Ya Kao, Tzu-Ting Huang, Chia-Jung Lin. Microalgae biomass production and on-site bioremediation of carbon dioxide, nitrogen oxide and sulfur dioxide from flue gas using Chlorell sp. cultures/ Bioresource Technology, 2011. – № 102. – pp. 9135 – 9142. 4. Голуб Н.Б., Воєвода Д.В. Використання водоростей для одержання енергоносіїв (утилізація CO_2) / Інтегровані технології та енергозбереження // Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків: НТУУ "ХПІ", 2012. – №4. – С. 18 – 21. 5. Douskova I., Doucha J., Livansky K. Simultaneous flue gas bioremediation and reduction of microalgae biomass production costs / Application Microbiology and Biotechnology, 2009. - № 82. – pp. 179 – 185. 6. Becker E.W. Microalgae: biotechnology and microbiology/ E.W.Becker. – Cambridge University Press, 1994. – 301 p. – ISBN 0521350204. 7. Утипис В.В. Макро- и микроэлементы в оптимизации минерального питания микроводорослей. – Рига: Зинанте, 1983. – 240 с. 8. Великая Е.И. Лабораторный практикум по курсу общей технологии бродильных производств (общие методы контроля). – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. – 312 с. 9. Перспективи використання мікроводоростей у біотехнологіх / О.К. Золотарьова, Є.І. Шнюкова та ін.; під. ред. О.К. Золотарьової. – К.:Альтапрес, 2008. – 234 с. ISBN 966-542-389-4. 10. Голуб Н.Б., Бунча В.Ю. Вплив іонів лужних металів на приріст біомаси та накопичення ліпідів (метаболізм) у Chlorella vulgaris / Наукові вісті НТУУ "КПІ", 2012. – №3. – С. 12–17.

УДК.547.673

Д.М. Галярник, О.П. Сабадах, Є.Р. Лучкевич, Т.М. Тарас, Л.Д. Болібрух, І.І. Губицька*
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
*Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології

ВПЛИВ АНІОНІВ ТА СЕРЕДОВИЩА НА РЕАКЦІЮ АЗОСПОЛУЧЕННЯ 9,10-АНТРАХІНОН-ДІАЗОНІЙ КАТІОНА

© Галярник Д.М., Сабадах О.П., Лучкевич Є.Р., Тарас Т.М., Болібрух Л.Д., Губицька І.І., 2013

Проаналізовано вплив аніонів та середовища на реакцію N-азосполучення 9,10-антрахінон-діазоній катіона з ароматичними і аліфатичними амінами. Структуру одержаних сполук підтверджено даними ЯМР H^1-спектроскопії.

Ключові слова: аміноантрахінон, тріазен, діазотування.

The influence of anions and the media on the reaction of N-Azo Coupling of the 9,10-anthraquinone-diazonium cation with aromatic and aliphatic amines was analyzed. The structure of received compounds is confirmed by 1H NMR spectroscopic data.

Key words: aminoanthraguinone, triazen, diazotization.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Реакція діазотування амінів відкрито достатньо давно (Гріссу 1859 р.), її механізм досліджувала велика кількість науковців, проте вона залишається однією із складних реакцій органічної хімії. Діазосполуки, що утворюються під час цієї реакції, нестійкі, їх практично не можливо виділити, вони миттєво вступають у реакції або розкладаються. Проте, ці сполуки так люблять хіміки-синтетики, оскільки вони дають можливість використовувати різні синтетичні підходи. Що стосується типової методики діазотування, то теж спостерігаються проблеми. З одного боку, вона проста – це обробка аміну, що розчинений в водяній мінеральній кислоті нітритом лужного металу за низької температури, з іншого, застосування цієї методики вимагає індивідуального підходу, що

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

залежить від природи аміну, який ми намагаємося діазотувати. Саме властивості аміну, його основність, його здатність окислюватися і вимагають займатися пошуком досконаліших методів діазотування з врахуванням особливостей аміну і тих синтетичних методів, в яких надалі будуть використовуватися діазосполуки.

