

**Висновки.** Встановлено, що кавітаційна обробка зернових замісів збільшує їх однорідність, інтенсифікує процес бродіння сусла, що збільшує вихід спирту. На основі результатів експериментальних досліджень та теоретичних узагальнень запропоновано використання у спиртовому виробництві ультразвукової кавітації для одержання однорідних високодисперсних помелів.

1. Маринченко В.О., Домарецький В.А., Швець В.М., Циганков П.С. *Технологія спирту* / Під ред. В.О. Маринченка – В.: Поділля, 2003. – 496 с. 2. *Технологія спирта* / Под ред. В.Л. Яровенко. – М.: Колос, 1996. – 464 с. 3. *Процеси і апарати харчових виробництв: Підручник* / За ред. проф. І.Ф. Манежика. – К.: НУХТ, 2003. – С. 363.

УДК 541.64

Т.В. Скорохода<sup>3</sup>, М.Б. Рабик<sup>3</sup>, Є.Б. Івановський<sup>2</sup>, Н.Є. Мітіна<sup>1</sup>,  
О.І. Гевусь<sup>1</sup>, О.С. Заїченко<sup>1</sup>

Національний університет “Львівська політехніка”,  
<sup>1</sup>кафедра органічної хімії

<sup>2</sup>кафедра технології переробки пластмас

<sup>3</sup>кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології

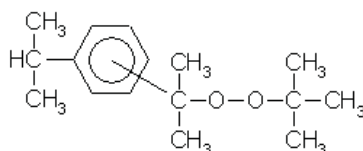
## ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ 1-ІЗОПРОПІЛ-3(АБО 4)-[1-(ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИ)-1-МЕТИЛ-ЕТИЛ]БЕНЗЕНУ У РІДКІЙ ФАЗІ

© Скорохода Т.В., Рабик М.Б., Івановський Є.Б., Мітіна Н.Є., Гевусь О.І., Заїченко О.С., 2010

Визначено кінетичні та термодинамічні параметри термічного розкладу дитретинного  $\alpha$ -аралкіл-пероксиду монопероксину у толуолі. Показано відсутність у досліджуваній системі індукованого розкладу пероксидної групи.

Kinetic and thermodynamic parameters of thermal decomposition of ditertic  $\alpha$ -aralkylperoxide Monoperoxine in toluene were determined. Deficiency of induced decomposition of peroxide group in investigated system was indicated.

**Постановка проблеми.** Раніше [1] було показано можливість отримання олігомерів з кінцевим пероксидовмісним фрагментом радикальною полімеризацією у присутності пероксидовмісного агента передачі ланцюга 1-ізопропіл-3(або 4)-[1-(трет-бутилперокси)-1-метил-етил]бензену (монопероксину, МП) внаслідок послідовних реакцій відриву рухливого атома водню з МП та рекомбінації утворюваного при цьому радикала з радикалом, що росте.



Наявність в молекулі МП двох реакційних центрів, які в умовах синтезу функціонального олігопероксиду можуть брати участь у радикальних реакціях, а саме – пероксидної групи та рухливого атома Гідрогену за третинного Карбону, – зумовлює необхідність кількісної оцінки розкладу пероксидної групи у структурі вихідного МП з метою контрольованого отримання цільового продукту з максимальним вмістом пероксидних груп. Враховуючи це, необхідно було визначити кінетичні та термодинамічні параметри процесу термічного розкладу МП.

**Мета роботи** – дослідити термічний розклад пероксидної групи монопероксину аналізом продуктів розкладу методом газорідинної хроматографії.

**Аналіз попередніх досліджень і публікацій.** Технологія синтезу і властивості монопероксину були детально досліджені співробітниками кафедри органічної хімії М.А. Диким та О.І. Гевусем [2]. Однак досі не вивчалися кінетичні та термодинамічні характеристики процесу термічного розкладу цього пероксиду в органічному розчиннику у широкому температурному діапазоні. У [3] наведено результати диференційно-термічного та термогравіметричного методів аналізу розкладу монопероксину, які показують, що енергія активації розкладу пероксидної групи дорівнює 169 кДж/моль.

