - Kyiv: Publishing House of Scientific Production Innovation Corporation «Triacon», No. 2(7). 242-245. **28.** *Benson, S.W.* (1968) *Thermochemical Kinetics. Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*. John Wiley & Sons, Inc., New York - London - Sydney. **29.** *Ageyev E.P.* (2005). *Nonequilibrium Thermodynamics in Questions and Answers*. Moscow: Moscow Center for Continuous Mathematical Education, 160. **30.** *Van Dyke, M.* (1982), *An Album of Fluid Motion*. The Parabolic Press, Stanford, California. **31.** *Kozin L.F., Volkov S. V.* (2006). *Modern Energy and Ecology: Problems and Prospects*. Kyiv: Naukova Dumka Publishers, 774. **32.** *Yastrzhembsky A.S.* (1960). *Technical Thermodynamics*. Moscow; - Leningrad: Gosenergoizdat, 496. **33.** *Sou S.* (1971). *Hydrodynamics multiphase flow*. Moscow: Mir Publishers, 538. **34.** *Delmon, B.* (1969). *Introduction a la Cinétique Hétérogène*. Editions technip, Paris. **35.** *Kasatkin A.G.* (1971). *Basic Processes and Devices of Chemical Technologies*. Moscow: Khimiya, 789.

Надійшла (received) 03.10.2014

УДК 541.127: 542.943

А. С. БУШУЄВ, канд. техн. наук, доц., Інститут хімічних технологій
Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне;
О. О. КОЛБАСЮК, аспірант, Інститут хімічних технологій
Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне;
Г. А. ГАЛСТЯН, д-р хім. наук, проф., Інститут хімічних технологій
Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З МЕТИЛФЕНІЛКАРБІНОЛОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

Досліджено реакцію озону з метилфенілкарбінолом – напівпродуктом реакції окиснення етилбензену. Показано, що при температурі 15°C озон реагує переважно по бічному ланцюгу з утворенням ацетофенону (95%) і лише ~5% метилфенілкарбінолу руйнується за ароматичним кільцем. З підвищенням температури кількість ацетофенону зменшується, переважно за рахунок його подальшого окиснення до бензойної кислоти. Вивчена макрокінетика процесу, запропонована хімічна схема перетворень, яка задовільно пояснює одержані експериментальні дані.

Ключові слова: озон, окиснення, метилфенілкарбінол, ацетофенон, бензойна кислота, оцтова кислота, константа швидкості.

© А. С. БУШУЄВ, О. О. КОЛБАСЮК, Г. А. ГАЛСТЯН, 2014

Вступ. Процеси окиснення алкілбензенів та їх оксигенвмісних похідних є галуззю хімічної промисловості, що швидко розвивається і безперервно удосконалюється. З погляду на це цілком закономірним є постійно зростаючий інтерес дослідників щодо вивчення реакцій окиснення алкілбензенів у рідкій фазі.

В наш час значна частина оксигенвмісних похідних алкілбензенів (ОПА) – ароматичні спирти, кетони та карбонові кислоти, синтезуються прямим окисненням вихідних речовин киснем повітря. Втім, інколи від використання кисню відмовляються через його низький окисно-відновний потенціал і, як наслідок, через жорсткі умови ведення окиснення та відносно низку вибірковість процесу. В цих випадках досягають мети методами хімічного синтезу або використовують дорогі та дефіцитні мінеральні окисники: перманганати, дихромати тощо. Проте з практики витікає, що більшість хімічних процесів одержання ОПА не мають майбутнього за причини багатостадійності, технологічної складності та жорстких умов переробки реагентів. Використання мінеральних окисників призводить до утворення мінералізованих стічних вод та твердих високотоксичних відходів.

Дослідженнями останніх років [1, 2] показано, що одним із варіантів рішення існуючих проблем є використання як окисника озону. Екологічна чистота озону, його високий окисно-відновний потенціал (2,07 В) сприяли поширенню наукових досліджень, спрямованих на створення нових, більш досконалих окиснювальних технологій одержання ОПА, але в першу чергу в ряду толуену та його заміщених [2]. Реакція озону з ЕБ і його заміщеними до сьогоднішнього часу майже не вивчалась, і дана робота є одним з перших кроків на шляху системного дослідження озонолітичних перетворень у цьому напрямку.

Метою роботи є дослідження кінетичних особливостей реакції окиснення метилфенілкарбінолу (МФК) – продукту озонолітичних перетворень ЕБ в оцтовій кислоті озоноповітряною сумішшю при температурі 15 – 40°C та атмосферному тиску для розуміння його ролі в загальному процесі окиснення ЕБ.