Мета роботи Метою дослідження є проаналізувати вплив аніонів у 9,10-антрахінондіазоній катіона на синтез триазенів, що містять ароматичні та аліфатичні аміни, які є потенційними фармакофорними групами.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій. З часів відкриття Гріссом реакції діазотування ароматичних амінів описані численні методи проведення реакції N-азосполученняарилдіазоній катіона з різноманітними амінами. Триазени, або діазоаміносполуки, як їх назвав Грісс, утворюються під час реакції діазотування ароматичних амінів в умовах недостатньої кількості мінеральної кислоти.Під час діазотування утворення триазенів є небажаним явищем, оскільки заважає перебігу реакції і впливає на вихід діазокатіона. Аміни, що мають малу активність у реакціях азосполучення, легко дають діазоаміносполуки, що залежить від кислотно-основної рівноваги під час реакції. Діазоаміносполуки у кислих водних розчинах здатні розкладатися на вихідний амін і діазосполуки. Таку властивість діазоаміносполук почали широко використовувати у техніці [1]. Триазени знайшли широке використання у текстильній промисловості для фарбування тканин. Суміш триазенів з азоскладовими випускається у продаж під назвою рапідогени. Хімізм процесу полягає у розкладі триазену під дією кислоти на діазосполуку і розчинний у воді амін. Діазосполука взаємодіє з азоскладовою, що присутній у суміші, утворюючи стійкий азобарвник, а амін відмивається водою. Властивість триазенів розкладатися широко використовується у реакціях полімеризації, як джерело вільних радикалів і слугує ініціатором цих процесів, а також здатні впливати на вулканізацію каучуку. На їх основі синтезовано численні комплекси з Ni, Ag, Cuта іншими металами, де —N=N—NH— виступає в якості хелатної групи. Із-за своєї здатності виступати в якості комплексоутворювача деякі триазени були рекомендовані Міжнародною комісією з нових аналітичних реакцій і реактивів для застосування в аналітичній хімії [2]. Серед триазенів відомі сполуки, що мають мутагенну, карциномогенну іншу протипухлинну активність, а 5-(N,N-диметилтриазено)імідазол-4-карбоксіамід (DTIC) використовується у клінічний практиці для лікування меланоми [3]. Використовували триазени, що містять антрахіноновий фрагмент, Л.М. Горностаєв із співробітниками [4] та В.А. Левданський із співробітниками [5] в якості напівпродуктів для синтезу гетероциклічних сполук.

Експериментальна частина. З метою одержання триазенів, що містять антрахіноновий фрагмент, був досліджений вплив аніонів різної природи на реакцію N-азосполучення 1-(9,10-діоксо-9,10-дигідро-1-антраценіл)діазоній катіона з аліфатичними, ароматичними і гетероциклічними амінами.

1-Аміно-9,10-антрахінон може вступати у реакцію діазотування як ароматичний амін. Реакція діазотовування описана в різних джерелах [6, 7]. Аміногрупа в аміноантрахінонах має низьку основність із-за спряження електронної пари нітрогену з ароматичним ядром і електроноакцепторним впливом карбонільної групи.Тому для діазотування таких сполук були використані жорсткіші умови, а саме до розчину нітрозилсульфатної кислоти в концентрованій сульфатній кислоті додавали під час інтенсивного перемішування протягом двох годин α-аміноантрахінон за температури 60 ^{o}C. Першою стадією процесу є реакція нітрозування ароматичного аміну. В якості нітрозуючого агента нами була обрана нітрозилсульфатна кислота, яка утворюється під час обробки натрій нітриту концентрованою сульфатною кислотою [1,7].

