

вході у циклофільтр ЦкФ-01 – 2,3 г/м³, на виході з циклофільтру ЦкФ-01 – 0,077 г/м³, при цьому коефіцієнт вловлювання склав 96,6%.

Досягти більш високих показників ефективності очистки в циклофільтрі можна при використанні більш щільної тканини з поверхневою щільністю більше 450 г/м³.

Список літератури: 1. Петров, Б.А. Обеспыливание технологических газов цементного производства [Текст] / Б.А. Петров, П.В. Сидяков - Л.: Стройиздат, 1965. – 89 с. 2. Коузов, П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов [Текст] / П.А. Коузов - Л.: Химия, 1987. - 264 с. 3. ГОСТ 17.2.4.06-90. Охрана природы. Атмосфера. Методы определения давления и температуры газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения [Текст] – Введ. 1991-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 14 с.

Поступила в редколлегию 25.11.2010

УДК 0.83.72:541.64:541.427

Е.В. ПОЛУНКИН, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, г. Киев
В.В. ЕФИМЕНКО, канд. техн. наук, доцент, НАУ, г. Киев
Т.Н. КАМЕНЕВА, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, г. Киев
А.В. ЕФИМЕНКО, аспирант, НАУ, г. Киев
К.А. КИРПАЧ, магистр, НАУ, г. Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСА ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ С П-ТРЕТ-БУТИЛКАЛИКСАРЕНОМ

Рассмотрена возможность использования нанокластера фуллерена с п-трет-бутилкаликс[8]ареном как антиоксидантом органических веществ. Исследованы антиокислительные свойства данного комплекса в растворе бензилового спирта.
Ключевые слова: фуллерен, присадка, антиокислительные свойства.

Розглянуто можливість використання нанокластеру фуллерену з п-трет-бутилкалікс[8]ареном як антиоксиданту органічних речовин. Досліджено антиокиснювальні властивості даного комплексу у розчині бензилового спирту.
Ключові слова: фуллерен, присадка, антиокисні властивості.

The use of fullerene nanocluster with p-tret-butylpotassiuml[8]arene as of an antioxidant of organic substances was studied. Antioxidizing properties of the given complex in solution of benzilic alcohol were explored.
Keywords: fullerene, additive, antioxidantizing properties.

Введение

Фуллерен был открыт в 1985 году [1], но исследование его химических свойств началось после выделения его в макроскопических количествах. Хотя ковалентная химия фуллерена начала быстро развиваться, супрамолекулярная химия не была изучена в тех же масштабах. Ранние усилия в

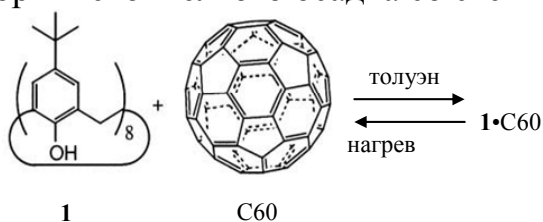
супрамолекулярной химии фуллеренов были направлены на молекулярное комплексообразование чистой углеродной сферы в твердом состоянии и в растворе, тогда как построение новых супрамолекулярных архитектур с исследованием природы их образования и стабильности были развиты позже, поскольку, для этого нужно было прежде всего хорошо изучить ковалентную химию фуллеренов.

Обнаружено, что различные макроциклические молекулы "хозяева", такие как каликсарены или аналоги каликсаренов (циклодекстрины, циклотривератрилены и азакраун эфиры) формируют комплексы включения вместе с фуллеренами. Такие комплексы, полученные с различными каликсаренами нашли применение для очистки фуллеренов с углеродной сажи. Кроме того, такие системы «хозяин-гость» были использованы для включения фуллеренов в хорошо упорядоченных системах, таких как Лэнгмюровские пленки или самоорганизующиеся монослои. В свете их уникальных электронных свойств, производные фуллерена также подходят как строительные блоки для восстановления молекулярных устройств отображения фотоиндуцированной энергии и процесса переноса электронов [2].

Анализ исследований

Каликс[*n*]арены – это полифенольные молекулы с гидрофильными полостями, склонны к комплексообразованию с фуллеренами. Так как фуллерены имеют глобулярную структуру с внешней π -электронной поверхностью, а каликсарены имеют полостную структуру с внутренней π -электронной поверхностью, то сочетание их комплексообразования типа «гость-хозяин», например через π - π взаимодействие, есть очевидно возможным [3]. Толчком к активному исследованию образования соединений включения фуллерена с каликсаренами было открытие, что водорастворимая производная каликс[8]арена может извлекать фуллерен C₆₀ из органической в водную фазу. В 1994 году было открыто, что

p-третбутилкаликс[8]арен (1) реагирует с C₆₀ в толуэне с образованием коричнево-желтого осадка со стехиометрией 1:1 (1/C₆₀) (Рис. 1).



Поскольку этот комплекс плохо растворим во многих органических растворителях, то это есть очень простым и эффективным методом для очистки C₆₀.

Рис. 1. Схематическое изображение реакции *p*-третбутилкаликс[8]арена (1) с C₆₀

Несмотря на некоторые противоречивые результаты, много внимания было уделено исследованию структурной и супрамолекулярной

природы комплекса (1)·C₆₀. Анализ ИК и УФ спектров, а также ЯМР не только указывает на супрамолекулярное взаимодействие между (1) и C₆₀, но также и на конформационные изменения в самом каликсарене.

То, что *p*-каликс[8]арен и *o*-метилкаликс[8]арен не образуют комплекс с C₆₀ как осадок из толуэна, указывает на важность *p*-трет-бутильных групп для

СН-π взаимодействий с С60 и важность ОН групп в сдерживании каликсарена в жесткой структуре через внутренне-молекулярные водородные связи.

Наноструктура «мяч и корзина» (Рис. 2), в которой С60 связан верхним (трет-бутильным) краем каликсарена была сначала предложена и согласовывалась с результатами изучения Ленгмюровских пленок.

Позже, на основе совместных спектроскопических исследований и изучения рентгеновской дифракции была предложена мицеллоподобная структура (рис. 3) с трехмерным агрегатом фуллеренов окруженных тремя молекулами хозяина, каждая из которых представлена в виде конформации двойного конуса.

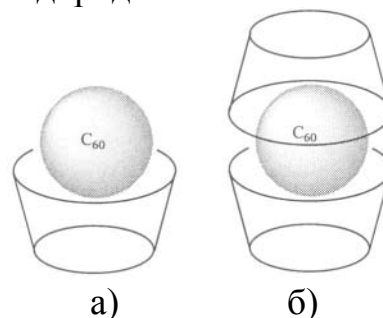


Рис.2. Схематическое представление структуры комплекса фуллерен-каликсарен: а) «мяч и корзина» б) «капсулообразная»

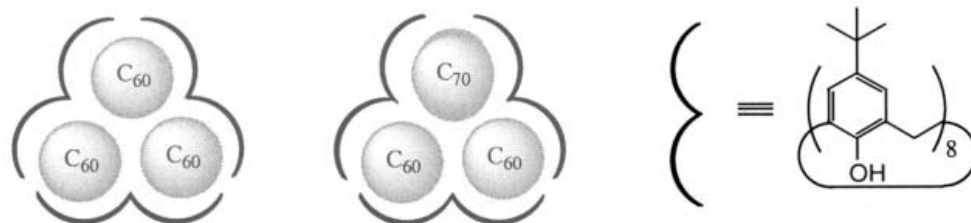


Рис.3. Схематическое представление мицеллоподобных структур $(1)_3 \cdot (C60)_3$ и $(1)_3 \cdot C70 \cdot (C60)_2$

После интенсивной проверки каликсаренов на образование комплексов с фуллереном пришли к выводам, что первым необходимым условием для включения С60 является то, что ОН группы на нижнем ободке незамещенные, поэтому они могут принимать конформацию конуса. Вторым необходимым условием является подходящий размер кольца для взаимодействия, что наблюдалось для немодифицированных каликс[5]аренов, каликс[6]аренов и гомооксокаликс[3]аренов, но не для каликс[4]аренов. Эти результаты дают возможность сделать вывод, что движущей силой для включения С60 является π-π взаимодействие или сольватационный эффект. Для полного использования этого эффекта каликсарены должны быть организованы в конформацию конуса через внутримолекулярные водородные связи между ОН группами.

Были исследованы антиокислительные свойства каликсаренов [3]. В частности, отмечена стабилизирующая роль каликсаренов в фотоокислении полиолефинов, эффективное влияние п-трет-бутилкаликс[4]арена на окислительный радиолит полипропилена. Изучались основные кинетические особенности радиолита пропилен в присутствии каликсаренов, а также стабилизирующий эффект п-трет-бутилкаликс[n]арена (n = 4,6) на термическое разложение полипропилена. Исследован вклад п-трет-бутилкаликс[n]аренов (n = 4,6,8) в термическую стабильность различных сортов полиэтилена низкой плотности. Каликсарены в этих исследованиях не уступают, а даже превосходят такой классический антиоксидант, как «ионол» или 4-метил-2,6-ди-трет-бутил-фенол. Это, вероятно, потому что каликсарены формируют относительно

стабильные радикалы, которые препятствуют распространению радикальных цепных реакций.

Известно, что молекула нанокластера C₆₀ в химических превращениях выступает как электронно-дефицитный суперполиолефин. Поэтому фуллерены C₆₀, C₇₀, C₈₂ способны ингибировать радикально-цепное окисление органических (первичных и вторичных спиртов, алкилбензолов, стирола, простых липидов и т.д.) и технических продуктов на их основе (смазочных материалов, растительных масел, биотоплив) в реакциях окисления [4].

Предпосылкой для исследования антиокислительных свойств комплекса включения C₆₀-каликсарены является то, что каликсарены и фуллерены могут выступать в роли антиоксидантов радикально-цепного окисления органических веществ.

Постановка задачи – исследовать возможность использования комплекса фуллерен-каликсарен как антиоксиданта углеводородных растворов.

Цель работы – исследование антиокислительных свойств комплекса фуллерен-каликсарен.

Экспериментальная часть

В работе использованы образцы фуллерена, которые имели степень чистоты более 99,6% (масс.) и обеспечивали воспроизведение кинетических результатов окисления исследуемых органических соединений.

Образец п-трет-бутилкаликс[8]арена очищали перекристаллизацией с хлороформа. Хлороформ и толуол очищали от возможных примесей органических веществ и воды высушиванием и перегонкой при атмосферном давлении. Антиокислительные свойства комплекса фуллерена исследовали методом инициированного окисления при 50 °С. Органические субстраты марки "ч" (бензиловый спирт) и растворитель хлоробензол марки "хч" очищали от возможных ингибиторных примесей путем однократного пропускания их через колонку с активированным оксидом алюминия и углем с последующей дистилляцией в атмосфере аргона. Как инициатор цепей окисления использовали 2,2-азо-бис-изобутиронитрил марки "ч", который был очищен перекристаллизацией с этанола.

Синтез комплекса включения фуллерена C₆₀ и п-трет-бутилкаликс[8]арена проводился по известной методике [4] путем осаждения из толуола с последующим высушиванием под вакуумом при 50 °С. Данный супрамолекулярный комплекс представляет собой порошок желто-коричневого цвета. Состав C₆₀ • п-трет-бутилкаликс[8]арен со стехиометрическим соотношением 1:1 подтверждается данными элементного анализа С – 88,20 %, Н – 5,73 % (рассчитано: С – 88,10 %, Н – 5,56 %).

Антиокислительные свойства комплекса проверялись путем окисления бензилового спирта в растворе хлорбензола при температуре 50 °С. Инициатором окисления выступал 2,2-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН).

Определенных исследований по растворимости и стабильности C₆₀ • п-третбутилкаликс[8]арена в бензиловом спирте или хлорбензоле нет, но растворимость комплекса в бензиловом спирте и хлорбензоле невысока,

поэтому часть его, представляющая собой непрозрачную жидкость желтого цвета, находится во взвешенном состоянии в растворе.

На рис.4 приведен график зависимости поглощения кислорода от времени окисления. Из графика видно, что с увеличением концентрации комплекса уменьшается количество кислорода, который поглощается бензиловым спиртом, т.е. снижается скорость окисления бензинового спирта. Результаты исследований представлены на графике (рис. 5).

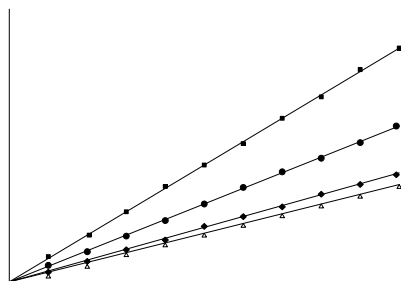


Рис. 4. Кинетика поглощения кислорода бензиловым спиртом (4,82 моль/л в хлорбензоле) при 50 °С при различных концентрациях исследуемого комплекса:

1 – при $C = 0$ моль/л; 2 – при $C = 1,29 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 – при $C = 1,98 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 – при $C = 2,98 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

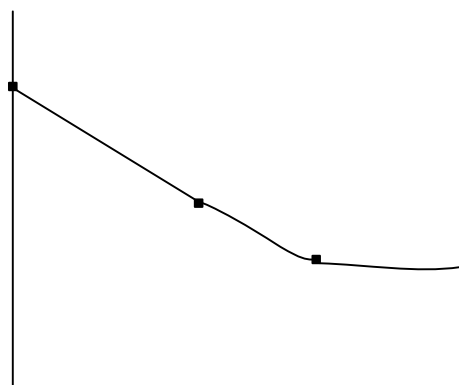


Рис.5. Зависимость скорости окисления W бензинового спирта от начальной концентрации комплекса фуллерен-каликсарен.

Следует также отметить изменение цвета комплекса в процессе окисления. Так, в ходе окисления цвет раствора изменяется с желтого на фиолетовый, который далее уменьшает свою интенсивность окраски. Причем, с увеличением концентрации комплекса изменение цвета в процессе окисления проявляется в меньшей степени.

Такие изменения в окраске, вероятно, можно объяснить распадом комплекса в ходе исследования, поскольку появление фиолетового цвета свидетельствует о свободном растворенном фуллерене в хлорбензоле.

Выводы

Комплекс C_{60} - p -третбутилкаликс[8]арен проявляет антиокислительные свойства в растворе бензинового спирта. Скорость окисления обратно пропорциональна содержанию комплекса в бензиловом спирте.

В ходе исследования антиокислительных свойств комплекса установлено, что он может разрушаться с высвобождением растворимого фуллерена. Эффективное использование этого комплекса может быть только при высокой его стабильности и растворимости в различных растворах. Однако эти параметры до настоящего времени недостаточно исследованы.

Список литературы: 1. Фуллерены: учеб. пособие / Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский и др. – М.: Экзамен, 2005. – 688 с. 2. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы // В. В. Гончарук, Г. М. Камалов, Г. А. Ковтун и

др. – К.: Наукова думка. – 2002. – 542 с. 3. Ковтун Г. О. Кластери, нанокластери та нанозолі у каталізі диспропорціонування вільних радикалів: механізми, аспекти хімотології // Вісник НАУ. – 2009. – № 1. – С. 187 – 188. 4. Ковтун Г. А., Плужников В. А. Химия ингибиторов окисления органических соединений. – К.: Наукова думка, 1995. – 76 с.

Поступила в редколлегию 24.11.2010

УДК 661.21

З.О. ЗНАК, докт. техн. наук, профессор, Національний університет «Львівська політехніка»

В.Т. ЯВОРСЬКИЙ, докт. техн. наук, профессор, Національний університет «Львівська політехніка»

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ ВНАСЛІДОК ПРЯМОГО ОХОЛОДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ПЛАЗМОЛІЗУ СІРКОВОДНЮ ВОДНИМ СЕРЕДОВИЩЕМ

Наведено області застосування полімерної сірки. Проаналізовано експериментальні дані з її утворення в конденсаторі змішування під час охолодження продуктів плазмолізу сірководню. Сформульовані висновки підтверджено даними інструментальних методів аналізу.

Ключові слова: полімерна сірка, сірководень, плазмоліз.

Приведены области применения полимерной серы. Проанализированы экспериментальные данные по ее образованию в конденсаторе смешивания при охлаждении продуктов плазмолиза сероводорода.

Ключевые слова: полимерная сера; сероводород, плазмолиз.

The fields of application of polymeric sulphur are given. Experimental data on its formation in the capacitor of mixing during cooling of the products of the plasmolysis of hydrogen sulphide are analyzed. The keywords: polymeric sulphur; hydrogen sulphide, plasmolysis.

1. Вступ

Завдяки своїм унікальним властивостям полімерна сірка все ширше використовується не тільки у традиційній галузі застосування – шинній промисловості, але й будівельній сфері, технологіях захисту від іонізуючого випромінювання та очищення стічних вод від іонів важких металів. Широке застосування полімерної сірки сприяє прогресу у відповідних галузях-споживачах цього продукту. Саме тому ринкова вартість полімерної сірки на світовому ринку неухильно зростає, відтак актуальним є розроблення ефективного методу одержання полімерної сірки, зокрема, на основі комплексного перероблення відходів.

2. Постановка проблеми

Серед традиційних методів одержання полімерної сірки одним з найефективніших, який забезпечує найбільший вихід продукту, є одержання полімеру з парів сірки [1], зокрема, за температур (понад 2150 К), коли сірка перебуває в атомарному стані. У цьому випадку високий (понад 90 %) вихід полімеру забезпечується найбільшим, порівняно з іншими методами одержання полімерної сірки, значенням ексергії. Однак головною перепоною для