Методика експериментів окиснення МФК озоноповітряною сумішшю в середовищі оцтової кислоти. Концентрацію МФК і ацетофенону (АФ) в розчині аналізували методом газорідної хроматографії на хроматографі з полум'яно – іонізаційним детектором на колонці довжиною 1 метр з діаметром 3,5 мм заповненою носієм «Інертон Супер» з нанесеною на нього нерухомою фазою FFAP у кількості 5% від маси носія за умов: температура термостату за програмою 115 – 175 °C за 10 хв; швидкість газу-носія (азот) – 1,8; водню – 1,8; повітря 18 л/год. В якості внутрішнього стандарту використовували 4–нітрохлорбензен.

Концентрацію бензойної кислоти аналізували методом нейтралізації, а пероксидних продуктів - йодометричним методом. Для цього 1 мл реакційної маси додавали до 10 мл 5% розчину калію йодиду, отриману масу підкислювали 2,5 мл 0,1М розчином сульфатної кислоти. Отриманий розчин витримували 1,0 і 24,0 годин за кімнатної температури, після чого титрували 0,05 М розчином тіосульфату натрію. Концентрацію пероксидів розраховували за формулою:

$$[Oz] = \frac{V_T \cdot M_T}{n \cdot V_P} \quad (1)$$

де $[Oz]$ – концентрація пероксидів, моль·л⁻¹; V_T – об'єм Na₂S₂O₃, витрачений на титрування, мл; V_P – об'єм реакційної маси, мл; M_T – молярна концентрація Na₂S₂O₃, моль·л⁻¹; n – кількість переміщених електронів.

Концентрацію озону в газовій фазі на вході і виході з реактора визначали йодометричним та спектрофотометричним методами [3]. Йодометричний контроль озону використовувався в оціночних дослідах з використанням формули:

$$[O_3]_T = \frac{V_T}{2V_T} \cdot M_T \cdot 10^{-3}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; \quad (2)$$

де V_T – об'єм Na₂S₂O₃, витрачений на титрування, мл;

V_T – витрата озонізованої суміші, л·хв⁻¹;

M_T – молярна концентрація Na₂S₂O₃, моль·л⁻¹;

За спектрофотометричним методом концентрацію озону визначали за калібрувальним графіком, побудованим за формулою:

$$[O_3] = D / \xi \cdot L, \quad (3)$$

в якій $[O_3]$ – концентрація озону в газі, моль·л⁻¹;

D – оптична густина озонізованої суміші;

ξ – коефіцієнт екстинції, що дорівнює 3040 см²·моль⁻¹ при $\lambda=254$ нм [4];

L – довжина кювети, 0,10 ± 0,01 м.

Кількість поглиненого в реакції озону визначалось за озонограмами за формулою:

$$\Delta O_3 = \omega \left([O_3]_o \cdot \tau - \int_0^{\tau} [O_3]_o \delta \tau \right), \text{ моль} \quad (4)$$

з використанням параболічної формули Сімпсона для оцінки площі криволінійних фігур (враховувалась площа обмежена кривими, що характеризують зміну у часі $[O_3]_o$ та $[O_3]_k$) [5].

Стехіометричний коефіцієнт за озonom знаходили за формулою:

$$n = \frac{\Delta O_3}{\Delta ArH} \quad (5)$$

де ΔArH – витрата реагенту, що відповідає кількості поглиненого озону (ΔO_3); на практиці ΔArH зазвичай дорівнює наважці етилбензену в молях.

Визначення ефективних констант швидкості реакції озону з МФК і продуктами його окиснення проводили в термостатованому реакторі типу «каталітична качка» об'ємом 0,05 л по зміні концентрації озону в газовій фазі, на виході з реактора. Для безперервного контролю концентрації озону в озонізованій суміші газ пропускали крізь проточну кювету спектрофотометра [3], при цьому на діаграмній стрічці фіксувались оптична густина, відповідна певній концентрації озону. Поточну концентрацію озону розраховували за формулою (3).

В насичений озonom розчинник вводився певний об'єм субстрату. Змішування рідкої і газової фази відбувалось за рахунок коливання реактора зі

швидкістю 9 коливань за секунду, що дозволило вести реакцію в кінетичній області (рис. 1).

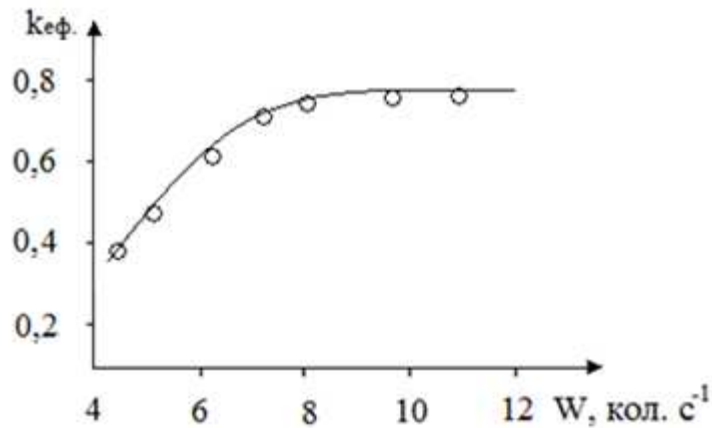


Рис. 1 – Залежність величини ефективної константи швидкості окиснення МФК озonom ($k_{\text{эф}}$) від кількості коливань «каталітичної качки» $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{O}_3]_0 = 8,5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹; $V_p = 0,02$ л; $t = 15$ °С

На рис. 2 приведена крива поглинання озону у часі (озонограма), за якою розраховувалися ефективні константи швидкості ($k_{\text{эф}}$ – враховує сумарну реакцію озону за різними напрямками).

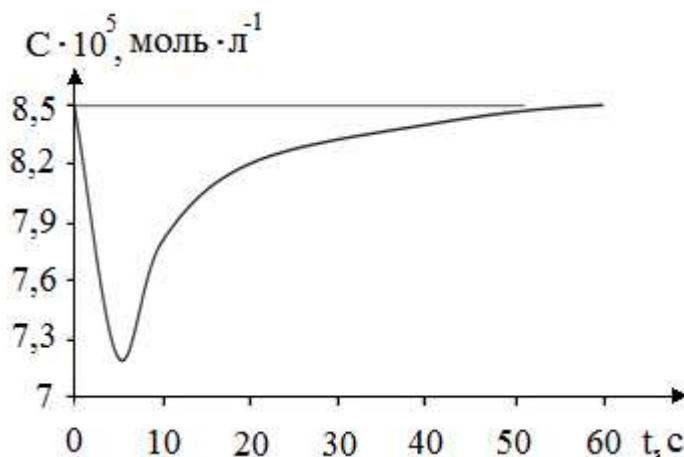


Рис. 2 – Озонограма окиснення МФК озonom в оцтовій кислоті при температурі 15 °С; C – концентрація озону, моль·л⁻¹; $[\text{O}_3]_0 = 8,5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹

$$k_{\text{эф.}} = \frac{\omega([\text{O}_3]_0 + [\text{O}_3]_к)}{\alpha[\text{O}_3]_к^n \cdot [\text{ArH}]_0^m} \quad (6)$$

де ω – питома швидкість газового потоку, с⁻¹; α – коефіцієнт Генрі; $[\text{ArH}]_0$ – початкова концентрація субстрату, моль · л⁻¹; $[\text{O}_3]_0$, $[\text{O}_3]_к$ – концентрація озону у газовій фазі до і після реактора, моль · л⁻¹; n і m – порядки реакції по реагентах.

Обговорення результатів процесу рідкофазного окиснення МФК озонopовітряною сумішшю. В роботі [6] показано, що в реакції окиснення ЕБ озонopовітряною сумішшю в оцтовій кислоті при температурі 15 °С МФК є проміжним продуктом, який далі перетворюється в АФ. Звідси витікає, що вивчення кінетики і механізму окиснення МФК озонopовітряною сумішшю в

умовах окиснення ЕБ дозволить зрозуміти його роль в загальному процесі окиснення ЕБ.

В розчині крижаної оцтової кислоти окиснення МФК озонотвільною сумішшю при температурі 15°C закінчується за 70 хвилин (рис. 3).

З рисунку видно, що за кінетичних умов реакція окиснення розвивається без індукційного періоду з початковою швидкістю, яка в п'ять раз перевищує швидкість окиснення ЕБ (відповідно $4,4 \cdot 10^{-4}$ та $8,3 \cdot 10^{-5}$ моль·(л·с)⁻¹ [6]) така швидкість окиснення є цілком зрозумілою, оскільки гідроксильна група послаблює сусідній зв'язок С – Н (в метані $Q_{C-H} = 423,2$; в метанолі – 385,5; в етані – 406,7; в етанолі – 368,7 кДж·моль⁻¹ [7], тобто С-Н – зв'язок у спирті є на 38 кДж·моль⁻¹ слабшим, ніж у відповідного вуглеводню) в наслідок чого, при окисненні озonom, розривається саме цей зв'язок, і утворюється радикал $Ar\dot{C}(OH)CH_3$:

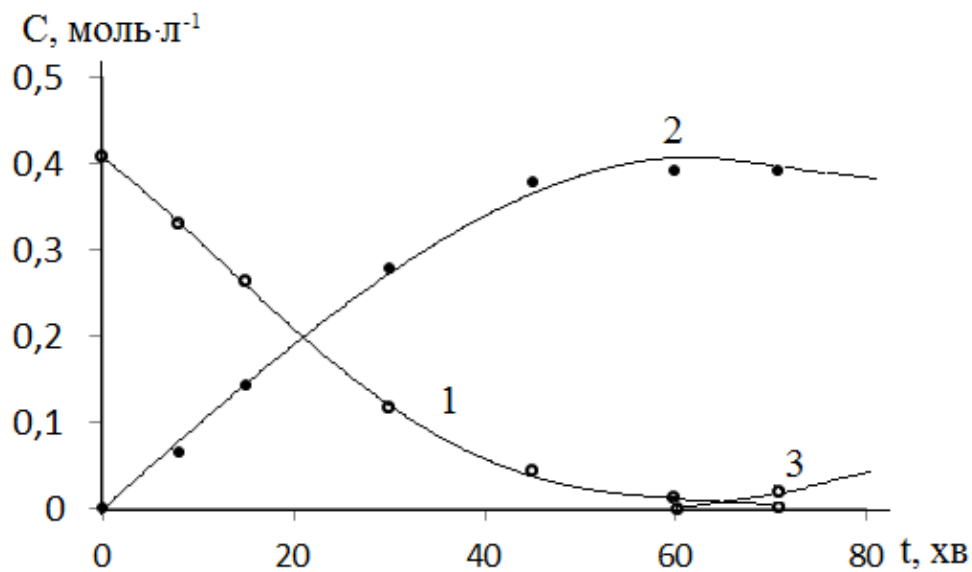
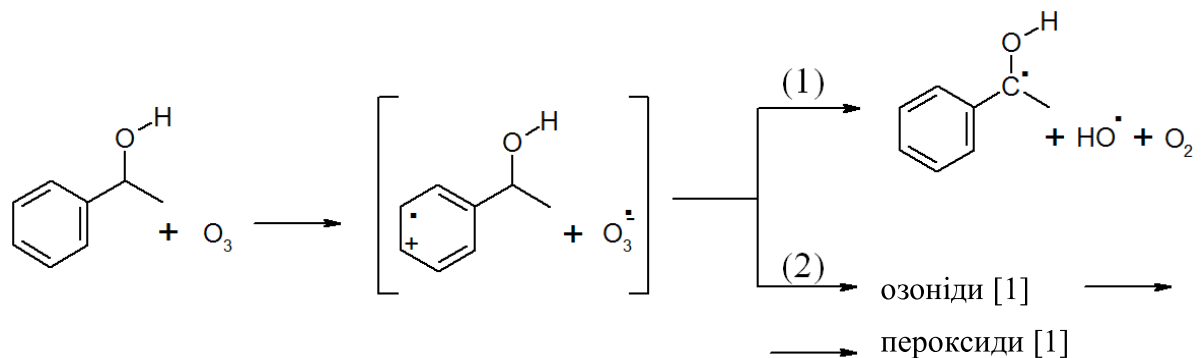


Рис. 3 – Кінетика окиснення МФК озonom в оцтовій кислоті; зміна концентрації МФК (1), АФ (2), бензойної кислоти (3). $t = 15^\circ C$; $[ArCH(OH)CH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $V_p = 0,01$ л; $\omega = 30$ л·год⁻¹



В дослідних умовах основним продуктом окиснення МФК є АФ (рис. 3, кр.2). Він утворюється з виходом 95 % і лише 5 % МФК руйнується за ароматичним кільцем (напрям 2)

АФ є досить стійкою до окиснення сполукою, його константа швидкості в реакції з озоном при температурі 15°C є майже на порядок нижчою за константу швидкості реакції ЕБ з озоном і тому він починає реагувати з озоном лише після вичерпного окиснення етилбензену; основним продуктом його перетворення є бензойна кислота (рис. 3. кр. 3).

При температурі 15°C швидкість реакції окиснення МФК має перший порядок по реагентах (рис.4)

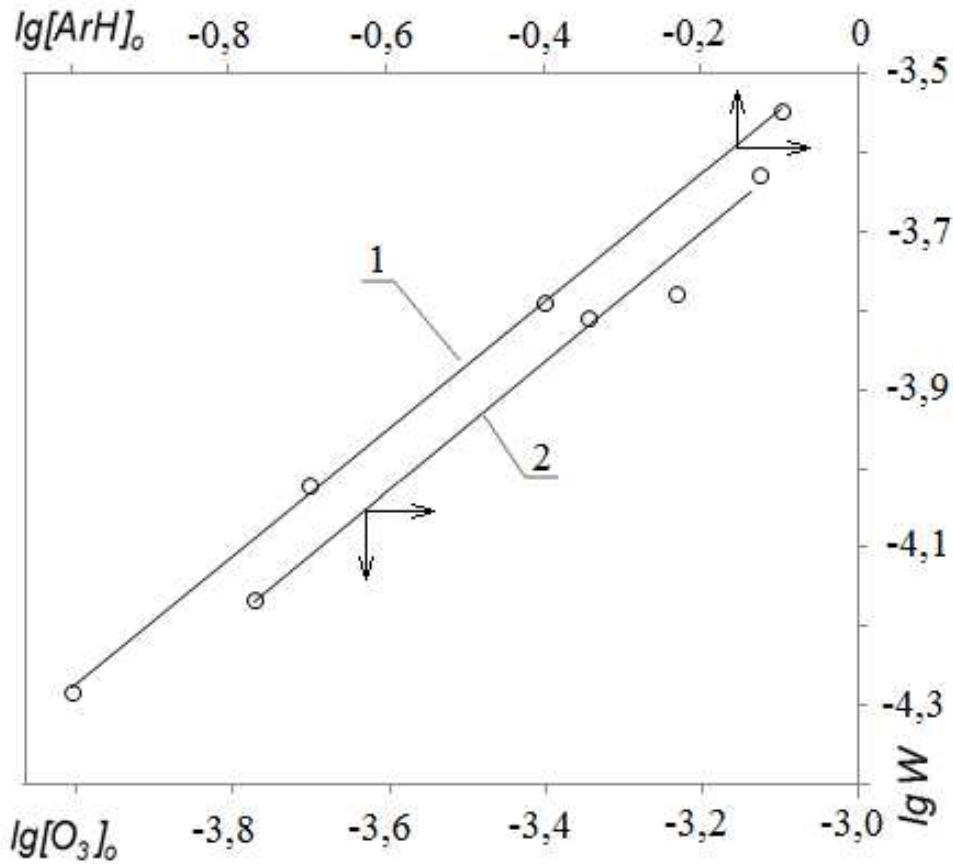


Рис. 4 – Залежність швидкості окиснення МФК від концентрації субстрату (1) і озону (2) при температурі 15 °С

Таблиця 1 Вплив концентрації озону в газовій фазі на швидкість окиснення МФК і вихід АФ в льодяній оцтовій кислоті.

$[ArCH(OH)CH_3]_0 = 0,4$ моль/л; $V_p = 0,01$ л; колонка; $\omega = 30$ л/год; $t = 15^\circ C$.

$[O_3] \cdot 10^4, \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1}$	Швидкість окиснення МФК, $10^4, \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$	Вихід АФ, %
1,5	1,0	94,0
4,0	1,3	94,5
5,2	1,7	95,0
6,5	2,3	97,0

Таблиця 2 Вплив температури на швидкість окиснення МФК та на вихід АФ в льодяній оцтовій кислоті

$[ArCH(OH)CH_3]_0 = 0,4$ моль/л; $V_p = 0,01$ л; колонка; $\omega = 30$ л/год; $t = 15$ °С.

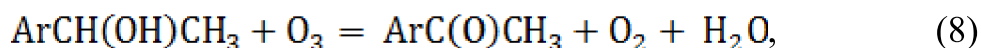
Температура, °С	Швидкість окиснення МФК, 10^4 , моль · (л · с) ⁻¹	Вихід АФ, %
15	1,7	95,0
20	2,1	94,2
30	3,2	93,2
40	4,2	91,0

$$r = k_{\text{еф}} [ArCH(OH)CH_3] \cdot [O_3], \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}, \quad (7)$$

де r – швидкість реакції, моль · (л · с)⁻¹;

$k_{\text{еф}}$ – ефективна константа швидкості, яка враховує всі напрямки окиснення, л · (моль · с)⁻¹;

звідси сумарна реакція має вигляд:



що цілком підтверджується витратами озону, які складають 1,2 моль озону на моль прореагованого МФК (рис. 5)

Спеціальними дослідженнями було показано, що в умовах дослідів МФК молекулярним киснем окиснюється дуже повільно: після 10 годин пропускання повітря крізь вихідний розчин продукти окиснення спирту не ідентифікуються. Введення в систему озону (озоноповітряна суміш) призводить до високошвидкісного окиснення МФК (рис. 3). Проте варіювання концентрацією озону в озоніповітряній суміші майже не впливає на швидкість окиснення за бічним ланцюгом, але підвищення його концентрації в газі, у разі прискорює реакцію (табл.1). Характерно, що за умов окиснення озоніповітряною сумішшю концентрація кисню в газі практично не впливає на характер протікання реакції, що свідчить про те, що він не бере участі в ініційованій реакції окиснення за боковим ланцюгом.

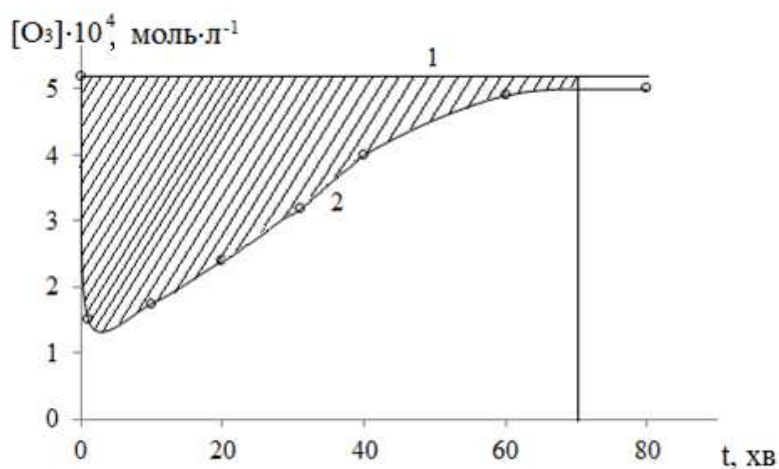
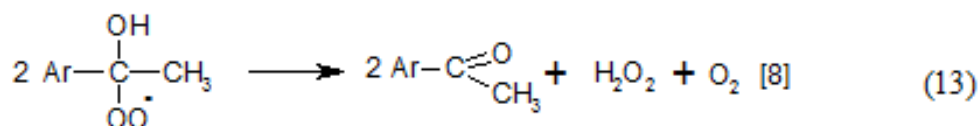
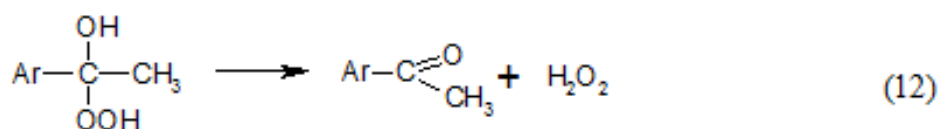
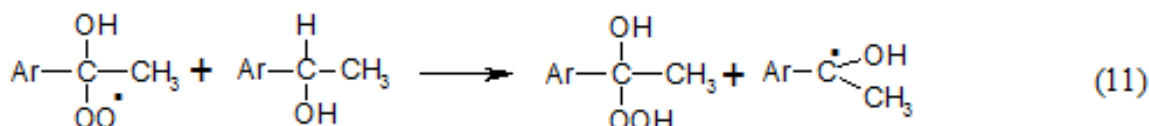
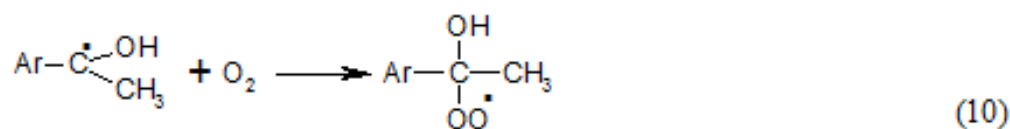
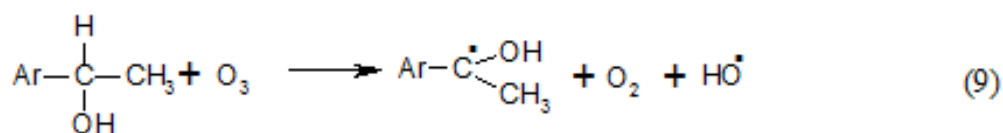


Рис. 5 – Кінетична крива витрати озону при взаємодії з МФК.

Концентрація озону на вході в колонку (1) і на виході з неї (2). $t = 15$ °С;

$[ArCH(OH)CH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4}$ моль · л⁻¹; $V_p = 0,01$ л; $\omega = 30$ л · год⁻¹

За отриманими даними була розглянута схема окиснення МФК:



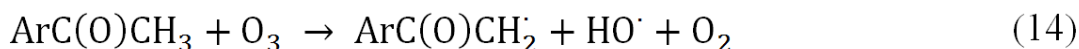
За схемою ініціатором окиснення МФК за бічним ланцюгом є молекула озону (р.9). Утворений по реакції (9) радикал за умов коли концентрація молекулярного кисню є на порядок вищою за концентрацію озону, перетворюються у пероксидний радикал (р.10), який далі рекомбінує по реакції (13) з утворенням АФ. Наближені розрахунки підтверджують такі припущення, оскільки показують, що при температурі 15 °С швидкість реакції ініціювання окиснення за бічним ланцюгом (р.9) перевищує швидкість реакції продовження ланцюгу (р.11). Так при $[\text{ArCH}(\text{OH})\text{CH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль · л⁻¹, $k_9 = 0,8$; $k_{11} = 0,2$ [8], $k_{13} = 0,25 \cdot 10^7$ л · (моль · с)⁻¹ [8] в умовах стаціонарності концентрації радикалів ($r_9 = r_{13}$)

$$\begin{aligned} [\text{ArC}(\text{OH})\text{OO}^\cdot\text{CH}_3] &= [(k_9[\text{ArCH}(\text{OH})\text{CH}_3]_0[\text{O}_3]_0)k_{13}^{-1}]^{\frac{1}{2}} = \\ &= [(0,8 \cdot 0,4 \cdot 5,2 \cdot 10^{-4})(0,25 \cdot 10^7)^{-1}]^{\frac{1}{2}} \cong 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \\ &\text{а } r_{11} \cong 0,2 \cdot 7 \cdot 10^{-5} \cdot 0,4 = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1} \\ r_9 &\cong 0,8 \cdot 5,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,4 = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}, \text{ тобто} \\ v &= r_{11} : r_9 = 5,6 \cdot 10^{-6} : 1,7 \cdot 10^{-4} = 0,03 \end{aligned}$$

Загальна схема процесу майже не змінюється з підвищенням температури до 40°С. Втім температура значною мірою впливає на швидкість окиснення спирту і меншою мірою – на селективність окиснення за бічним ланцюгом. Так підвищення температури з 15 до 40°С прискорює швидкість реакції вдвічі, при цьому селективність окиснення за АФ знижується з 95 до 91 % (табл. 2). Подібний вплив температури не суперечить запропонованій схемі процесу (р. 9,10,13), а зниження селективності за АФ є результатом подальшого окиснення кетону до бензойної кислоти (рис. 3, кр. 3). Бензойна кислота в умовах дослідів є

досить стабільною речовиною ($k_{\text{еф}}(\text{ArCOOH} + \text{O}_3) = 10^{-3} \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$), і тому є кінцевим продуктом в циклі вивчених перетворень.

Окиснення АФ в умовах дослідів проходить як не ланцюгова радикальна реакція. Це впливає з перших порядків по реагентах, та з того, що пероксидні радикали, які можуть утворюватися, за реакціями:



набагато швидше реагують один з одним (р. 17) ніж з АФ через більш високу швидкість ініціювання. При $k_{14} = 0,04 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$; $[\text{АФ}]_0 = 0,4$; $[\text{O}_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $r_{14} = 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$.

Для обчислення r_{16} та r_{17} відсутні дані по k_{16} та k_{17} , але відомо що k_{17} для багатьох кетонів є дуже близьким [9], що дає можливість прийняти, для розрахунків з достатньою імовірністю $k_{17} \approx 10^{-6} \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$.

За літературними даними k_{15} для багатьох кетонів при температурі $\approx 40^\circ\text{C}$ коливається в межах одиниці [9].

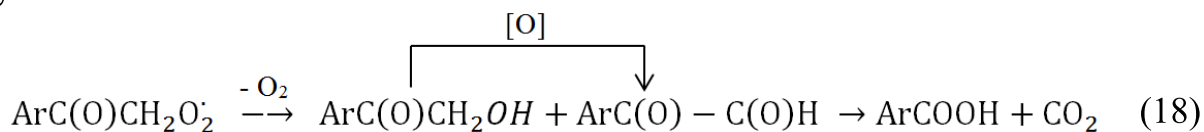
За методом стаціонарності концентрацій Беденштейна – Семенова [10].

$$\text{ArC(O)CH}_2\text{O}_2 = (r_{14}/k_{17})^{0,5} = ((0,8 \cdot 10^{-5})/10^{-6})^{0,5} = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1};$$

$$\text{Тоді } r_{15} = 1 \cdot 2,8 \cdot 10^{-6} \cdot 0,4 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1},$$

$$\text{тобто } r_{16} : r_{11} = 2,8 \cdot 10^{-6} : 8 \cdot 10^{-6} = 0,35$$

Рекомбінація пероксидних радикалів АФ, як і для багатьох кетонів [9], може відбуватися за схемою:



з утворенням бензойної кислоти.

Висновки. Досліджено реакцію озону з МФК. Показано, що при 15°C озон реагує переважно по бічному ланцюгу з утворенням АФ, вихід котрого сягає 97 %. Підвищення температури до 40°C зменшує вихід АФ до 91% в наслідок його подальшого окиснення до БК. Встановлені ефективні константи швидкості взаємодії озону з МФК та продуктами його подальшого перетворення. Запропонована хімічна схема перетворень, котра пояснює отримані експериментальні дані.

Список літератури: 1. Галстян, Г. А. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе [Текст] / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, С. Д. Разумовский – Луганск: ВУНУ, 2004. - 272 с. 2.

Галстян, Г.А. Катализ реакции рідкофазного окиснення ароматичних сполук озонном. *Монографія* [Текст] / Галстян Г.А., Тюпало М.Ф., Галстян А.Г.. – Луганськ: вид-во СНУ ім. в. Даля, 2007. – 415 с. 3. Разумовський, С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями [Текст] / С. Д. Разумовський, Г. Е. Заиков – М.: Наука, 1974. – 322 с. 4. Калверт, Дж. Фотохимия [Текст] / Дж. Калверт, Дж. Питсс – М.: Мир, 1968. – 672с. 5. Барышников, С.В. Вычислительная математика в химии и химической технологии [Текст] / С.В. Барышников, Р.Б. Медведев, Ю.Я. Фиалков. – Киев.: Вища школа, 1986. – 387с. 6. Галстян, А. Г. Окиснення этилбензену озонном в оцтовій кислоті [Текст] / А. Г. Галстян, О. О. Колбасюк, Г. А. Галстян, А. С. Бушуев // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 66, №6/6. – С. 8 – 11. 7. Веденеев, В. И. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник. [Текст] / В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, и др. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. - 215 с. 8. Эмануэль, Н. М. Окисление этилбензола (модельная реакция) [Текст] / Н. М. Эмануэль, Д. Гал – М.: Наука. 1984. - 376 с. 9. Денисов, Е. Т. Механизм жидкофазного окисления кислород-содержащих соединений [Текст] / Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков – Минск: Наука и техника, 1975. – 334 с. 10. Эмануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе [Текст] / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус – М.: Наука, 1965. – 365с.

Bibliography (transliterated): 1. Galstyan, G. A., Tyupalo, N. F., Razumovskiy, S. D. (2004). Ozon i ego reakcii s aromatcheskimi soedineniyami v zhidkoy faze. Lugansk, VUNU, 272. 2. Galstyan, S. G., Tyupalo, N. F., Galstyan, A. G. (2007). Kataliz reakcii ridkofaznogo okisnennya aromatchnyh spoluk ozonom. Monographiya. Lugansk, SNU im. V. Dalya, 415. 3. Razumovs'kiy, S. D., Zaikov, G. E. (1974). Ozon i ego reakcii s organicheskimi soedineniyami. M., Nauka, 322. 4. Kalvert, Dzh. Pitss, Dzh. (1968). Fotohimiya. M., Mir, 672. 5. Barishnikov, S. V., Medvedev, R. B., Fialkov, Yu. A. (1987). Vichislitel'naya matematika v himii i himicheskoy tehnologii. Kiev, Vishha shkola, 387. 6. Galstyan, A. G., Kolbasiuk, O. O., Galstyan, G. A., Bushuev, A. S. (2013). Okisnennya etilbenzenu ozonom v octoviy kisloti Shidno-Evropeys'kiy zhurnal peredovih tehnologiy. Vol. 66, №6/6, 8 – 11. 7. Vedeneev, V. I., Gurvich, L. V., Kondrat'ev, V. N., i dr. (1962). Energiya razryva himicheskikh svyazey. Potencialy ionizacii i srodstvo k elektronu. Spravochnik. M., AN SSSR, 215. 8. Emanuyel', N. M., Gal, D. (1984). Okislenie etilbenzola (model'naya reakciya). M., Nauka, 376. 9. Denisov, E. T., Micevich, N. I., Agabekov, V. E. (1975). Mehanizm zhidkofaznogo okisleniya kislorodsoderzhashhih soedineniy. Minsk, Nauka i tehnika, 334. 10. Emanuyel', N. M., Denisov, E. T., Mayzus, Z. K. (1965). Cepnye reakcii okisleniya uglevodorodov v zhidkoy faze. M., Nauka, 365.

Надійшла (received) 10.10.2014

УДК 577.3

Л. А. ПИХ, ст. преп., Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства им. П. Василенка;

Н. Н. ТИМЧЕНКО, канд. биол. наук, доц., Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства им. П. Василенка;

В. Е. НОВИКОВА, ст. преп., Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства им. П. Василенка

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОТРОПНЫХ ПЕРЕСТРОЕК ГЕМОГЛОБИНА

Проведены исследования спектроскопических характеристик гемоглобина в интервале температур +5-+38°C. Рассмотрены температурные диапазоны, при которых происходит изменение конформации белка и содержания различных форм гемоглобина. При повышении

© Л. А. ПИХ, Н. Н. ТИМЧЕНКО, В. Е. НОВИКОВА 2014