$$2H_2SO_4 + NaNO_2 = O{=}N{-}O{-}SO_3H + NaHSO_4 + H_2O$$

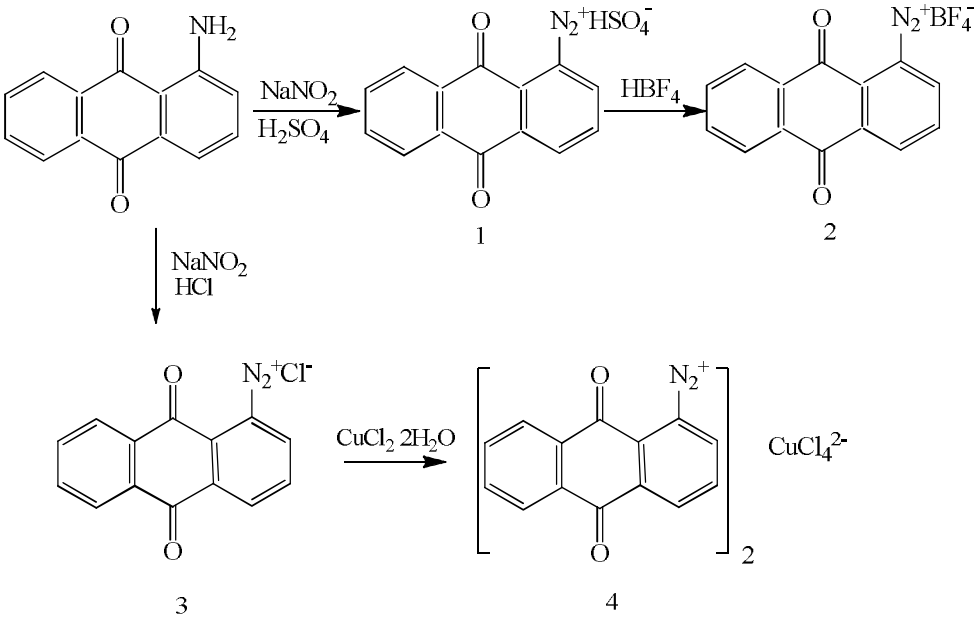
Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Нітрозилсульфатна кислота легко виділяє нітрозоній катіон NO^+, який є найбільш активною електрофільною частинкою в реакції діазотування.

Були опрацьовані інші методи діазотування [8, 9], наприклад, діазотування в середовищі концентрованої хлоридної кислоти водним розчином натрій нітриту за 0 – 5 °С і підвищеної температури, переосадження α-аміноантрахінону в льодяній оцтовій або сульфатній кислоті з подальшим обробленням розчином натрій нітритом за кімнатної температури. Проте наведені методики давали низькі виходи і не зовсім чисті продукти.

Сульфат антрахінонілдіазонію виділяють виливанням реакційної маси у лід і подальшою фільтрацією.

Схема 1



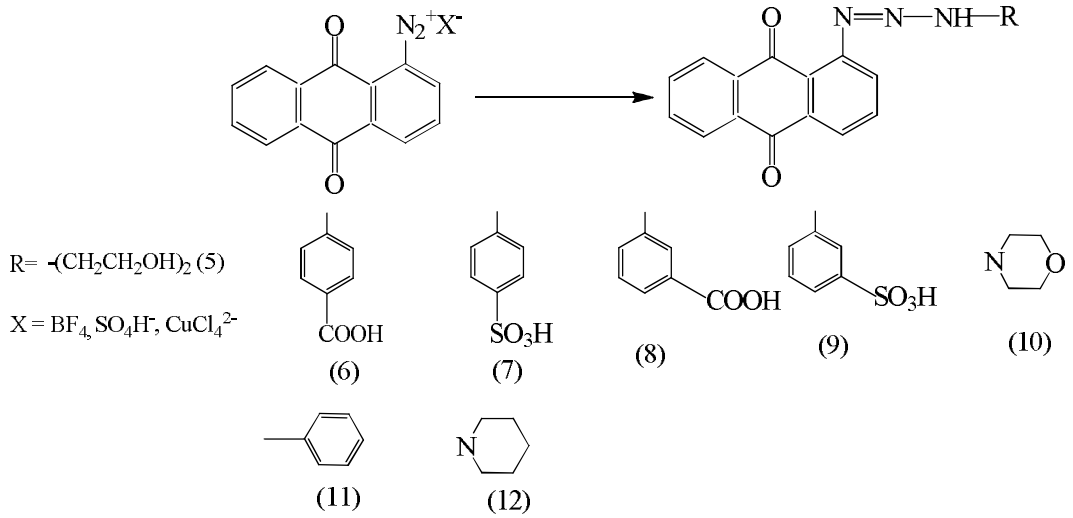
З сульфату антрахінонілдіазонію (1), який як відомо не стійкий і зазнає розкладу, отримували координаційно насичений борфторидантрахінонілдіазонію (2), який підвищує стабільність йонної системи і його можна навіть очистити перекристалізацією з води.