**Аналіз дослідження.** Дослідження здійснювали в діапазоні концентрацій МП 0,184–0,552 моль/л. Аналізували вміст продуктів розкладу монопероксину – ацетону і *трет*-бутанолу, за ними визначали кількість пероксидних груп, що розклалися. Як бачимо із кінетичних кривих та їхніх напівлогарифмічних анаморфоз (рис. 1), усі експериментальні точки в межах похибки досліду лягають на одну пряму.

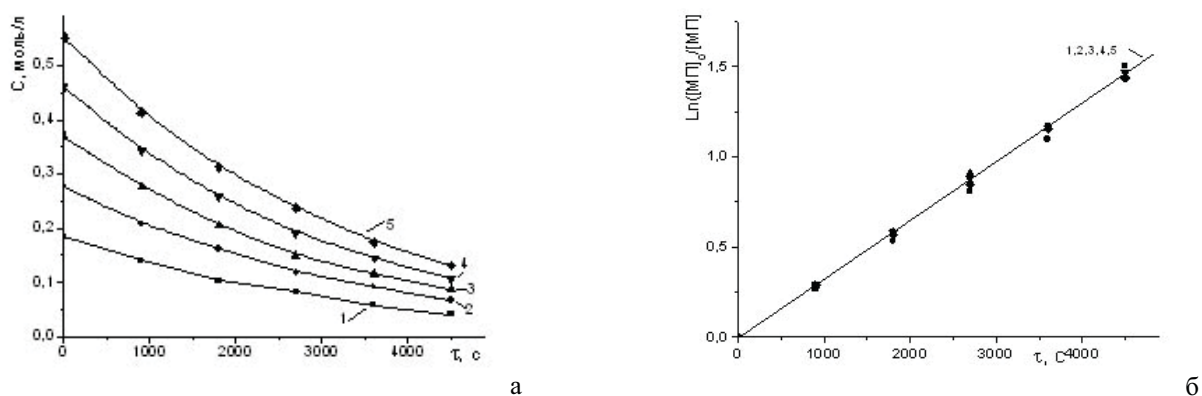


Рис. 1. Кінетичні криві (а) та їхні напівлогарифмічні анаморфози (б) розкладу МП у толуолі.  $T=433\text{ K}$ , початкова концентрація МП (моль/л): 1 – 0,184; 2 – 0,276; 3 – 0,368; 4 – 0,46; 5 – 0,552

Цей факт свідчить про те, що константа швидкості реакції не залежить від початкової концентрації пероксиду, тобто про відсутність у цій системі індукованого розкладу пероксидної групи. Крім того, лінійна форма напівлогарифмічної анаморфози показує, що процес можна описати кінетичним рівнянням (1) першого порядку:

$$\ln \frac{[MP]_0}{[MP]} = K \cdot \tau \quad (1)$$

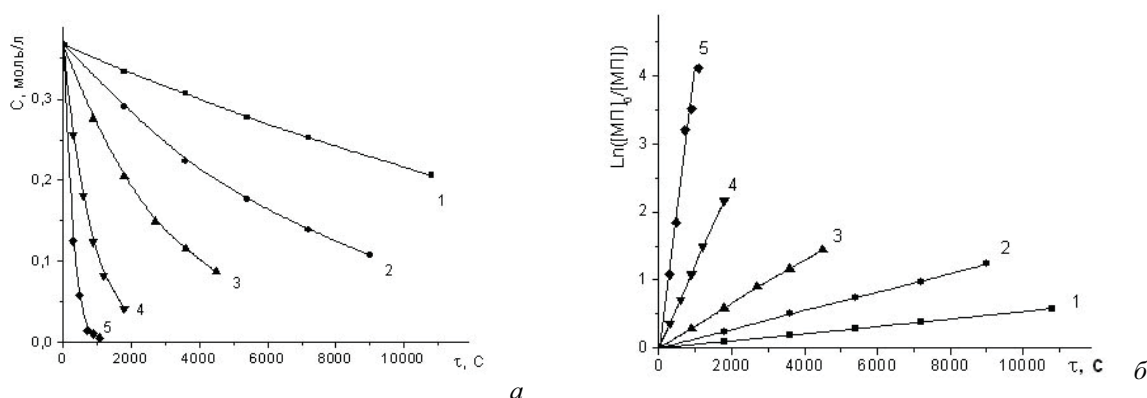


Рис. 2. Кінетичні криві (а) та їхні напівлогарифмічні анаморфози (б) розкладу МП у толуолі. Початкова концентрація МП 0,368 моль/л, температура, К: 1 – 413; 2 – 423; 3 – 433; 4 – 443; 5 – 453

За інших досліджуваних температур кут нахилу напівлогарифмічних анаморфоз змінюється, однак їхній лінійний характер зберігається (рис. 2, б). Це дало змогу використати напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих для розрахунку констант швидкостей реакції.

Оскільки в реакційній системі відсутній індукований розклад пероксиду, то експериментально визначені величини є константами швидкості термічної дисоціації пероксидного зв'язку МП. Враховуючи константи, розраховані за різних початкових концентрацій, з врахуванням мас, що визначалися стандартним відхиленням від середнього, обчислювали значення констант швидкості, які наведено в табл. 1, як і періоди напіврозпаду пероксидного зв'язку за різних температур.

Таблиця 1

**Константи швидкості термічної дисоціації (k) та періоди напіврозпаду ( $\tau_{1/2}$ ) пероксидного зв'язку МП**

Температура, К	k, с <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}$ , с
333	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^9$
343	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^8$
413	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^4$
423	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,02 \cdot 10^3$
433	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^3$
443	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^2$
453	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^2$

Експериментально визначені константи розкладу МП порівнювали з аналогічними величинами для інших дитретинних пероксидів. У [4] наведено константи швидкості розкладу 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну у бензолі за температур 413, 423 та 433 К, які становлять відповідно  $0,69 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,37 \cdot 10^{-4}$  та  $4,2 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, що, як бачимо з табл. 1, близько до значень констант розкладу для МП. На основі цього можна зробити висновок, що спряжена ізопропілбензенова система не має відчутного впливу на швидкість термічної дисоціації пероксидного зв'язку. Але найважливішим є те, що в умовах синтезу пероксидовмісних олігомерів за участю МП як функціонального передавача ланцюга константа швидкості термічної дисоціації пероксидної групи в його молекулі є малою, а період напіврозпаду пероксидного зв'язку – великим. У той самий час, як відомо [5, 6], значення константи швидкості реакції відриву атома Гідрогену для сполук аналогічної будови є надзвичайно високим, і у випадку полімеризації метилметакрилату дорівнює 0,1 л/(моль·с), а вінілацетату – 15,2 л/(моль·с).

Використовуючи отримані значення констант швидкостей за різних температур, за рівнянням Арреніуса був визначений передекспоненційний множник та енергія активації досліджуваного процесу [7], а на її основі розраховані деякі інші характеристики процесу дисоціації пероксидного зв'язку МП, які подано у табл. 2.

Таблиця 2

**Характеристики реакції термічної дисоціації пероксидного зв'язку МП (толуол, 433 К)**

$E_a$ , кДж/моль	$\ln A$	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль
167±7,0	38,7±2,5	163,6±8,5	15,6±2	156,8±9,0

Як бачимо з цієї таблиці, ентропія активації у процесі змінюється незначно, що свідчить про слабку зміну конфігурації активованого комплексу порівняно з вихідною молекулою пероксиду. Позитивне значення  $\Delta S^\ddagger$  зумовлене збільшенням кількості ступенів вільності внаслідок утворення в процесі розкладу з однієї молекули МП двох частинок, кожна з яких має власний обертовий і поступальний рух.

**Висновок.** Встановлено, що процес термічної дисоціації –О:О– зв'язку МП у досліджуваних умовах підпорядковується кінетичному рівнянню першого порядку, причому наявність в його молекулі ароматичного ядра не впливає істотно на кінетичні характеристики цієї реакції порівняно з відомими ди-*трет*-алкілпероксидами. Відсутність індукованого розкладу пероксидної групи МП, а також низьке значення константи її гомолітичної дисоціації порівняно із значенням константи швидкості передачі ланцюга за участю рухливого атома Гідрогену в умовах синтезу олігопероксидів зумовлює перебіг реакції утворення олігомерів за відсутності неефективної витрати пероксидовмісних фрагментів та максимальне їхнє входження як кінцевих фрагментів у структуру функціонального олігомеру.

1. Скорохода Т.В. Синтез та властивості нових телехелатних олігопероксидів – ініціаторів радикальної полімеризації / Т.В. Скорохода, В.Р. Лобаз, О.С. Заїченко // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2008. – № 609. – С. 352–355. 2. Гевусь О. И. Синтез и свойства функциональных аралкильных пероксидов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / О.И.Гевусь – Львов, 1987. – 162 с. 3. Кінаш Н.І. Дослідження термічної стійкості функціональних дитретинних аралкільних пероксидів / Н.І. Кінаш, В.В. Кочубей, З.Я. Надашкевич // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2007. – № 590. – С. 83–87. 4. Васильев В. П. Гомолитический распад алкеналкильного пероксидного мономера и его полимеров: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03, 02.00.04 / В.П. Васильев. – Львов, 1990. – 156 с. 5. Palit S. R. Studies in Chain Transfer: III. Determination of Chain Transfer Coefficients from Catalyzed Polymerization Data / S. R. Palit, U. S. Nandi, N. G. Saha // Journal of Polymer Science. – 1954. – Vol. 14, Iss. 75. – P. 295–304. 6. Palit S. R. Studies in Chain Transfer: IV. Catalyzed Polymerization of Vinyl Acetate / S. R. Palit, S. Kumar // Proc. R. Soc. Lond. – 1954. – Vol. 226. – P. 82–95. 7. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высш. шк., 1969. – 432 с.

УДК 663.12/14

В.Г. Червецова, О.І. Вічко, І.Я. Матківська, І.В. Ткачева, М.О. Платонов, В.П. Новіков  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології

## ЗАСТОСУВАННЯ ПРИРОДНОГО СИМБІОЗУ „ТИБЕТСЬКИЙ ГРИБОК” ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА КИСЛОМОЛОЧНОГО НАПОЮ

© Червецова В.Г., Вічко О.І., Матківська І.Я., Ткачева І.В., Платонов М.О., Новіков В.П. 2010

**Вивчено окремі фізіолого-біохімічні, культуральні та технологічні характеристики мікробіоти „тибетський грибок” як потенційного промислового продуценту кисломолочного напою.**

**Ключові слова:** тибетський грибок, кисломолочний напій, технологічні характеристики.

**The separate physiology-biochemical, cultural and technological characteristic of the microbiota „tibet fungus” as potential industrial producer of soul-milk drink are studied.**

**Keywords:** tibet fungus, soul-milk drink, technological characteristic.

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** У наш час організм людини піддається дії цілого комплексу несприятливих чинників, що впливають на нормальне функціонування основних систем життєдіяльності. Це, з одного боку, вплив екологічної обстановки, що погіршується, збільшення кількості стресових ситуацій, а з іншого, – масове безконтрольне застосування хімпрепаратів. У зв'язку з цим виникли питання про способи підтримки та відновлення мікроекологічного гомеостазу макроорганізму.