Реакцію N-азосполучення ми проводили за різними методиками – синтез проводили у слабкокислому водному середовищі [9], у слабколужному водному середовищі [10] та використовуючи розчинник диметилформамід (ДМФА) у присутності K_2CO_3[4] (схема 2).

Наведені методики давали різні результати навіть з одними і тими ж амінами. У разі проведення реакції у слабко кислому водному середовищі доцільно використовувати свіжо-синтезований сульфат антрахінонілдіазонію, який хоча і погано, але розчинний у воді. До водного розчину аміну під час перемішування додавали водний розчин сульфату антрахінонілдіазонію і реакційну масу витримували одну годину. Борфто-ридантрахінонілдіазонію практично не розчинявся у воді, тому його використання не давало позитивних результатів. Проведення реакції у слабкокислому середовищі давало суміш продуктів, основним з яких був 1-гідрокси-9,10-антрахінон. У слабколужному середовищі, з використанням ацетатного буферу позитивні результати були тільки для реакції з *п*-аміно (6) – і *м*-амінобензойною (8) кислотою. З сульфаніловою (7) та метаніловою (9) кислотою хроматографічно спостерігалося утворення суміші продуктів, де окрім бажаного триазену був присутній 1-гідрокси-9,10-антрахінон та продукти невизначеного складу. У випадку з такими основами, як морфолін (10) або піперидин (12) результатом реакції було утворення винятково 1-гідрокси-9,10-антрахінону.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Схема 2



З метою підвищення виходу ми намагалися використати тетрахлоркупрат в якості аніону, який одержували за методикою [8] (див. схема 1). Проте ця реакція не дала бажаного результату і вимагає подальшого дослідження.

Використання такого розчинника як ДМФА дозволяє перетворити всі реагенти у розчин і прискорити перебіг реакції. Реакцію проводили доливанням розчину борфторидуантрахінонілдіазонію у ДМФА до розчину аміну у ДМФА з додаванням калій карбонату у каталітичних кількостях. Реакція відбувалася у всіх наведених випадках, проте майже всюди окрім бажаного триазену хроматографічно спостерігалася наявність вихідного α-аміноантрахінону і 1-гідрокси-9,10-антрахінону та деяких продуктів невідомого складу, від яких надзвичайно важко очистити. Зовсім інші результати спостерігалися у випадку використання сульфату 9,10-антрахінонілдіазонію. У випадку з аніліном (11), морфоліном (10), діетаноламіном (5) утворювалися чисті продукти з кількісним виходом.

Будова одержаних сполук була доведена методами ЯМР H^1-спектроскопії, розчинник ДМСО – d^6. Перебіг всіх реакцій та індивідуальність одержаних сполук контролювали методом ТШХ на пластинках Silufol (елюент – толуол). Аналіз ЯМР H^1 спектрів свідчить про утворення описаних сполук. У спектрі сполуки (6 – 9, 11) є хімічні зсуви в ділянці 7.15 – 7.66 м (5H, C_6H_5), що відповідають бензеновому фрагменту та 8.10 – 8.25 м ($2H^{5,8}$), 7.91 – 8.00 м ($2H^{6,7}$), які характерні для 1-заміщеного антрахінону-9,10. Також у спектрі присутній зсув 13.47 с (1H, NH). Аналіз спектра ЯМР H^1 сполуки (5) ілюструє зсуви в аналогічних до попереднього спектра ділянках, що свідчить про антрахінонових фрагмент, а в ділянках 3.77 – 3.94 т (2H, NCH_2), 3.20 т (2H, OCH_2) і 4.84 уш. с. (1H, $CH_2O\underline{H}$), що відповідає фрагменту діетаноламіну, який є у складі молекули. Аналіз спектра ЯМР H^1 сполуки (10) ілюструє зсуви в аналогічних до попереднього спектра ділянках, а в ділянках 3.842 (2H, NCH_2)і 3.832 (2H, OCH_2) спостерігаються сигнали, що відповідають фрагменту морфоліну.

Висновки. Проаналізований вплив аніону в антрахінонілдіазоній катіоні на синтез та вихід триазенів антрахінонового ряду. Одержано нові діазоаміносполуки похідні 9,10-антрахінону, будова яких підтверджена даними ЯМР H^1-спектроскопії.

1. Порай-Кошиц Б.А. Азокрасители. – Л.: Химия, 1972. – 160 с.2Починок В.Я. Триазены. – К.: Изд-во Киевск. ун-та, 1968 – 225 с. 3. R.H.Smith, A.F.Mehl, A.Hicks 1,3-Dimethyl-3-acyltriazenes: Synthesis and Chemistry of a Novel Class of Biological Methylating Agents – J.Org.Chem. – 1986 – V.51 – pp. 3751 – 3757.4. Горнстаев Л.М., Арнольд Е.В., Булгакова Н.А., Лаврикова Т.Е., Митрохин Р.В., Подввзний О.В., Сакилиди В.Т. Новыеазотсоддержащиехиноидныегетероциклы: синтез и

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

применение // Материалы первой междун. Конф. "Химия и биологическаяактивность азотистих гетероциклов и алкалоидов" Т.1.Москва, 9 – 12 октября 2001г. 5. Патент RU № 2330029. Левданский В. А., Полежаева Н. И. Способполученияпроизводных 3-ароилантра-[1,9-cd]изоксазол-6-она. 6. DiazoChemistry/ HeinrichZollinger. – Weinhem; New-York; Basel; Cambridge; Tokyo; VCH. – 1994. p.385-386. 7. Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей / Под ред. А.В. Ельцова. – Л.: Химия, 1985. – 352 с. 8. Обушак Н.Д. 1-Аминоантрахинонилдиазоний тетрахлоркупрат(II) и егодедиазонирование /Н.Д. Обушак, М.Б. Ляхович, Н.С. Федорович, Н.И. Ганущак // ЖОрХ. – 1997. – Т.33, вып. 3. – С. 392 – 394. 9. В.Я. Починок. Окситриазеныантрахинона/ В.Я. Починок, В.П. Помпа, О.Д. Тонкошкур // Укр. хим. ж., 1957. – т. XXIII, в.5 – С.629 – 633. 10. Пучков В.А. Превращения в ряду диазоаминосоединений // ЖОХ. 1959. Т.29. – С. 3058–3064.

УДК 621.314

Д.М. Корінчук
Інститут технічної теплофізики НАН України

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЄМНОСТІ БІОПАЛИВА НА ОСНОВІ ТОРФУ І БІОМАСИ

© Корінчук Д.М., 2013

Дослідження присвячене визначенню впливу брикетування, гранулювання та термічної обробки біомаси на якісні показники біопалива. Запропоновані нові методи переробки біомаси з використанням в'яжучого та термічною обробкою за температур 275–295 °С.

Ключові слова: біомаса, торф, пресування, в'яжуче, термічне розкладання.

The study is devoted to the influence of effects of biomass briquetting, granulation, and heat treatment to improve the quality of biofuels. Another method of biomass treatment, such as briquetting and granulation with bonding and thermal treatment at 275-295 °C is proposed.

Key words: biomass, peat, pressing, bonding, thermal decomposition.

Вступ. Розвиток промисловості, загалом, і промислових підприємств, як її складової частини, має важливе значення для економічного зміцнення України й підвищення добробуту її мешканців. Однак, слід зазначити, що на роботу промислових підприємств впливають деякі фактори, одним з яких є використання енергоресурсів як складової виробничого процесу і в цілях обігрівання. Нестача власної сировинної бази енергоресурсів призводить до необхідності купувати їх, а це своєю чергою позначається на собівартості продукції і, як наслідок, на її конкурентоспроможності. Енергетична залежність держави впливає на зовнішню політику й торгівлю, знижуючи її економічний потенціал. За обмежених фінансових можливостей перехід до високоефективних, енергозберігаючих ресурсоощадних технологій можливий з використання місцевих видів палива (дрова, торф, відходи сільського господарства), що при сьогоднішніх цінах на газ, вугілля є найдоступнішими видами палива (рис 1.).

Залучення місцевих палив до енергетичного балансу областей України має значний соціальний аспект, через скорочення відтоку коштів з місцевих бюджетів та забезпечення роботою значної частини

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua