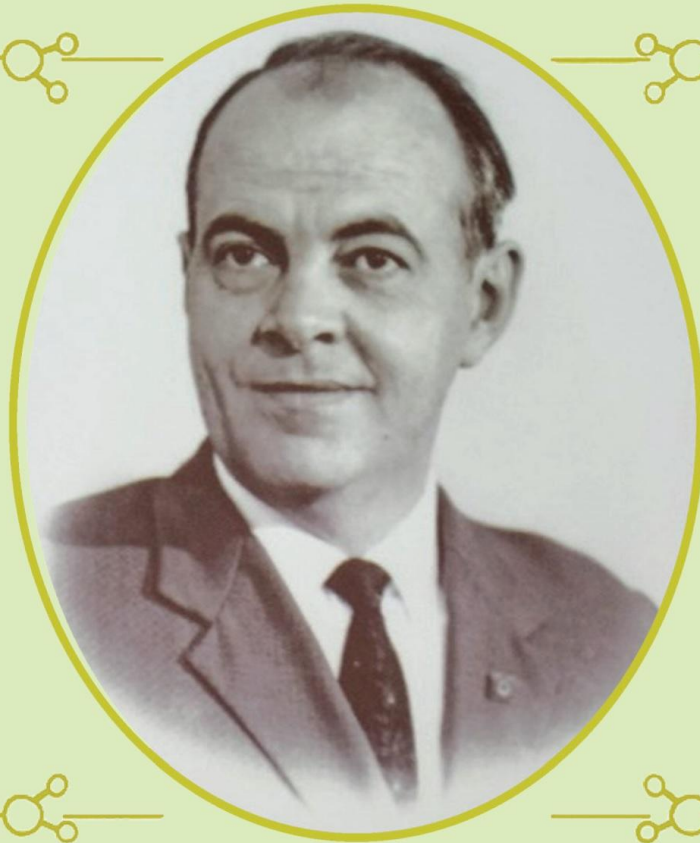


ЮВІЛЕЙНИЙ ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ



на пошану академіка
Романа КУЧЕРА
з нагоди 100-річчя
від дня його народження

Львів — 2025

Національна академія наук України
Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка

Наукове товариство імені Шевченка
Хімічна комісія

ЮВІЛЕЙНИЙ ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
НА ПОШАНУ АКАДЕМІКА
РОМАНА ВОЛОДИМИРОВИЧА КУЧЕРА
З НАГОДИ 100-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ ЙОГО НАРОДЖЕННЯ



Львів
2025

Матеріали збірника наукових праць друкуються в авторській редакції. Відповідальність за зміст публікацій, точність наведених фактів, інших відомостей покладено на авторів.

Авторські права на розділи цього збірника належать їх авторам.

Рекомендовано до друку

Вченою радою Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка
Національної академії наук України
(*Протокол № 07 від 03 вересня 2025 р.*)

**Ювілейний збірник наукових праць на пошану академіка
Романа Володимировича Кучера з нагоди 100-річчя від дня його
народження / відп. ред.: А. Р. Киця, Л. І. Базиляк. – Львів: Дослідно-
видавничий центр НТШ, 2025. – 308 с.**

Збірник наукових праць на пошану академіка Романа Кучера містить спогади про Романа Володимировича, наукові статті, підготовлені його учнями, колегами, а також поколінням молодих дослідників, науковців, що продовжують розвивати напрямки, започатковані академіком Кучером. Тематика збірника охоплює широкий спектр актуальних проблем – від фундаментальних досліджень в області хімії вільно-радикальних ланцюгових процесів до прикладних розробок в галузях екології та біотехнології.

ISBN 978-617-7546-17-6

© Національна академія наук України
Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка, 2025

© Наукове товариство імені Шевченка
Хімічна комісія, 2025

© Дослідно-видавничий центр НТШ, 2025

Голова редакційної колегії:

Роман КУШНІР академік НАН України, д. ф.-м. н., професор,
голова Наукового товариства ім. Шевченка

Заступники голови редакційної колегії:

Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ академік НАН України, д. х. н., професор
Ярослав КАЛИЧАК д. х. н., професор

Члени редакційної колегії:

Лідія БОЙЧИШИН д. х. н., професор
Оксана ГЕРЦИК к. х. н., доцент
Володимир ДУТКА д. х. н., професор
Мирослава КОВБУЗ к. х. н., доцент
Галина МІДЯНА к. х. н., ст. н. сп.
Ігор НАУМКО член-кореспондент НАН України, д. геол. н., професор
Йосип ОПЕЙДА д. х. н., професор
Андрій ПОБЕРЕЖСЬКИЙ, к. геол.-мінерал. н., ст. н. сп.

ПЕРЕДМОВА

12 березня 2025 року виповнилося 100 років від дня народження видатного українського фізико-хіміка, академіка Національної академії наук України, доктора хімічних наук, професора Романа КУЧЕРА (1925 – 1991), засновника і першого директора Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України (з 2004 року – Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України), видатного науковця, педагога, постать якого назавжди залишилася в історії не лише як ініціатора і натхненника фундаментальних досліджень у галузі фізичної хімії, а й як Людини, що згуртувала навколо себе спільноту однодумців. Наукові ідеї Романа Володимировича, його стиль керівництва і педагогічна діяльність справили глибокий вплив на покоління дослідників. Вагомим внеском у науку є відкриття академіком Романом КУЧЕРОМ на основі теорії ланцюгових процесів кінетичного закону нагромадження проміжного продукту, що утворюється за молекулярним, а вичерпується за ланцюговим механізмом в ході ланцюгової вирождено розгалуженої реакції при введенні сильного інгібітора.

До збірника увійшли спогади про Романа Володимировича, наукові статті, підготовлені його учнями, колегами, а також поколінням молодих дослідників, науковців, що продовжують розвивати напрямки, започатковані академіком КУЧЕРОМ. Тематика збірника охоплює широкий спектр актуальних проблем – від фундаментальних досліджень в області хімії вільнорадикальних ланцюгових процесів до прикладних розробок в галузях екології та біотехнології.

Упорядники щиро вдячні всім, хто долучився до написання статей та підготовки даного збірника наукових праць. Сподіваємося, що він стане не лише даниною пам'яті великій Постаті, а й вагомим внеском у подальший розвиток наукового пізнання.

ЗМІСТ

<i>Галина МІДЯНА, Любов ОПЕЙДА, Володимир ДУТКА</i> Роман Володимирович Кучер – науковець, дійсний член НТШ . . .	9
<i>Володимир ДУТКА</i> Академік Роман КУЧЕР та створення хемічної комісії наукового товариства імені Шевченка	17
<i>Мирослава КОВБУЗ, Оксана ГЕРЦИК, Лідія БОЙЧИШИН</i> Роман Кучер: наукова компетентність, інноваційний підхід і командна синергія в колективі кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського університету імені Івана Франка	21
<i>Володимир ГУМЕНЕЦЬКИЙ</i> Спомин про дворічне керування кафедрою хімічної технології переробки нафти та газу Львівської політехніки	35
<i>Ігор НАУМКО, Андрій ПОБЕРЕЖСЬКИЙ</i> Про період праці академіка Романа Володимировича Кучера в Інституті геології і геохімії горючих копалин НАН України	41
<i>Тетяна ШЕНДРІК</i> Вражаюча постать, надихаюча особистість – це наш РВ!	47
<i>Vitaliy TIMOKHIN</i> Great man and scientist: Roman KUCHER	53
<i>Олександр ПОКУЦА</i> Пам'яті академіка Р. В. Кучера	59
<i>Роман ШЕПАРОВИЧ, Оксана ХАВУНКО, Юрій ГРИНДА, Анастасія НОВОХАТЬКО, Олександр ПОКУЦА</i> Огляд гібридної каталітичної системи NHPI – ТМО для окиснення по С–Н зв'язку молекулярним киснем. (I) Гомогенний каталіз	61
<i>Роман ШЕПАРОВИЧ, Мирослава КОВБУЗ, Володимир СУПРУН, Йосип ОПЕЙДА</i> Огляд гібридної каталітичної системи NHPI – ТМО для окиснення по С–Н зв'язку молекулярним киснем. (II) Гомогенно-гетерогенний каталіз	73
<i>Любов ОПЕЙДА, Анатолій МАТВІЄНКО</i> Про особливості кінетики реакцій полярних стабільних радикалів з ненасиченими сполуками	95

<i>Лілія БАЗИЛЯК, Роман ШЕПАРОВИЧ, Ярослав ПІЛЮК, Ігор ГАЛАТИН, Ірина БАЛАШОВА, Йосип ОПЕЙДА, Андрій КИЦЯ</i>	
Біметалеві нанокаталізатори на основі срібла в процесах рідинно- фазного окиснення органічних субстратів	105
<i>Олександр ШЕНДРИК, Михайло КОМПАНЕЦЬ, Ірина ГОРДЄЄВА, Ольга КУЩ, Йосип ОПЕЙДА</i>	
Нові органічні каталізатори на основі N,N-дигідроксипіролітіміду як ефективні донори атома гідрогену	115
<i>Олена КАРПЕНКО, Олександр ШУЛЬГА, Наталія ЩЕГЛОВА, Роза ВІЛЬДАНОВА, Тетяна ПОКИНЬБРОДА, Наталія КОРЕЦЬКА, Андрій БАНЯ, Ігор СЕМЕНЮК</i>	
Академік Роман КУЧЕР – засновник біотехнології поверхнево-ак- тивних речовин в Україні	125
<i>Ольга РОМАНЮК</i>	
Про становлення екологічного напрямку у Відділенні та місто Бо- рислав, що сміється	135
<i>Роза ВІЛЬДАНОВА</i>	
Перспективи застосування біосурфактантів у косметичних і медич- них засобах. Сучасні тенденції	147
<i>Наталія КОРЕЦЬКА, Олена КАРПЕНКО, Наталія ЩЕГЛОВА</i>	
Біосурфактанти бактерій роду <i>Rhodococcus</i>	171
<i>Наталія БРОДИК, Анастасія САЧКО, Віктор ЗАКОРДОНСЬКИЙ</i>	
Міжмолекулярна взаємодія та фізико-хімічні властивості водних сумішей додецилбензолсульфонату натрію та бензетоній хлориду . . .	189
<i>Олена МАКІДО, Галина ХОВАНЕЦЬ, Оксана КУРИЛЕЦЬ, Маркіян ДЗЯДИК</i>	
Використання системи Фентона на основі гетерогенного багато- шарового каталізатора для процесів очищення органовмісних стічних вод різного походження	203
<i>Ірина ЄВЧУК, Марія ЖИГАЙЛО, Оксана ДЕМЧИНА</i>	
Полімерні та органо/неорганічні матеріали з протонопровідними та адсорбційними властивостями	217
<i>Олег ПОМІРКО, Анастасія КУЧЕРЕНКО, Володимир МОРАВСЬКИЙ</i>	
Металовмісні полімерні композити	225

Наталія БАРАН, Тарас ГРИЦЕНКО, Марія ЄВТУШЕНКО,

Олександр ГРИЦЕНКО

Особливості формування зміцнювального покриття на гідрогелевих мембранах на основі кополімерів полівінілпіролідону 241

Ігор СЕМЕНЮК

Полігідроксіалканоати: особливості біосинтезу, ідентифікація та властивості 257

Ольга РОМАНЮК, Леся ШЕВЧИК-КОСТЮК, Ганна РОМАНЮК,

Ірина БОРЕЦЬКА, Надія КУРЕЧКО

Фіторе mediaція нафтозабруднених ґрунтів за участі трав'яних рослин . 271

Андрій БАНЯ, Тетяна ПОКИНЬБРОДА, Наталія КОРЕЦЬКА,

Олена КАРПЕНКО

Біогенні поверхнево-активні речовини у технологіях відновлення ґрунтів, забруднених нафтопродуктами і важкими металами 283

Тетяна ПОКИНЬБРОДА, Алла ПРОКОПАЛО, Олена КАРПЕНКО,

Андрій БАНЯ, Сергій ІВАНОВ-КОСТЕЦЬКИЙ, Валерій ЛЕВАШОВ

Отримання, властивості та перспективи застосування муцину *Helix pomatia Linnaeus* 297

Розділ 1

РОМАН ВОЛОДИМИРОВИЧ КУЧЕР – НАУКОВЕЦЬ, ДІЙСНИЙ ЧЛЕН НТШ

Галина МІДЯНА¹, Любов ОПЕЙДА², Володимир ДУТКА³

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: gmidyana@gmail.com

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка
Національної академії наук України
Харківське шосе, 50, м. Київ, 02155, Україна

³Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005, Україна

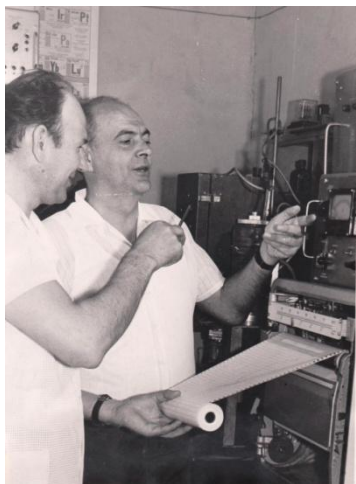
...Час дуже швидкоплинний і це відчуває кожний з нас, а радість спілкування з прекрасним навколишнім світом завше залишає приємні й незабутні враження. Але є ще інший світ, в якому все розділено, розчленовано на тисячі частинок, постаючи у складних взаємодіях, незвичайних діаграмах, химерних формулах. Це світ науки, на царині якого не одне десятиліття трудився академік Академії наук УРСР Роман Володимирович Кучер, 100-ліття з дня народження якого відзначаємо цього року...

Роман Володимирович Кучер народився 12 березня 1925 року у Львові в родині професора-фізика Володимира Кучера. Допитливість і талант юнака виявилися уже під час навчання у гімназії. Пізніше, навчаючись у Львівському політехнічному інституті, будучи відмінником навчання, несподівано для оточуючих, перейшов у Львівський державний університет. Це був вирішальний крок у його житті. Університетська наука розкрила перед майбутнім вченим широкі горизонти і



він вчасно це зрозумів, ступивши на нову дорогу. У 1947 році він з відзнакою закінчив хімічний факультет Львівського університету ім. І. Франка, в якому і залишився працювати – спочатку лаборантом, а потім на посаді асистента. З 1952 року, після захисту кандидатської дисертації на тему “Дослідження величини і форми міцел деяких сульфованих емульгаторів у зв’язку із застосуванням їх у процесах полімеризації вуглеводнів в емульсіях”, працював доцентом кафедри фізичної і колоїдної хімії.

У 1962 році Р.В. Кучер призначений керівником лабораторії Мінхімпрому СРСР у місті Бориславі Львівської області. Після захисту в 1964 р. докторської дисертації на тему “Фізико–хімічне дослідження процесу рідинно-фазного окиснення алкіл–ароматичних вуглеводнів” він очолив кафедру фізичної і колоїдної хімії Львівського університету ім. І. Франка. В 1965 році йому присвоєно звання професора. І знову несподіванка для всіх – Кучер Р. В. залишає університетську кафедру, куди повернеться вже через два роки одним з наймолодших у регіоні доктором хімічних наук. У цьому ж році був обраний член-кореспондентом АН УРСР і переїхав на роботу в м. Донецьк.



Роман Володимирович переїжджає на роботу в Донецьк, заздалегідь знаючи, що там знайде не “тепленьке” місце, а кропітку роботу, сповнену турбот і пошуків. Адже його чекала посада завідувача відділом академічного інституту, якого ще не було, він мав працювати на кафедрі фізичної хімії Донецького університету, яку ще треба було створити. Починали з приміщень, із звичайних аудиторних кімнат.

У 1966 році Р. В. Кучер очолив організований ним у місті Донецьку відділ радикальних процесів Донецького Відділення фізико–органічної хімії Інституту фізичної хімії АН УРСР, яке в 1975 році було перетворене в Інститут фізико–органічної хімії та вуглехімії АН УРСР. У 1972 році він обраний академіком АН УРСР.

Науково-дослідницьку роботу вчений успішно поєднує з педагогічною, керуючи кафедрою фізичної хімії у Донецькому університеті. Через 15 років, у 1980 році, Роман Володимирович залишить у Донецьку ефективно працюючі, створені під його керівництвом, відділ інституту, кафедру і повертається до Львова, продовжуючи співпрацювати з однодумцями, які поділяють його погляди, думки та до 1982 року завідує кафедрою технології нафти і нафтохімічного синтезу Львівського політехнічного інституту.

З 1982 року академік Кучер Р.В. очолював Інститут геології і геохімії горючих копалин АН УРСР, а також відділ хімії органічних мінералів цього ж інституту.

Наукову діяльність Роман Володимирович розпочав ще 1947 року у Львівському університеті імені І. Франка з дослідження колоїдно-хімічних властивостей поверхнево-активних емульгаторів у водних розчинах, яка продовжувалася і надалі, не втрачаючи актуальності як у теоретичному, так і в практичному аспектах. Важливим і цікавим у цих роботах є те, що їх результати зіставлені з кінетикою реакції полімеризації та окиснення вуглеводнів в емульсіях, які мають безпосередньо практичне значення для подальшого вдосконалення промислових процесів. На основі цих досліджень ученим були сформульовані оригінальні висновки про топохімію протікання хімічних реакцій в емульсійних системах.

У 1953 році Роман Кучер у Львівському університеті започаткував систематичні дослідження кінетики та механізму процесів рідинно-фазного окиснення органічних сполук. Унаслідок цих досліджень встановлено низку закономірностей окиснення алкілароматичних вуглеводнів, що мають фундаментальне значення для інтерпретації таких реакцій, які були використані при розробці нових і вдосконаленні існуючих хіміко-технологічних процесів, наприклад, кумольно-фенольний синтез.

Вагомим вкладом у науку є відкриття академіком Кучером на основі теорії ланцюгових процесів кінетичного закону нагромадження проміжного продукту, що утворюється за молекулярним, а вичерпується за ланцюговим механізмом у ході ланцюгової вироджено-розгалуженої реакції при введенні сильного інгібітору.

Плідною та багатогранною стала діяльність ученого з 1964 року. В цей період, аж до 1980 року, варто відзначити роботи, спрямовані на

систематичне дослідження кінетики і механізму процесів рідинно-фазного окиснення н-олефінових вуглеводнів.

Крім згаданих праць, до наукових інтересів Романа Володимировича Кучера належать також дослідження радикальної полімеризації вінілових мономерів, особливо у присутності комплексоутворювачів, а також вивчення зв'язку між будовою та реакційною здатністю органічних пероксидних ініціаторів.

За період 1966–1980 рр. академіком Кучером у Донецьку була створена наукова школа хіміків, дослідження якої з фундаментальних та прикладних питань фізико-хімії, є оригінальними та вносять вагомий вклад у науку.



Новий напрям, створений Р. В. Кучером на межі фізичної хімії і мікробіології, дав змогу отримати і впровадити у виробництво практичні рекомендації для інтенсифікації процесу отримання білків шляхом мікробіологічного окиснення парафінів.

За цикл робіт “Дослідження процесів радикально-ланцюгового і ферментативного окиснення вуглеводнів в емульсіях” ученому присуджена в 1975 році іменна премія АН Української РСР ім. Л. В. Писаржевського. Р. В. Кучер та його учні провели також детальне вивчення процесів твердо-фазного окиснення кам'яного вугілля Донецького басейну. Всебічний науковий підхід дав змогу виявити можливі шляхи хімічного інгібування повільного окиснення вугілля, з перспективою створення раціональних способів попередження самочинних процесів виникнення пожеж у шахтах і вугільних штабелях.

Працюючи в Державному університеті “Львівська політехніка” з 1980 до 1982 роки Р.В. Кучер керував дослідженнями в галузі синтезу практично важливих кисневмісних органічних сполук — оксидів олефінів і кислот, а також енергетичним переробленням менілітових сланців.

З 1982 року академік Р. В. Кучер продовжував наукові дослідження процесів рідинно-фазного окиснення органічних сполук. Велику увагу приділяє пошукові, добуванню та переробленню горючих копалин (нафти, газу, вугілля, сланців), мікробіологічному синтезу біомаси та підвищенню нафтовіддачі свердловин, підземній газифікації вугілля. Ці дослідження безпосередньо пов'язані з подальшим розвитком виробничого потенціалу Західного регіону України.

У 1986 році відділ окиснювальних процесів був виділений з Інституту геології і геохімії горючих копалин і на його основі створено Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України для підвищення і координації науково-дослідних робіт у галузі фізичної хімії, виходячи з потреб регіону. Керівником Відділення був обраний академік Р. В. Кучер, який продовжував керувати його науковою діяльністю аж до кінця свого життя.

Характеризуючи творчий шлях ученого, варто зазначити його роботи в царині методології хімічних наук. Широкий науковий світогляд академіка Кучера дав змогу успішно розв'язувати філософські та методологічні проблеми сучасної хімії, не залишатися байдужим до проблем української хімічної термінології.

Притаманною рисою науково-дослідницької діяльності вченого були вибір і вирішування загальних та актуальних проблем з використанням прогресивних методів дослідження. Йому властивим було почуття нового, уміння бачити перспективи розвитку науки і прагнення залучати до праці в нових наукових напрямках молодих дослідників.

Роман Володимирович був активним організатором та учасником багатьох конференцій, нарад, симпозіумів як у нашій країні, так і за її межами.

У відносинах з учнями та співробітниками академік Кучер завжди залишався товариським та проявляв велике розуміння їх проблем. Він був вимогливий як до себе, так і до співпрацівників. Ці якості та великий авторитет у науці постійно концентрували навколо нього молодих талановитих дослідників.

Роман Кучер – автор більш як 450 наукових праць, у тому числі 10 монографій та багатьох винаходів. З наукової школи академіка Р. Кучера вийшло понад 70 кандидатів та 10 докторів наук. За роки своєї

педагогічної діяльності, яку він любив не менше, ніж наукову, працював у Львівському та Донецькому університетах, а також у Львівській політехніці. Він володів високою майстерністю лектора, що проявлялося в особливостях викладання курсу фізичної хімії, будови речовини, квантової хімії, теорії технологічних процесів, основ наукових досліджень. Роман Володимирович охоче консулював своїх учнів, сприяв підвищенню їхньої кваліфікації у викладанні хімічних дисциплін, допомагав складати програми нових спеціальних курсів, що відображали актуальний стан справ у даній області.

У 1993 році за цикл праць "Проміжні частинки та комплекси в органічних реакціях: роль, будова, реакційна здатність" академіку Романові Кучеру присуджено посмертно Державну премію України в галузі науки й техніки.

Роман Володимирович працював у редколегії журналів «Теоретическая и экспериментальная химия», «Горючие сланцы», а також був відповідальним редактором республіканського міжвідомчого збірника «Геология и геохимия горючих ископаемых».

Учений – прекрасний популяризатор науки, часто і натхненно виступав з доповідями і читав науково-популярні лекції. Йому завжди вдавалося у цих виступах об'єднувати науковість із доступністю та захоплюючим викладом. Приділяв увагу підростаючому поколінню допитливих школярів, з ентузіазмом працюючи в Малій академії наук (МАН) на посаді віце-президента МАН.

Протягом 14 років очолював Донецьке обласне правління Всесоюзного хімічного товариства ім. Д. Менделєєва (ВХТ) та обласну Раду науково-технічного товариства (НТТ), був членом Всесоюзної Ради НТТ (Москва) та Українського республіканського ВХТ ім. Д. Менделєєва.

Спираючись на традиції Наукового товариства імені Шевченка, які були передані академіку Романові Кучеру його батьком, і проявляючи високу громадянську свідомість, він у 1989 році був у перших рядах ініціативної групи львівських учених, що боролися за відродження діяльності товариства. В цьому ж році був обраний Дійсним членом Наукового товариства імені Шевченка у Львові та членом Ради товариства.

Разом із супутницею свого життя – дружиною п. Іриною, Роман Володимирович виховав сина-лікаря Аскольда (1962 р. н.) та дочку

Ольгу (1964 р. н.), яка в 1986 році закінчила хімічний факультет Львівського університету за спеціальністю “фізична хімія”.

24 вересня 1991 року після тяжкої недуги життєвий шлях академіка Романа Володимировича Кучера обірвався.

Який би штрих з його біографії не взяли, бачимо непересічну особистість, людину з широким світоглядом, зі своєрідною філософською манерою мислення, талантом організатора й дослідника. Простий, відвертий, працьовитий – таким знали академіка Кучера колеги. І мабуть кожен із нас, згадуючи свого вчителя, скаже, що всі наші здобутки є результатом доленосної зустрічі з цією видатною людиною.

Розділ 2

АКАДЕМІК РОМАН КУЧЕР ТА СТВОРЕННЯ ХІМІЧНОЇ КОМІСІЇ НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА ІМЕНІ ШЕВЧЕНКА

Володимир ДУТКА

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005, Україна
e-mail: vdutka@ukr.net*

Хімічна комісія НТШ, яка створена за ініціативи Р. Кучера активно працює на науковій ниві. Окремої хімічної комісії у НТШ не було і при відновленні товариства у 1989 році Р. Кучер запропонував таку комісію створити. Набір у хімічну комісію почався на початку 1990 року. У приміщенні Західного наукового центру відбулося засідання з прийняття перших членів хімічної комісії. Для прийняття у члени НТШ претендент подавав заяву та заповнював реєстраційну картку. Комісія у складі Олега Романіва, Романа Кучера та Юліана Бабея розглядали



*Перший голова хімічної комісії
Наукового товариства
імені Шевченка*

заяви та рекомендували претендентів до зарахування у відповідні комісії. Першими членами хімічної комісії були зараховані вчені з Львівського університету та Львівської політехніки, а саме: Євген Гладисhevський, Оксана Бодак, Євген Ковальчук, Юрій Кузьма, Володимир Дутка, Мирослава Ковбуз, Михайло Солтис, Роман Макітра, Станіслав Воронов, Зорян Піх, Віктор Яворський, Михайло Братичак та інші ведучі спеціалісти. Хімічна комісія НТШ на початках мала 20 членів. Першим головою хімічної комісії був обраний Роман Кучер.

У кінці 1990 року у Львівській

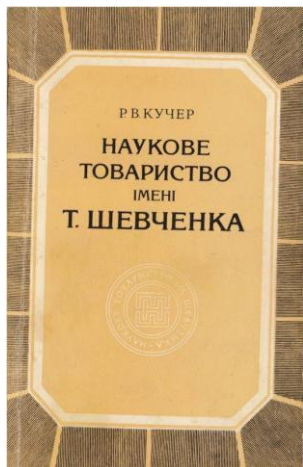
політехніці відбулися доповіді провідних вчених-хіміків з метою визначитись з напрямками досліджень у хімічній комісії. У ході обговорення визначили напрям роботи хімічної комісії, а саме; 1) Українська хімічна технологія. 2) “Забуті імена науковців хіміків” 3) Видання наукових та учбових видань на українській мові. 4). Проведення наукових конференцій. 5). Видання наукових праць.

Протягом 10 років колектив авторів розробив та видав 4-мовний українсько-англійський-французько-німецький словник у двох томах Вагомих вклад у створення такого словника внесли Є. Гладишевський та О. Бодак. Словник україно-російський з нафтопереробки склала М. Ганіткевич. Глосарій термінів з хімії уклав Й. Опейда. На жаль робота з розробки української наукової термінології у останні роки загальмувалася.

Роботи по відродження імен українських вчених активно проводиться. Видані монографії про І. Горбачевського, І. Пулюя, Ю. Гірянку та інших дослідників. Підготовлена та незабаром вийде з друку книга про вчених хіміків, які працювали у галузі хімії і були чи є членами НТШ. Проведенню наукових конференцій хімічна комісія НТШ приділяє велику увагу. Перша конференція “Історія хімічної науки в часи діяльності Наукового товариства ім. Шевченка та Української Академії Наук у Львові” пройшла у 1991 році. Ця конференція була останньою у житті Р. Кучера.



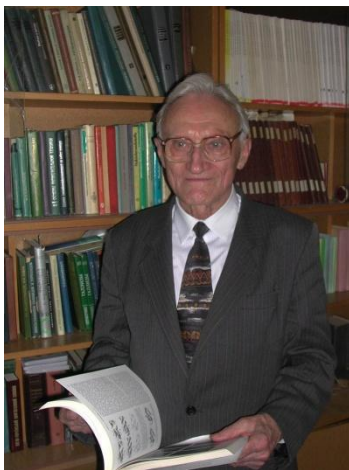
Учасники конференції “Історія хімічної науки в часи діяльності Наукового товариства імені Шевченка та Української Академії Наук у Львові”



Після проведення цієї конференції всі наступні зібрання науковців-хіміків проходили під назвою “Львівські хімічні читання”. У 2025 році пройде 20 наукова конференція. Після смерті Романа Кучера вийшла невеличка книжка “Наукове товариство ім. Т. Шевченка”, в якій автор охарактеризував роботу товариства більш ніж за 100 років. У невеликій книжечці Р. Кучер описав роботу українських вчених та їх короткі біографії.

Другим головою хімічної комісії став професор Євген Гладишевський. Євген Гладишевський продовжив розвиток тих напрямків розвитку хімічної комісії, які накреслив Р. Кучер. З 1994 року хімічна комісія почала видавати збірник наукових праць, які сьогодні мають назву “Праці наукового товариства ім. Шевченка. Хімічні науки”. Видано більше 25 збірників. Праці хімічної комісії видаються щорічно. Варто відзначити, що поряд з науковими статтями друкуються матеріали про видатних вчених та цікаві наукові події.

Хімічна комісія проводить загальні збори два рази на рік. На загальних зборах розглядаються актуальні проблеми сучасної науки та наукові досягнення членів хімічної комісії. В даний момент головою хімічної комісії є Ярослав Каличак. За час роботи хімічної комісії число вчених, які працюють зросло з 20 членів на початку роботи зросло до 94 членів. Серед звичайних членів активну участь у роботі комісії беруть 11 дійсних членів. Активно члени хімічної комісії включились у відзначення 150-річчя утворення Наукового товариства.



Євген ГЛАДИШЕВСЬКИЙ,
голова хімічної комісії НТШ
(1991 – 2012 р. р.)

Перед членами хімічної комісії після відзначення 150 річниці утворення НТШ стоять важливі завдання з розвитку тих ідей, які започаткував Роман Кучер. На сьогодні у комісії працюють вчені з багатьох міст та організацій України. Найближчим завданням перед хімічною комісією стоїть достойне відзначення 100 річчя від дня народження першого голови хімічної комісії Романа Кучера.

Згуртувавшись та активно працюючи, членам хімічної комісії до снаги виконати любе завдання.

Розділ 3

Роман КУЧЕР: наукова компетентність, інноваційний підхід і командна синергія в колективі кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського університету імені Івана Франка

Мирослава КОВБУЗ, Оксана ГЕРЦИК, Лідія БОЙЧИШИН

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005, Україна
e-mail: oksana.hertsyk@lnu.edu.ua*

*Коли сягнисто пливеш рікою життя,
на березі вічний залишається слід...*

Якщо глянути з перспективи студентського життя до цього часу, то всі наші вчителі – надзвичайні люди, особливо ті, що вчили нас у “старших класах” і, особливо, в університеті.

Очевидно, ми в цей період життя вже вміли трохи думати і старалися пізнавати своїх педагогів як осіб, що живуть поруч з нами і їх місія полягає не тільки в передачі нам учням (студентам) певних професійних знань, але і відповідного сприйняття життя.



*Роман КУЧЕР. Захист
дипломної роботи (1947)*

Це надзвичайно цікаво і цінно для молоді. Деколи знання, які отримуєш під час навчання, менше залежать від правильно сформованих навчальних планів...

Очевидно, кожен студент підсвідомо сприймає науку і спосіб її подання. Роман Володимирович викладав закони хімії доступно і був впевнений, що його розуміють. Однак інколи сумнівався не у сприйнятті матеріалу студентами, а у своїх можливостях ще більше удоступнити його викладання для глибшого

розуміння нами і бажання дискутувати на “термодинамічні” теми, що довкола нас у повсякденному житті. Так ми повірили: теорія – це фундаменти практики, на основі якої вона ж сформувалася. Отже, все пов’язане і усвідомлення зв’язків рухає розвиток вперед.

У характері Романа Володимировича був пошук, і як не дивно, він не був перешкодою обґрунтованого вибору цілеспрямованого напрямку наукових досліджень, одночасно теоретично передбачених і експериментально доведе-

них до практичного використання.

Про академіка Р. В. Кучера дуже багато написано [1–7] його учнями, науковцями, не тільки фізикохіміками, друзями. Могло б здаватися, що він повністю відкритий для пізнання його, як виняткової людини-вченого, але це не так. Він мав багато своїх переконань, якими, практично, ніколи не поступався, хоч завжди розумів доцільність своїх вчинків і приймав правильні рішення.



Академік Р. КУЧЕР на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського університету з професором Євгеном КОВАЛЬЧУКОМ та доцентом Мирославою КОВБУЗ



За плечима Р. КУЧЕРА і М. ЦВЕТКОВА студентки в безпеці...

Кафедра фізичної та колоїдної хімії завжди відрізнялася багатогранністю наукових зацікавлень, пошуком шляхів застосування фізико-хімічних знань для дослідження та інтерпретації хімічних процесів. Пошук завжди є прогресивним у своїй суті, хоч може привести і до розосередження діяльності науковця. Лише небагатьом

вдається паралельно з активним пошуком заглиблюватися в наукові проблеми, аж до створення нових напрямків науки і наукових шкіл, що

успішно працюють. Таким був академік Роман Кучер, випускник кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського університету (1947 р.).

Протягом всього творчого життя, в різні періоди часу (1947 – 1952 р. р., 1964 – 1965 р. р., 1983 – 1990 р. р.) він працював в університеті всього 16 років, причому, в останні роки тільки по годинно вів спецкурси. Однак, Романа Володимировича на хімічному факультеті вважають своїм і його барельєф у нашому вестибюлі і надалі створює ілюзію його присутності.

Слід вважати, що наукова творчість Р. Кучера зародилася ще в студентські роки: вже тоді разом з доцентом Т. М. Полонським він досліджував адсорбцію львівських бентонітів. Потім під керівництвом професора О. І. Юрженка захопився фізико-хімією поверхнево-активних сполук.

Його пізнавальне наукове зацікавлення поверхнево-активними речовинами було успішно використане у діяльності, на жаль, короткоіснуючого семінару Західного Наукового Центру (ЗНЦ), який працював під керівництвом Євгена Гладішевського. Під час засідань семінарів безпосередньо звернення керівників західноукраїнських підприємств розглядали професійні запити і консультували щодо вирішення різних проблем, будучи поінформованими, який колектив науковців займається подібними проблемами. Конкретно радили, куди звертатися. Так, Р. В. Кучер, володіючи знаннями теорії адсорбції і змочуванню, розв'язав проблему Львівського автобусного заводу з відповідної очистки металевої поверхні. У Бориславському філіалі Державного науково-дослідного Інституту органічної хімії і технології він створив науково-дослідну лабораторію, в якій науковці займалися проблемами глибокого вивчення кінетики і механізму реакцій рідкофазного окиснення ненасичених вуглеводнів та альдегідів. Одержані результати з окиснення вуглеводнів мали важливе як теоретичне, так і практичне значення.



*Керівник практики Роман КУЧЕР
з групою студентів у Києві
(1953 р.)*

Поведінка поверхнево-активних сполук залишилася в колі його зацікавлень впродовж дальшої наукової праці. Наприклад, це процеси емульсійної полімеризації (з 1952 р.) та окиснення вуглеводнів в емульсіях (з 1956 р.), де поєднувалися його теоретичні знання кінетики радикальних реакцій та закономірності процесів у мікрогетерогенних системах в присутності емульгаторів [8–22]. Безпосередньо такий аналітичний підхід, разом із відповідними узагальненнями, на ґрунті експериментальних даних, що забезпечувалися сучасною інструментальною базою (яку Роман Володимирович високо цінував), вели до успішного рішення поставлених задач.

Результати його активної наукової та виховної діяльності підтверджуються численною когортою кандидатів та докторів наук, яких він виростив. Роман Володимирович вмів вчити і заставляв сумлінно працювати, але завжди підтримував особисту ініціативу науковців, що вважав необхідною умовою розвитку творчості.

Його учні вірили в нього і йшли за ним не тільки шляхом науки, але реально переміщаючись зі Львова в Борислав, Донецьк, а потім знову у Львів, засновуючи всюди творчі наукові осередки.

Хочеться відмітити, що більшість наукових послідовників Романа Володимировича - випускники кафедри фізичної та колоїдної хімії.

Педагогічна діяльність Р. Кучера розпочалася майже зразу після закінчення університету. Спочатку асистент, а згодом (з 1952р.) доцент Р. Кучер проводив лабораторні заняття з фізичної хімії, керував практикою студентів, читав лекції з курсу “Будова речовини”, а ставши професором – “Фізичну хімію”, “Квантову хімію” та спецкурси. Він володів високою майстерністю лектора, завжди сумлінно готувався до зустрічі з аудиторією, і заняття проходили цікаво, а навіть, весело. Разом з ним завжди працювали і студенти-гуртківці, захоплено оволодіваючи елементами наукових досліджень.

Почуття власної гідності, глибока ерудиція з різних питань науки і життя творили підґрунтя його незмінної доброзичливості та уваги до людей.

Після кулуарних зустрічей науковців під час конференції Роман Володимирович захопився ідеєю дослідження процесів омилення складних ефірів з метою отримання цінних продуктів реакції. Він був нетерпеливим до довгої підготовки експерименту і ми відразу змушені

були розпочати експериментальні дослідження. На щастя зовсім несподівано Радзішевським [23] було виявлено помітне збільшення поглинання кисню вуглеводнем, попередньо промитим лужним розчином. При цьому встановлено підвищення вмісту гідропероксиду у продуктах окислення вуглеводню. Ознайомившись з першими науковими дослідженнями цього напрямку, Роман Володимирович рішуче відмовився від отримання “цінних” продуктів омилення ефірів, якими ми почали займатися. Хоч хіміки при звичаєнні до різних запахів, але витримувати їх було у лабораторії понад нашу можливість і ми з радістю переключилися на окислення вуглеводнів (ізопропілбензену (ІПБ)) киснем, якого так не вистачало в лабораторії та ще і в присутності водної фази, атмосфера оздоровча.

Окрім цього ми вірили в наукове чуття нашого шефа Романа Володимировича і уявили собі досягнення не надто працездатними зусиллями добрих результатів експериментальних досліджень.

Не дивно, що ми були такими легковірними, бо на другий день, коли в лабораторію зайшов професор О. І. Юрженко, довідатися про результати емульсійного окиснення і повірив у чудеса. Він був у захваті від 80 %-го перетворення ІПБ в гідропероксид. Однак, в кінці дня ми не дорахувалися 40 % вихідного ІПБ. Виявилося, що він за допомогою ретельного продування емульсії киснем перейшов через коркові з'єднання у атмосферу лабораторії, якою ми переможно дихали.

Знову змінювати напрями досліджень не випадало, так як професор Юрженко О. І. вже встиг оголосити на Вченій раді тему досліджень (це була майбутня дисертаційна робота Ковбуз М. О.) і навіть її науково-практичні результати.

Роман Володимирович не втрачав доброго настрою і вірив, що все буде добре. І ми, співробітники і студенти, взяли за серйозне систематичне дослідження емульсійного окиснення ізопропілбензолу.

Спочатку герметична скляна установка роботи складала п. Шиманського, який був знаменитим своїми власноручними виробами, які за невеликої габаритності були багатофункційними (водяна мішалка, відбір проб, внесення додатків, термометр, введення газоподібного кисню). Для балону з киснем треба було придумати безпечне місце і провести розведення з партеру на поверх. В ті часи це було пов'язано з оформленням низки дозволів різних комісій і нашим пошуком майстрів і виконавців робіт, а час йшов, і експеримент

оптимізували теоретично з метою скорочення кількості паралельних дослідів. Переоблаштовуємо дещо лабораторію, стараємося не торкатися стола Романа Володимировича, який не терпів побутових змін. І під час навіть невеличкого ремонту втрачав весь запас доброго гумору, що деколи пережити було важче, аніж сам ремонт.

Основні напрями досліджень Р.В. Кучера, пов'язані з хімічною рівновагою:

1. Кінетика та механізми рідкофазного окиснення органічних сполук: Кучер детально вивчав швидкості та механізми реакцій окиснення в органічних системах, аналізуючи утворення та поведінку вільних радикалів. Ці дослідження сприяли глибшому розумінню динамічної рівноваги між реагентами та продуктами реакції.

2. Теорія ланцюгових реакцій з інгібіторами: у 1962 році він відкрив кінетичний закон накопичення проміжного продукту, який утворюється за молекулярним механізмом і витрачається за ланцюговим механізмом у присутності сильного інгібітора. Це відкриття дозволило краще зрозуміти умови досягнення рівноваги в таких системах.

3. Дослідження топохімічних особливостей вільнорадикального окиснення вуглеводнів у емульсіях: він встановив специфічні характеристики цих процесів, що допомогло зрозуміти, як рівновага встановлюється в складних багатофазних системах.

Хоча прямих робіт, присвячених виключно теорії хімічної рівноваги, у доробку Кучера може бути небагато, його дослідження значно розширили розуміння динамічних процесів, які ведуть до встановлення рівноваги в хімічних реакціях. Прикладом успішного застосування теорії ланцюгових реакцій до удосконалення процесу автоокиснення вуглеводнів киснем повітря є сумісне отримання фенолу і ацетону внаслідок окиснення ізопропілбензену. Пошук оптимальних умов проведення цього процесу привів до застосування лужної емульсії: ізопропілбензен, емульгований у водному розчині лужного агента з додатками детергентів.

Окиснення вуглеводнів в емульсіях – це складний хімічний процес, що відбувається за участю кисню та призводить до утворення різних продуктів, зокрема спиртів, альдегідів, кислот та оксидів. Емульсії створюють специфічні умови для окиснення, зокрема

підвищену площу контакту між фазами, що може значно впливати на кінетику реакції. Проведення процесу окиснення вуглеводнів у емульсіях накладає ряд особливостей на протікання елементарних реакцій автоокиснення. Проведення процесу автоокиснення в емульсійному середовищі дозволило добитися високих виходів основного продукту – гідропероксиду при високих швидкостях реакції.

Глибоко вникаючи у кінетику та механізм автоокиснення вуглеводнів в емульсіях [15–31], Роман Володимирович із співробітниками шляхом детальних експериментальних досліджень встановив оптимальне співвідношення фаз емульсійної системи, електролітного складу середовища, можливість багаторазового використання водної фази у процесі емульсійного окиснення ізопропілбензену, вибір емульгаторів.

Всі ці дослідження доповнювали знання кінетики елементарних реакцій, що, в свою чергу, були підґрунтям для раціонального вибору способу стимулювання реакції з метою досягнення селективності її протікання.

При температурах нижчих 100 °С основним продуктом окислення алкілароматичних вуглеводнів є гідропероксид (ГП). Однак при низьких температурах швидкість нагромадження гідропероксиду у реакційній системі дуже повільна (рис. 3.1).

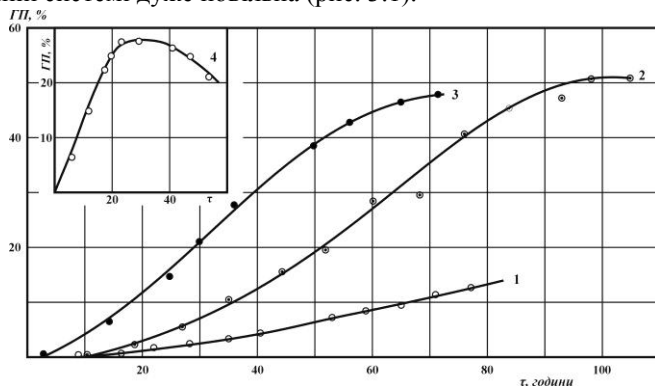


Рис. 3.1. Залежність швидкості нагромадження гідропероксиду ізопропілбензену в процесі рідиннофазного окиснення від температури: 1 – 80 °С; 2 – 90 °С; 3 – 110 °С; 4 – в присутності мідного скелетного каталізатора.

Якщо у випадку гомогенного окиснення зародження процесу зумовлюється тільки термічною активацією молекул ізопропілбензену, то оправданою є невисока початкова швидкість нагромадження гідропероксиду при 80 °С, яка підчас спостереження зростає до сталої величини 0,23 ГП %/год (рис. 3.1).

При 90 °С вже після 20-25 годинного повільного періоду реакція прискорюється і встановлюється стаціонарний період швидкості нагромадження 0,83 ГП %/год, що сповільнюється через 50–60 год (рис. 3.1, крива 2). Кінетична крива набуває S – подібного характеру. При 110 °С швидкість нагромадження гідропероксиду при помітному зменшенні і індукційного періоду (рис. 1, крива 3). S – подібний характер кінетичної кривої чіткіший. В присутності мідного скелетного каталізатора (рис. 1, крива 4) вже при 80 °С абсолютно відсутній індукційний період і швидкість процесу майже відразу досягає постійного значення, яке рівне 2,8 ГП %/год. Однак максимальна концентрація пероксиду не досягає навіть 30 % у зв'язку утворенням великої кількості побічних продуктів.

Аналіз кінетики нагромадження кислотних продуктів (табл. 3.1) в процесі гомогенного окиснення при 110 °С і каталітичного при 80 °С у присутності скелетного мідного каталізатора однозначно підтверджує високий процент непродуктивного перетворення ізопропілбензену в гідропероксид.

*Таблиця 3.1. Збільшення концентрації кислот
у процесі окислення ізопропілбензену при 110 °С*

%, ГП	9,85	23,5	39,0	47,0
Кислот. екв/мл·10 ³	1,60	1,81	1,83	1,92

Початкова низька концентрація кислих продуктів у присутності скелетного мідного каталізатора помітно зростає навіть при зниженні температури окиснення на 30 °С, тобто 80 °С. При досягненні вмісту гідропероксиду до 27,5 % вміст кислот досягає вже 14,3 екв/мл·10³.

Отже, експериментально чітко простежується закономірність гальмування нагромадження цільового продукту внаслідок збільшення концентрації інгібіторів основної реакції. У зв'язку з цим дуже перспективним виявилось введення в систему лужної водної фази, яка буде нейтралізувати інгібітори в момент їх утворення. З цією метою

використовували 0,1 н розчин соди з $pH = 9,9$ при температурі $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.2).

Введення лужної водної фази зумовлює крім підвищення швидкості нагромадження гідропероксиду також і збільшення його граничної концентрації, що особливо помітно при температурі $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однак при рівних об'ємах лужної і вуглеводневої фази процес нагромадження гідропероксиду припиняється дещо раніше, ніж при співвідношенні фаз 1:4.

Детальніше вплив співвідношення фаз досліджувався при температурі $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Співвідношення фаз змінювалося від 2:1 до 1:12. Якщо швидкість нагромадження гідропероксиду в процесі гомогенного окислення при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ дорівнює $0,83\text{ ГП \%/год}$, то при введенні в систему 0,1 н розчину соди в об'ємі $1/3$ загального об'єму системи швидкість окислення зростає до $2,1\text{ ГП \%/год}$.

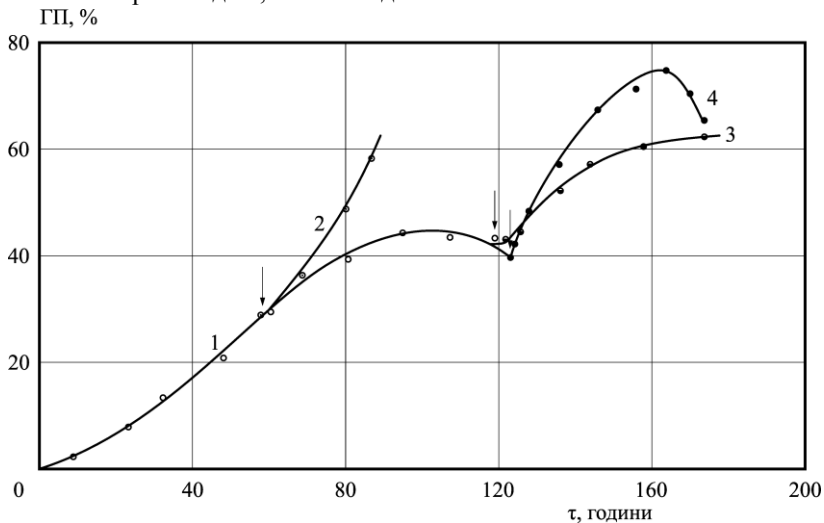


Рис. 3.2. Кінетичні криві окиснення ізопропілбензену: 1 – в гомогенній рідкій фазі; 2, 3 – після введення 0,1 н розчину соди; 4 – після введення 0,1 н розчину соди з попереднім промиванням. Температура $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Збільшення фаз до 1:1, 1:4 вже не зумовлює значного пришвидшення нагромадження гідропероксиду, але індукційний період зменшується. При співвідношенні фаз 1:8, 1:12 індукційний період практично відсутній.

Збільшення об'єму водної фази по відношенню до вуглеводневої пришивидшує процес нагромадження гідропероксиду в окиснювальній системі вцілому. Через перехід великої кількості гідропероксиду у водну фазу і його розклад, зменшується загальна межа його нагромадження. З іншого боку кількість лужних додатків, які містяться в невеликому об'ємі водної фази не може забезпечити повного вимивання інгібіторів. Для детального вивчення процесу окислення, проводились дослід з використанням розчинів лугу і соди різної концентрації. Зміна рН середовища від $\text{pH} = 9,9$ до $\text{pH} = 13$ зумовило збільшення швидкості від $0,49 \text{ ГП\%/год}$ до $1,1 \text{ ГП\%/год}$.

Необхідно також зазначити, що при окисненні в емульсії з дистильованою водою без електролітичних додатків дуже довгий час гідропероксид в системі, практично, не утворюється.

Багаторазове використання водної фази при окисненні ізопропілбензолу в емульсії дозволило встановити її роль. З одного боку водна фаза відіграє інгібуючу роль, а з іншого – у водній фазі, яка використовується повторно, вже є невелика кількість гідропероксиду, який може ініціювати реакцію окислення. Однак використання водної фази не може бути безконечним.

На основі проведення великої кількості дослідів було встановлено, що окислення алкілароматичних вуглеводнів (наприклад, ізопропілбензолу) в лужних емульсіях ($\text{pH}=10$) при температурах $80 - 90^\circ\text{C}$ відбувається швидше і до вищих граничних концентрацій гідропероксиду. Це зумовлено кінетичною роллю водної фази в процесі окислення вуглеводнів. Вплив водної фази на кінетику процесу ще більше посилюється при додаванні емульгаторів. Топологію емульсійного окислення вуглеводнів можна розглядати по аналогії з емульсійною полімеризацією.

Хоч Роман Володимирович був в душі теоретиком, але одержавши такі вагомні експериментальні результати і висновки про вільнорадикальні процеси окиснення і апробовані в лабораторії, пристосував їх до промислового тонажного синтезу і тому вони були впроваджені на підприємствах. Ідеї Романа Володимировича Кучера стосовно закономірностей вільнорадикальних процесів продовжують реалізовуватися в різних наукових установах, зокрема, на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Наприкінці життєвого шляху здійснилася ще одна мрія академіка Романа Кучера – за його активною участю відновилася діяльність Наукового Товариства Т. Шевченка у Львові. Роман Володимирович доклав усіх зусиль до організації першої Всеукраїнської конференції “Історія хімічної науки в часи діяльності НТШ та Української Академії наук”, що відбулася 14–16 травня 1991 року і мала широкий резонанс серед хіміків України. З цього часу започатковано проведення Всеукраїнської конференції “Львівські хімічні читання”, яка відбувається кожні два роки у стінах хімічного факультету Львівського національного університету.

Будучи широко ерудованим, він без особливих зусиль знаходив спільну мову з молодіжною учнівською аудиторією і тому з радістю і ентузіазмом працював в Малій академії наук (МАН) на посаді віце-президента МАН.

EVENTUS ACTA PROBAT

1. Роман Володимирович Кучер / *Укладачі Є. Гладішевський, М. Ковбуз, Р. Макітра, О. Єзерська* / Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка, 2000. 80 с.

2. *Опейда Й. О.* Академік Роман Володимирович Кучер. Донецький період. Вінниця: Твори, 2020. 53 с.

3. *Горак Р.* Академік Роман Кучер: біографічний нарис. Львів: Українська академія друкарства, 2021, 236 с.

4. Нариси про видатних людей Донбасу. Донецьк: Східний видавничий дім, 2011. 216 с

5. Кучер Роман Володимирович / *Г. Г. Мідяна* / Енциклопедія Сучасної України [Електронний ресурс] / Редкол. : І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк [та ін.]; НАН України, НТШ. Київ: Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2016.

6. Роман Володимирович Кучер (До 75-річчя від дня народження). Бібліогр. довід. Л., 2000.

7. Роман Володимирович Кучер (до 90-річчя від дня народження) // *Праці НТШ. Хім. науки.* 2015. Т. XLII. С. 111–112.

8. *Кучер Р. В.* Исследование величины и формы мицелл некоторых сульфированных эмульгаторов в связи с применением их при полимеризации углеводородов в эмульсиях : Автореф. дис. канд. хим. наук. Львов, 1952. 14 с.

9. Юрженко А. И., Кучер Р. В. Исследование коллоидной (сопряженной) растворимости судана-III в водных растворах алкилбензол-сульфопроизводных. *Коллоид. журн.* 1952. Т. 14, вып. 4. С. 283–288.
10. Кучер Р. В., Иванова Н. Я., Цимбалистая Л. И. Влияние сопряженной растворимости судана III на величину мицелл некаля. *Учен. зап. Львов. ун-та им. И. Франко. Сер. хим.* 1955. Т. 34, вып. 4. С. 39–44.
11. Кучер Р. В., Казьмін С. Д. Колоїдно-хімічні властивості водних розчинів тетралінсульфонату натрія. *Доп. та повідомл. Львів. ун-ту ім. І. Франка.* 1955. Вип. 6, ч. 2. С. 140–141.
12. Кучер Р. В., Ковбуз М. А. Исследование коллоидных свойств растворов некоторых сульфомыл. *Коллоид. журн.* 1956. Т. 18, вып. 2. С. 193–198.
13. Кучер Р. В., Юрженко А. И. Скорость распада гидроперекиси изопропилбензола в водных растворах эмульгаторов. *Коллоид. журн.* 1956. Т. 18, вып. 5. С. 555–561.
14. Кучер Р. В., Яворовский А. А., Ковбуз М. А. Изучение коллоидных свойств эфиров сульфоянтарной кислоты. I. Эфиры низших алифатических спиртов. *Коллоид. журн.* 1957. Т. 9, вып. 4. С. 454–458.
15. Енальев В. Д., Кучер Р. В., Юрженко А. И. К вопросу о влиянии распределения гидроперекисей между фазами на скорость некоторых реакций в эмульсиях. *Докл. и сообщ. Львов. ун-та им. И. Франко.* 1957. Вып. 7, ч. 3. С. 201–204.
16. Кучер Р. В., Юрженко А. И., Ковбуз М. А. Окисление кумола молекулярным кислородом в эмульсиях в присутствии различных эмульгаторов. *Докл. АН СССР.* 1957. Т. 117, № 4. С. 638–640.
17. Яворовский А. А., Кучер Р. В., Галибей Л. И., Ковбуз М. А., Черная М. А. Синтез и характеристика коллоидных свойств ряда сольэфиров сульфоянтарной кислоты. *Сб. трудов Укр. НИИ полигр. пром-сти.* 1957. Вып. 5. С. 55–76.
18. Кучер Р. В., Енальев В. Д., Юрженко О. І., Ковбуз М. О. Вплив молекулярної ваги третинних вуглеводнів на їх здатність до окислення в рідкій фазі та в емульсіях. *Хім. зб. Львів. ун-ту ім. І. Франка.* 1958. Т. 46, вип. 5. С. 13–16.
19. Кучер Р. В., Юрженко О. І., Ковбуз М. О. Про шляхи прискорення реакції окислення ізопропілбензолу в рідкій фазі. *Хім. зб. Львів. ун-ту ім. І. Франка.* 1958. Т. 46, вип. 5. С. 17–20.
20. Кучер Р. В., Юрженко А. И., Ковбуз М. А. Исследование окисления третичных углеводородов в эмульсиях молекулярным кислородом / В кн.: Окисление углеводородов в жидкой фазе: Сб. статей / М.: Изд-во АН СССР. 1959. С. 212–219.

21. Кучер Р. В., Юрженко А. И., Ковбуз М. А. Некоторые эмульгаторы как кинетические факторы окисления кумола в эмульсиях. *Коллоид. журн.* 1959. Т. 21, вып. 3. С. 309–314.

22. Кучер Р. В., Ковбуз М. А. О роли водной фазы в процессе эмульсионного окисления изопропилбензола. *Журн. физ. химии.* 1959. Т. 33, вып. 2. С. 429–436.

23. Кучер Р. В., Казьмин С. Д., Юрженко А. И. О некоторых кинетических особенностях эмульсионного окисления углеводородов. *Сб. науч. тр. Ин-т физ.-орг. химии АН БССР.* 1960. Вып. 8. С. 132–137.

24. Кучер Р. В., Ковбуз М. А., Юрженко А. И. О распаде гидроперекиси изопропилбензола при жидкофазном гомогенном и эмульсионном окислении углеводорода. *Сб. науч. тр. Ин-т физ.-орг. химии АН БССР.* 1960. Вып. 8. С. 22–31.

25. Ковбуз М. О., Кучер Р. В., Юрженко О. І. Кінетика емульсійного окислення ізопропілбензолу молекулярним киснем. *Доп. та повідомл. Львів. ун-ту ім. І. Франка.* 1961. Вип. 9, ч. 2. С. 82–84.

26. Кучер Р. В., Казьмин С. Д., Ковбуз М. А. О некоторых особенностях солевого катализа при окислении алкилароматических углеводородов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1961. Т. 4, № 6. С. 971–976.

27. Кучер Р. В., Ковбуз М. А., Теодорович Р. Е. Об адсорбционной очистке изопропилбензола. *Журн. прикл. химии.* 1961. Т. 34, вып. 3. С. 598–603.

28. Кучер Р. В., Ющенко Т. М. Жидкофазное окисление п-диизопропилбензола в присутствии соды и стеарата натрия. *Журн. прикл. химии.* 1962. Т. 35, вып. 9. С. 2068–2073.

29. Кучер Р. В. Физико-химическое исследование процесса жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов: Автореф. дис. д-ра хим. наук. Одесса, 1963. 24 с.

30. Кучер Р. В., Шевчук И. П. Влияние растворителей на кинетику жидкофазного окисления нонена-1 и изопропилбензола. Тез. докл.: Седьмая укр. респ. конф. по физ. химии (Донецк, 31 окт. – 3 нояб. 1966). С. 78-79.

31. Кучер Р. В. Кинетика жидкофазного окисления алкилароматических и олефиновых углеводородов. Тез. докл.: Седьмая укр. респ. конф. по физ. химии (Донецк, 31 окт. – 3 нояб. 1966). С. 4-5.

Розділ 4

Спомин про дворічне керування кафедрою хімічної технології переробки нафти та газу Львівської політехніки

Володимир ГУМЕНЕЦЬКИЙ

*Декан факультету технології органічних речовин,
Національного університету "Львівська політехніка"
(1991 – 2001 р. р.)*

В 1924 р. на Хімічному факультеті Львівської політехніки була утворена Кафедра технології нафти і газу земного, а Сенат Львівської політехніки призначив професора Станіслава ПІЛЯТА завідувачем новоствореної кафедри і очолював її до липня 1941 р. В подальшому кафедрі очолювали:

1944 – 1945 р. р.: ПІЛЯТ Єва Казимирівна, в. о. доцента, в. о. зав. кафедри;

1945 – 1958 р. р.: ПОПОВ Сергій Миколайович, доцент, к. т. н.;

1959 – 1980 р. р.: ГРИНЕНКО Борис Степанович, професор, д-р техн. наук;

1980 – 1982 р. р.: КУЧЕР Роман Володимирович, професор, д-р хім. наук, академік АН УРСР; 4 листопада 1982 р. Президія АН УРСР призначила академіка Романа Кучера виконувачем обов'язків директора Інституту геології і геохімії горючих копалин АН УРСР.

1983 – 1994 р. р.: ШЕВЧУК Василь Устинович, професор, д-р техн. наук;

1994 – 2021 р. р.: БРАТИЧАК Михайло Миколайович, професор, д-р хім. наук;

2021 р. і до тепер ГРИНИШИН Олег Богданович, професор, д-р техн. наук.

До 1973 / 1974 навчального року профілююча кафедра мала назву "Хімічна технологія переробки нафти та газу (ХТНГ)". Саме в 1974 р.

кафедра отримала назву “Технологія нафти та нафтохімічного синтезу (ТННС)” по об’єднанні її з кафедрою “Технологія основного органічного та нафтохімічного синтезу та синтетичного каучуку (ТОНС)” під керівництвом професора Гриненка Бориса Степановича.

Штат кафедри ТННС налічував 13 штатних одиниць, а саме: завідувач кафедри, професор Гриненко Борис Степанович; професор Толопко Дмитро Костянтинович; доценти, к. т. н.: Данілова Олександра Іванівна, Зелізний Андрій Михайлович, Квітковський Леонід Миколайович, Макітра Роман Григорович, Мокрий Євген Миколайович, Мокрівський Теодор Михайлович, Прокопєць Михайло Михайлович, Федевич Євген Васильович; старші викладачі, к. т. н.: Антонишин Василь Іванович, Пиріг Ярослав Миколайович; асистент к. т. н. Балінський Іван Семенович.

15 вересня 1980р. за станом здоров’я Гриненко Б. С. перейшов на посаду професора кафедри і за конкурсом завідувачем кафедри став доктор хімічних наук, професор, академік АН УРСР Роман Володимирович Кучер. На той час його науковий доробок нараховував понад 270 наукових праць, 11 авторських свідоцтв, три монографії, підготував 44 кандидати наук і був науковим консультантом у двох докторантів.

З таким науковим багажем у Львівському політехнічному інституті почав працювати перший академік – надзвичайно скромний і дружелюбно науковець, педагог. Коли на Раді ЛПІ його запитали щодо методів керівництва, то він відповідь була такою: *“Я прийшов на кафедру, аби допомагати її співробітникам, а не заважати і не нав’язувати їм своєї волі”*.

На кафедрі Р. В. Кучер проводився так, що кожен зі співробітників відчував його зацікавленість до себе своєї праці. Спілкувався і зі мною, про мої наукові здобутки, тематика наукових досліджень, як довго на посаді асистента, чому з навчального процесу перейшов на наукову роботу молодшим науковим співробітником Проблемної науково дослідної лабораторії, був переведений на посаду старшого наукового співробітника ПНДЛ за конкурсом 26 жовтня 1977 р., а 1 вересня 1979 р. знову повернувся в навчальний процес асистентом за конкурсом; про сімейний стан, хто дружина і скільки дітей виховуємо, а на завершення запитав, чи згодився б я залишитися заступником завідувача кафедри ТННС, а саме його заступником. Я

погодився. Згодом Роман Володимирович розказав, що і з якою відповідальністю входить в мої обов'язки, які адміністративні документи можна підписувати на свій розсуд, що виходять з кафедри, а які необхідно давати йому на ознайомлення і на підпис. Поки академік Роман Кучер очолював кафедру технології нафти і нафтохімічного синтезу ніяких зауважень до виконання мною моїх обов'язків в нього до мене, його заступника, не було. 28 вересня 1981 р. я був переведений на посаду доцента кафедри технології нафти та нафтохімічного синтезу за конкурсом.

Завдяки завідувачу кафедри мала детальну інформацію щодо проведення в СРСР наукових і науково-технічних конференцій, міжнародних симпозіумів і наукових семінарів, і співробітники кафедри брали активну участь в таких заходах у Баку, Новосибірську, Ташкенті, Москві, Мінську, Тобольську, Томську, Тюмені, Києві, Ленінграді, Донецьку тощо. Завідувач кафедри Р. Кучер не припиняв контактів з науковцями Донецька, в якому працював до переїзду у Львів. Під час завідування кафедрою ТННС за його керівництвом захищено в Донецьку 6 кандидатських дисертацій.

Часто відвідував лекції колег і при їх обговореннях висловлював своє бачення викладання.

Розширилась тематика наукових семінарів, і звичайно, їх кількість. У 1980/81 н. р. відбулося 16, а в 1981/82 – 14 наукових семінарів за такою тематикою:

- Дослідження взаємодії дикарбонових кислот з SOCl_2 ;
- Деалкілювання алкілнафталінів без введення водню ззовні;
- Синтез і дослідження ацеталів фурфуролу як селективних розчинників ароматичних вуглеводнів;
- Окиснення альдегідів під впливом ультразвуку;
- Окиснення парафінів у водно-лужному середовищі;
- Вплив добавок на каталітичні властивості TeMoO_x каталізаторів в реакції окиснення ізобутилену;
- Парофазне гетерогенне каталітичне окиснення ненасичених альдегідів;
- Розробка методу одержання 1,3-пропансульфону;
- Синтез похідних α -алкілакрилових кислот;

- Виділення водорозчинних ненасичених кислот з продуктів окиснення вуглеводнів;
- Одержання інгібіторів корозії з екстрактів оливних фракцій нафти;
- Дослідження деяких питань кінетики і механізму окиснення пропілену й ізобутилену на оксидних каталізаторах системи $\text{Me}-\text{TeMoO}_x$;
- Сумісна екстракція ароматичних вуглеводнів і селективне очищення олив;
- Вплив реакційного середовища на окиснення альдегідів;
- Рідкофазне окиснення альдегідів в присутності солей церію;
- Синтез амідів акрилових кислот та їх похідних.

У 1981 р. співробітники кафедри опублікували 39 статей у наукових журналах, 26 тез доповідей на наукових конференціях, одержали 7 авторських свідоцтв на винаходи; у 1982 р. статей – 68; тез – 19; свідоцтв – 19 і 3 закордонні патенти.

Зросли обсяги госпдогвірної тематики, яку виконували в двох науково-дослідних лабораторіях: НДЛ-12 (1981 р. – 81300 крб.; 1982 р. – 124000 крб.) та НДЛ – 37 (1981 р. – 166300 крб.; 1982 р. – 88800 крб.). Наукові дослідження виконували для таких організацій і установ:

- Склозавод. Калінінська обл.
- Бориславський ДНДІХлорпроект.
- Дослідний завод ВНДІПКНафтохім.
- НДІ “Полімер”, м. Дзержинськ.
- ОНПО “Пластомер”, м. Ленінград.
- АН Литовської РСР.
- Калуське ВО “Хлорвініл”.
- АН СРСР.

Академік Р. Кучер читав курси “Теорія технологічних процесів” і “Кінетика Технологічних процесів”, які слухає переповнена аудиторія студентів і співробітників. До нього горнуть студенти, запрошують на “круглі столи”, студентські вечори, в гуртожиток, і академік їм ніколи не відмовляв. Під його керівництвом студенти двічі проходили практику на підприємствах НДР в м. Мерзебург.

Збільшився професорсько-викладацький штат кафедри до 16 осіб: завідувач кафедри, професор, академік АН УРСР Роман Володимирович Кучер; професор Гриненко Борис Степанович; професор Толопко Дмитро Костянтинович; доценти, к. т. н.: Антонишин Василь Іванович, Данілова Олександра Іванівна, Зелізний Андрій Михайлович, Квітковський Леонід Миколайович, Мокрий Євген Миколайович (декан ФТОР) , Мокрівський Теодор Михайлович, Прокопець Михайло Михайлович; старші викладачі, к. т. н.: Пиріг Ярослав Миколайович; асистенти, к. т. н.: Будзан Борис Іванович, Гуменецький Володимир Васильович, Котович Хризант Зенонович, Топільницький Петро Іванович; асистент, к. х. н. Піх Зорян Григорович.

Згідно Постанови № 466 від 4 листопада 1982 року Президії АН УРСР Роман Кучер призначений виконувачем обов'язків директора Інституту геології і геохімії горючих копалин і приступив до роботи 16 листопада 1982 року. Та науковці двох кафедр, а саме кафедри “Хімічної технології переробки нафти і газу” та кафедри “Технології основного органічного та нафтохімічного синтезу”, що були організовані в 1983 р. на основі кафедри “Технології нафти та нафтохімічного синтезу”, продовжували співпрацювати з академіком Романом Кучером.

Розділ 5

**ПРО ПЕРІОД ПРАЦІ АКАДЕМІКА РОМАНА
ВОЛОДИМИРОВИЧА КУЧЕРА
В ІНСТИТУТІ ГЕОЛОГІЇ І ГЕОХІМІЇ ГОРЮЧИХ
КОПАЛИН НАН УКРАЇНИ
(до 100-річчя від уродин)**

Ігор НАУМКО, Андрій ПОБЕРЕЖСЬКИЙ

*Інститут геології і геохімії горючих копалин Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: igggk@mail.lviv.ua*

12 березня 2025 року виповнилося 100 років від уродин Романа Володимировича Кучера, визначного українського ученого фізико-хіміка і геотехнолога, знаного організатора науки і виробництва, доктора хімічних наук, професора, академіка АН УРСР, Лауреата Державної премії України в галузі науки і техніки та Премії ім. Л. В. Писаржевського АН УРСР, Дійсного члена Наукового товариства імені Шевченка, багаторічного директора Інституту геології і геохімії горючих копалин АН УРСР у Львові.

Життєвий і творчий шлях Романа Кучера складався так, що, де б учений не працював, він успішно вирішував важливі завдання на науковій, освітянській та виробничій ниві. Вміння керувати великим науковим колективом, формувати нові наукові напрямки й стало підставою для його призначення на посаду директора Інституту



*Інтелегентний, людяний і
простий, доброзичливий й
доступний, відвертий, завжди
усміхнений – таким
запам'ятався академік
Роман КУЧЕР, директор ІГГК
АН УРСР*

геології і геохімії горючих копалин (ІГТГК) АН УРСР (НАН України), що завжди займав чільні позиції серед установ Відділення наук про Землю НАН України і НАН України.

Історія ІГТГК – історія становлення академічної геологічної науки в Західному регіоні України – нерозривно пов'язана з іменами видатних вчених, які у різні періоди його очолювали. Одним із



Загальні збори Відділення наук про Землю АН УРСР, Інститут геологічних наук АН УРСР (м. Київ). Зліва направо: академік Олег ВЯЛОВ (виступає), академік Роман КУЧЕР, член кореспондент АН УРСР Валентин ДІДКОВСЬКИЙ, 1982 р.

них став Роман Володимирович, розвиваючи наукові дослідження в галузях пошуків, видобування і переробки горючих копалин (нафти, газу, вугілля, сланців), кінетики і механізму процесів рідинно-фазового окиснення органічних сполук, мікробіологічного синтезу біомаси, підвищення нафтовіддачі свердловин, підземної газифікації вугілля. Вони безпосередньо були спрямовані на дальший розвиток науково-виробничого потенціалу заходу України, насамперед паливно-енергетичного комплексу.

Роман Кучер народився у Львові в родині відомого українського фізика, доктора філософії Віденського університету, доктора фізикоматематичних наук, професора Львівського університету імені Івана Франка, члена Наукового товариства імені Шевченка (НТШ) Володимира Кучера. Зі Львова й розпочався творчий ріст допитливого юнака. В 1942–1944 рр. він навчався у Львівському політехнічному інституті на «технічних курсах», а потім – на хімічному факультеті Львівського університету імені Івана Франка, який 1947 р. закінчив з відзнакою і в якому розпочав працювати, спочатку на посаді асистента, а 1952 р після захисту кандидатської дисертації – на посаді доцента кафедри фізичної і колоїдної хімії. 1962 р. під гаслом наближення науки до практики його призначили керівником лабораторії Мінхімпрому

колишнього СРСР в місті Бориславі Львівської області. Після захисту докторської дисертації (1964) він очолює кафедру фізичної і колоїдної хімії Львівського університету імені Івана Франка. В 1965 р. йому присвоїли учене звання професора та обрали членом-кореспондентом АН УРСР.

Надалі, упродовж Донецького періоду діяльності (1966–1980 рр.), Роман Кучер очолював організований ним самим відділ радикальних процесів Донецького відділення фізико-органічної хімії Інституту фізичної хімії АН УРСР, яке згодом було перетворене в Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії АН УРСР (1975). Успішно поєднуючи науково-дослідницьку роботу з педагогічною на кафедрі фізичної хімії в Донецькому університеті, в Донецьку він створив наукову школу хіміків, оригінальні дослідження якої з фундаментальних і прикладних питань фізико-хімії вносять вагомий вклад в науку. Визнанням його наукових здобутків стало обрання 1972 р. академіком АН УРСР.

Повернувшись до рідного Львова, Роман Кучер в 1980–1982 рр. завідує кафедрою технології нафти і нафтохімічного синтезу Львівського політехнічного. інституту, де очолює дослідження в галузі



На одній з Міжнародних нарад в Інституті. Зліва направо: академік Григорій ДОЛЕНКО, академік Олег ВЯЛОВ, академік Роман КУЧЕР, 1984 р.

синтезу практично важливих кисневмісних органічних сполук – оксидів, олефінів і кислот, а також енергетичної переробки менілітових сланців.

Новий період наукової і організаційної діяльності академіка Романа Кучера пов'язаний з ІГТГК АН УРСР, коли він очолював Інститут, а також відділ хімії органічних мінералів Інституту (з 1982

хімії окиснювальних процесів) з 1982 по 1986 рр. Йому поставили чітке завдання: сконцентрувати зусилля колективу на геотехнологічному і фізико-хімічному та природоохоронному наукових напрямках. У тих непростих умовах за його керівництва Інститут працював відповідно до

вимог, які пред'являються до академічних установ, з цілеспрямованим орієнтуванням колективу на потребу комплексування фундаментальних проблем геології і геохімії горючих копалин з вирішенням питань геотехнології та фізико-хімічної переробки корисних копалин і охорони довкілля, як вимагало того дня. Належно і планово велася науково-дослідна робота, захищалися докторські і кандидатські дисертації, видавалися монографії, продовжували набір молодих спеціалістів. Проводили наукові конференції всесоюзного рівня, конференції молодих учених і спеціалістів. Належно працювала аспірантура. Проводилися й різноманітні науково-просвітницькі заходи як от відзначення святкових, ювілейних й урочистих дат, урочистості до Шевченківських днів, екскурсії до геологічного музею Інституту тощо.



*Академік Роман КУЧЕР в лабораторії
відділу окиснювальних процесів Інституту,
1984 р.*

Так цілеспрямовано Роман Володимирович продовжив працювати й у створеному ним та очолюваному до кінця життя Відділенні фізико-хімії і технології горючих копалин (ВФХТГК) Інституту фізичної хімії (ІФХ) ім. Л. В. Писаржевського НАН України (на основі відділу окиснювальних процесів ІГГК НАН УРСР), будучи водночас завідувачем відділу хімії окиснювальних процесів, а також заступником директора з наукової роботи ІФХ ім. Л. В. Писаржевського НАН України (1986 – 1991 рр.).

Це – вагомий доказ, що, як власне особистість академіка Романа Кучера, так і його науковий напрямок, здобутки й досвід, давали йому змогу здійснювати керівництво ІГГК на належному рівні, однак планомірному розвитку ситуації завадила складна тогочасна ситуація, як у країні, так і в Інституті. Історія вже давно розсудила ученого як директора та його опонентів, відвівши кожному належне місце на п'єдесталі наукових розвідок в царині досліджень горючих копалин, адже якраз вирішення фізико-хімічних проблем горючих копалин вдало

доповнювало б тематичні дослідження ІГТГК НАН України. Час і розвиток подій показали, що академік Роман Кучер був на вірному шляху і передбачав розвиток різнопланових досліджень горючих копалин на перспективу, в контексті завдань сьогодення. Поза тим, коли постало питання про оптимізацію НАН України, Інститут беззастережно підтримав Відділення у його прагненні залишатися самостійною установою з виконання і координації науково-дослідних робіт з фізико-хімічного напрямку у Західному регіоні України.

Зараз ІГТГК НАН України та ВФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України займаються різними напрямками дослідження горючих копалин України: від геолого-геохімічних до геотехнологічних й фізико-хімічних та природничо-охоронних, комплексування яких на засадах державницького підходу якраз й обґрунтовував академік Роман Володимирович Кучер. Ідеї великого ученого щодо співпраці й надалі об'єднують наші колективи в отриманні результатів, вкрай потрібних для зміцнення обороноздатності за умов воєнного стану, а ще більше – при закінченні російсько-української війни в період відновлення економіки та післявоєнної відбудови держави, насамперед для потреб Західного регіону, найменш зачепленого бойовими діями.

Уродженець славної Галичини з інтелігентної львівської родини академік Роман Кучер – непересічна особистість, людина з широким світоглядом, зі своєрідною філософською манерою мислення, видатний учений й талановитий організатор і дослідник. Людяний і простий, доброзичливий й доступний, відвертий, завжди усміхнений – ось основні риси Романа Володимировича. З ним було легко спілкуватися і працювати, стиль його керівництва був м'яким, спокійним, виваженим, хоча й вимогливим. Йому було властиве почуття нового, вміння бачити перспективи наукового розвитку і росту, бажання сприяти становленню і розвитку науки в Україні та зростанню її авторитету у світі, прагнення залучати до праці в нових наукових напрямках молодих дослідників. Постать видатного науковця і знаного популяризатора науки вражає масштабністю, адже він залишив після себе потужні наукові школи, які продовжують розпочату ним справу і з яких вийшло понад 70 кандидатів і 10 докторів наук. Перу професора належить понад 450 наукових праць, зокрема 10 монографій та ряд винаходів. Науковий доробок і діяльність ученого гідно відзначено на державному рівні присудженням йому Премії ім. Л. В. Писаржевського АН УРСР у 1975 р

і Державної премії України в галузі науки і техніки у 1993 р. (помертньо).



Відзначення Шевченківських днів в Інституті (до 170-річчя від уродин Тараса ШЕВЧЕНКА). На передньому плані – академік Роман КУЧЕР, праворуч – член кореспондент АН УРСР Василь КІТИК, 1984 р.

Романа Кучера також було удостоєно почесного звання Дійсного члена НТШ (1992), проте, на жаль, лише помертньо. Вже наприкінці життєвого шляху, 1989 року, він у складі групи львівських учених ініціював відродження діяльності товариства і саме тоді його було обрано членом НТШ у Львові та членом Ради товариства. Цю славну сторінку діяльності було детально сха-

рактизовано на засіданнях Хімічної і Геологічної комісій НТШ, присвячених 100-річному ювілею ученого, які провели в березні 2025 р.

Отож, частка життя й творчості, наукових здобутків академіка Романа Кучера по праву належить й Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, очолюючи який, він розвинув засади, закладені свого часу плеядою видатних українських учених, доклав значних зусиль до збереження всесвітньо відомих наукових шкіл та високого інтелектуального потенціалу, здатного вирішувати пріоритетні проблеми академічної науки на рівні світових стандартів, про що свідчить віднесення Інституту нині до категорії «А».

Автори статті-спогадів пишаються, що у ті вже далекі часи вони були поруч з директором, академіком Романом Кучером: молодий т. в. о. ученого секретаря Інституту Ігор Наумко та юний аспірант Андрій Побережський. І назавжди збережемо у серці й душі світлу пам'ять про Велику Людину – академіка Романа Володимировича Кучера!

Розділ 6

ВРАЖАЮЧА ПОСТАТЬ, НАДИХАЮЧА ОСОБИСТІСТЬ – ЦЕ НАШ РВ!

Тетяна ШЕНДРИК

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України
Харківське шосе, 50, Київ, 02155, Україна
e-mail: shendriktg@gmail.com*

Так сталося, так збіглося, що 2025 рік став ювілейним для Романа Володимирова Кучера (РВК) (100-річчя від Дня народження), 50-річчям створення нашого славного Інституту – ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України, та моїм 50-річчям з початку наукової діяльності, вірніше, півсторіччям праці в наукових академічних установах України. Як би там не було, а треба щось згадати, щось підсумувати, за все подякувати долі.

Звісно, постать і особистість академіка Р.В. Кучера мало кого могла залишити байдужим. Підпали під його чарівність і ми, тогочасні студенти хімічного факультету Донецького державного університету. Нам він викладав “Історію хімії”. Але все ж таки вибір кафедри для подальшого навчання на користь фізичної хімії був зроблений мною завдяки найкращому (на мій погляд) учневі РВ – кандидату хімічних наук Йосипу Олексійовичу Опейді (ОЙО). Значно пізніше я усвідомила, як мені пощастило спілкуватися і навчатися у колі непересічних особистостей, найпершою з яких як раз і був РВК [1].

Робота на кафедрі почалася зі СНТ (студентського наукового товариства, у той час –СНО) у маленькій лабораторії ОЙО. Від доручив мені прокалібрувати весь мірний посуд, що знайшовся у лабораторії. Тоді я відбракувала 1 (один) мірний циліндр. Все інше годилося для аналітичної роботи. Не знаю, який висновок щодо мене зробив тоді ОЙО, але на 4 курсі я опинилася у руках світлої пам’яті Валентини Олексіївни Компанець, яка займалася процесами окиснення вугілля Донбасу, а найглибше, його початковою стадією – утворенням і

формуванням пероксидних груп органічної маси вугілля (ОМВ). З опанування доволі непростої і погано відтворюваної методики визначення пероксидних груп і почався мій шлях у вуглехімічну науку. Гадаю, саме з ініціативи (пропозиції) РВК я опинилася на ниві нерідинно-фазного окиснення вуглеводнів, а саме у процесі дослідження інгібованого середньотемпературного окиснення викопного вугілля.

Приємно згадати, що моя перша дисертаційна робота виконана і захищена під безпосереднім “наглядом” і керівництвом Романа Володимировича, що відбулося у наших спільних працях, опублікованих у провідних фахових виданнях тодішнього часу [2–4].

Узагальнення робіт з дослідження закономірностей окиснення викопного вугілля різного ступеня метаморфізму, його мацералів (петрографічних складових ОМВ) та визначенню частки радикально-ланцюгового механізму окиснення втілювалося при виданні монографії [5]. Останній розділ монографії був складений переважно з результатів моєї кандидатської дисертації, де вперше за допомогою методу інгібіторів розрахована довжина ланцюгу радикально-ланцюгового перебігу процесу твердо-фазного окиснення вугілля.

Свого часу після захисту мною дипломної роботи РВ якимось чином спонукав мене зайнятися стабільними радикалами вугілля. Пішла в учні до Леоніда Лук’яненка, що єдиний у відділі радикальних процесів досліджував тоді парамагнітні центри та їхні перетворення в процесах, зокрема, окиснення речовин різної природи молекулярним киснем. За його допомогою опанувала радіоспектрометр РЕ-1301, потім другий – РЕ-1306. Дуже знадобилися ці практичні знання і навички не тільки для моїх робіт, але й для кандидатських дисертацій вже моїх учнів і моєї докторської. Остання про резервні ресурси країни. Сподіваюсь, що монографія про солоне вугілля [6] як ресурс з відкладеним попитом [7] особливо цінна тепер, бо там йдеться, між іншим, про суттєво підвищений (у порівнянні з ізометаморфним несолоним вугіллям) вміст мікроелементів як токсичних (Hg, Pb), так і цінних (Ge, Ti, W, Mo, Nb).

Про відділ радикальних процесів. ...Ходили чутки, що РВК обирає до свого колективу людей за принципом: “Головне, щоби людина була порядна!”. А ще жартував (а може, й ні?), що жінок бере у колектив “для прикрашання лабораторій”. Вважалося, що це йому вдалося (див. нижче фото відділу та [1]). Але певна частина жінок, що керувалися настановою-

ми РВК, не тільки прикрасили хімічні лабораторії, але й внесли гідний внесок у розвиток фізичної хімії, полімерної хімії та хімії вугілля [1, 5, 6].



Фото основної частини співробітників відділу радикальних процесів (без «полімерної» частини), зате з вченим секретарем ІнФОВ тих часів – Марченком В. (праворуч від академіка).

Опосередкований довготривалий вплив РВ на наукові інтереси і досягнення його послідовників та учнів-вуглехіміків відображається у великій низці фахових робіт, посилання на деякі з них наведені тут [8–12]. Не цурався академік Р. Кучер і суспільного життя Інституту.



На передньому плані академік Р. В. Кучер (завідувач відділу радикальних процесів ІнФОВ НАН України), академік Л.М. Литвиненко (директор ІнФОВ НАН України). Праворуч – заступник директора ІнФОВ НАН України, к. х. н. Л. М. Капкан. Донецьк, приблизно 1979 рік.

Мав своє розвинене почуття гумору і цінував його в інших. Із задоволенням брав участь у тематичних “посиденьках” відділу, які досить детально описав ОЙО в своїх ремінісценціях [1], але й щиро реагував на вистави інститутського аматорського ТАМу (“*Театру Академічних Мініатюр*”).

Про Університети і РВК. Про викладацьку, науково-дослідну та організаційну роботу Романа Володимировича у Донецьку докладно висвітлено у ремінісценціях ОЙО до 95-річчя РВК [1].

А я мушу згадати про святкування у 2019 р. 50-річчя хімічного факультету Донецького університету ім. В. Стуса, що з 2014 року



Фото з доповіді декана хімічного факультету проф. Олександра Шендрика з нагоди ювілею хімічного факультету ДонНУ, Вінниця, 2019 рік.

розташувався у м. Вінниця. У доповіді декана хімічного факультету проф. Олександра Шендрика з нагоди ювілею хімічного факультету ДонНУ було згадано всю історію створення спочатку Педагогічного інституту, потім Донецького державного університету, пізніше Донецького національного університету імені Василя Стуса. Наведені унікальні кадри планів, розвитку, будівництва окремої споруди хімфаку. Та головне, згадані всі знакові ЛЮДИ, що мали стосунок до розбудови факультету. Значна постать серед інших – та одна з

найбільш відомих, то постать академіка Р. В. Кучера. Де б він не розташовувався, Університет своїх фундаторів пам’ятає!

Згадаю ще один університет, Львівський, імені І.Франка. Днями пам’яті та спогадів про РВК стала наша участь у конференції “Львівські хімічні читання 2015 та 2017”, де я 2015 року зробила усну доповідь про практично значущу розробку способу вилучення з коксохімічної смоли низки поліциклічних вуглеводнів – карбазола, антрацена, фенантрена [13]. Були представлені і стендові доповіді ІнФОВ НАНУ. Зі щирою цікавістю ознайомилися ми з Університетом, де навчався Роман

Володимирович, сфотографувалися біля його пам'ятної дошки на території хімічного факультету ЛНУ ім. І. Франка, відвідали лабораторії, де він експериментував, а також завітали на кафедру неорганічної хімії з її потужним історичним фотостендом випускників. Здається, відчули дух і ауру цього історичного навчального закладу Львова, де вчився наш майбутній Вчитель і наставник – неперевершений РВК.

Насамкінець відзначу те, про що згадують ті, хто мав щастя спілкуватися з Романом Володимировичем або вчитися у нього. Всі відзначають щире доброзичливість, почуття гумору та неймовірну ауру Романа Володимировича. Щодо мене, то я не раз помічала, як після простого, начебто, робочого спілкування виходила від нього, наче на крилах. Добрим словом, щирою усмішкою, легкою іронією та порадами він підбадьорював та надихав до роботи.

Саме тому, я думаю, згадані у ремінісценціях Й. О. Опейди [1] учні “гнізда Кучерова” досягли певних вершин у науці. Не зважаючи вже і на їхній поважний вік, багато хто з учнів РВК успішно працюють у різних галузях хімічної науки і промисловості.

Беру на себе сміливість стверджувати, що вони і досі зберігають у серці щире подяку Роману Володимировичу за уроки життя, любові до науки, людяності та якусь невимовну єдність, що з роками не згасла.

1. *Oneйда Й.* Академік Роман Володимирович Кучер. Донецький період. Вінниця: Твори, 2020. 53 с.

2. *Kompanets V. A., Shendrik T. G., Butuzova L. F., Kucher R. V.* Kinetic laws of the change in oxygen-containing groups in the high-temperature oxidation of hard coals. *Solid Fuel Chemistry*. 1977. Vol. 11., Issue 1. P. 23–28.

3. *Shendrik T. G., Popova T. V., Kompanets V. A., Kucher R. V.* Study of the alpha-naphthylamine-inhibited oxidation of hard coals. *Solid Fuel Chemistry*. 1979. Vol.13., Issue 5. P. 8–12.

4. *Shendrik T. G., Lavrenkova N. J., Kompanets V. A.* Coal oxidation inhibited with hydroquinone. *Dopovidi akademii nauk ukrainskoi RSR. Seriya b-geologichni khimichni ta biologichni nauki*. 1978. Issue 1. P. 45–47.

5. *Кучер Р. В., Компанец В. А., Бутузова Л. Ф.* Структура ископаемых углей и их способность к окислению. К.: Наук. думка, 1980. 166 с.

6. *Шендрік Т. Г., Саранчук В. И.* Соленые угли. Донецьк: Східний видавничий дім, 2003. 296 с.

7. Ivanova A. V. High-chlorine coal as a differed demand product. *Geological Journal (Ukraine)*. 2024. No 4. P. 34–42. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.4.206734>
8. Shendrik T. G., Makarova R. A., Zaikovskii A. V. Structural chemical transformations of salty coals in the course of the alkaline hydrolysis. *Khimiya Tverdogo Topliva*. 1993. Vol. 5. P. 14–19.
9. Saranchuk V. I., Zajkovskij A. V., Shendrik T. G. Paramagnetism of low-metamorphized coals treated with solid alkali. *Khimiya Tverdogo Topliva*. 1992. Vol. 5. P. 52–57.
10. Бутузова Л. Ф., Рожков С. П., Маковский Р. В., Рожкова Н. Н., Бутузов Г. Н. Влияние радикальных реакций при термической переработке низкокачественных углей. *Вопросы химии и химической технологии*. 2008. № 5. С. 37–47.
11. Маценко Г. П., Білецький В. С., Шендрік Т. Г. Короткий словник з петрографії вугілля. Донецьк: Східний видавничий дім, 2011. 74 с.
12. Efimova I. V., Smirnova O. V., Shendrik T. G. Antioxidant properties of brown coal humic substances. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2024. № 3. С. 116–121.
13. Фролова І.Б., Шендрік Т.Г. Попов А.Ф. Одержання чистого антрацену з коксохімічних фракцій. Збірник наук. праць XVI наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2015”. Львів. 24-27 травня 2015 р. У2.

Розділ 7

GREAT MAN AND SCIENTIST: ROMAN KUCHER (1925-1991)

Vitaliy TIMOKHIN

*Wisconsin Energy Institute and the Department of Energy Great Lakes Bioenergy
Research Center University of Wisconsin-Madison
1552 University Avenue, Madison, WI 53726, USA
e-mail: vtimokhin50@hotmail.com*

It is my great pleasure to write this paper for the 100th anniversary of the birth wonderful teacher Prof. Dr. Roman Kucher. I'm happy in life that studied and worked together with R. Kucher during 1967-1991 (starting as a student, Department of Chemistry Donetsk State University in 1967). He lived for science and the search for new knowledge in the field of chemistry. His research and writing skills are remarkable, which are seen in many articles and books. The scientific interests R. Kucher included fundamental and applied research: a) kinetics and mechanism of radical and catalytic



processes in liquid-phase oxidation of organic compounds; b) reactivity and selectivity of free radicals and molecules in radical and catalytic reactions; c) microbiological oxidation of organic substrates and coal. I remember the inspiration with which we discussed together our experimental results and worked on scientific publications in the field of kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of organic compounds [1-6]: a) chloroethylenes [1, 2], nitrogen-containing organic compounds [3, 4] and unsaturated substrates [5]; b) high reactivity of chlorine-containing peroxy radicals in oxidation

reactions of chloroethylenes [1, 2]; c) effective method for production of cyclohexanol and cyclohexanone by catalytic oxidation of cyclohexane [6].



Department of Physical Chemistry and Technology of Mineral Fuels, Institute of Physical Chemistry NAS of Ukraine. Lviv 1987 (front row, left to right: A. N. Nikolayevsky, V. I. Timokhin, Y. G. Medvedevskikh, R. V. Kucher, N. A. Kravchuk, Ya. M. Vasyutyn, Ya. V. Hanitkevych; back row: R. I. Flyunt)

Over the years of his scientific, pedagogical and organizational activities, R. Kucher created a scientific school, known for its achievements, which are distinguished by originality, practical significance and are a significant contribution to world science. At the present, students and colleagues continue to work on the fundamental and applied research laid down by the teacher R. Kucher in Ukraine and around the world. As an efficient synthetic strategy, radical and catalytic oxidation reactions demonstrate significant potential in the construction of valuable molecules [7-19]: a) rate constants for the reaction of cumylperoxyl radical with a variety of group 14 hydrides were measured by using inhibited hydrocarbon oxidation methodologies [7]; b) kinetics and mechanism of Ru-catalyzed alkene epoxidation with nitrous oxide as a terminal oxidant was reported [18]; c) aerobic oxidative amination of styrene catalyzed by palladium was

studied and unique Bronsted base-modulated mechanism was postulated [12]; d) three consecutive unimolecular steps were proposed for the unusual rearrangement of silylperoxyl radical [9]; e) first synthesis of natural product (nepetoidin B) was achieved in two steps through Baeyer-Villiger oxidation of commercially available 1,5-bis(3,4-dimethoxyphenyl)-1,4-pentadien-3-one with oxone to produce the tetramethylated nepetoidin B, followed by demethylation using boron tribromide [16]; f) rate constants for the hydrogen abstraction from some silanes and phosphites by alkyl radical, which were not yet available, were carried out by using of one-carbon ring expansion in cyclopentanones as a free-radical clock [19]; g) tris(trimethylsilyl)silane use in chemistry and synthetic strategies for the production of natural complex products and new polymeric materials [17]; h) conversion of allenic amines to lactam scaffolds via a facile $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ catalyzed cyclocarbonylation was developed [14]; i) new synthetic method of cleavage of allylic C-N bonds of amines mediated with thiols was reported [10, 11]; j) formation of sulfonyl radicals and their reactivity to addition to C-C multiple bonds was published [15]; k) 5-*endo-trig* and 5-*endo-dig* radical cyclizations in the light of Baldwin-Beckwith rules were studied [8,13].

The Wisconsin Energy Institute (Department of Energy, Great Lakes Bioenergy Research Center, University of Wisconsin-Madison, USA) is working on one of the most critical challenges of our time – the transition toward to new processes to produce of biofuels and bioproducts from biomass/lignin instead of petroleum [20-26]. The scientists have developed a cost-effective and environmentally sustainable way to make a popular pain reliever (paracetamol) [22] and other valuable products (*p*-coumaric acid) [21] from plants. The fundamental research on the biomass/lignin biosynthesis, lignin chemistry, and their reactions were reported [23-26].

R. Kucher is my teacher in the science and life, and he was for me an example. He knew how to work with people and always helped to resolve scientific and life problems. We were talking about scientific results and accomplishments, future research and perspective directions, about life, art and literature. He paid a lot of attention to young people in their professional growth and sowed the seeds of harmony and tolerance. He was loved, trusted, had authority and great respect among scientific elite and ordinary employees.

We all, his students and colleagues, always remember Roman Kucher as the famous scientist, wonderful, kind man and he will forever remain in our hearts and thoughts.

1. Kucher R. V., Flyunt R. I., Timokhin V. I. Kinetics of the liquid-phase oxidation of tri- and tetra-chloroethylenes. *Kinet. Katal.* 1987. Vol. 28. P. 979–981.
2. Kucher, R. V., Flyunt, R. I., Timokhin, V. I., Makogon, O. I., Matvienko. A. G. Reactivity of chlorine-containing peroxy radicals in the reaction with aromatic compounds. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1990. Vol. 310. P. 137–140.
3. Kucher R. V., Timokhin V. I., Kravchuk N. A., Lutsyk D. S., Sorokovskii A. M. Protonation and reactivity of N-heterocycles in reaction with peroxy radicals. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1987. Vol. 297. P. 1418–1421.
4. Kucher R. V., Kravchuk N. A., Surina N. Ya. Kinetic regularities of liquid-phase oxidation of tetramethylurea. *Ukr. Khim. Zh.* 1990. Vol. 56. P. 871–874.
5. Kucher R. V., Timokhin V. I. Reactivity of unsaturated compounds in reaction with peroxy radicals. *Petrol. Chem. USSR.* 1986. Vol. 26. P. 205–214.
6. Kucher R. V., Pokutsa A. P., Timokhin V. I., Pravdivy I. N., Degtyarev I. K., Shafran M. I. Method for obtaining of cyclohexanol and cyclohexanone. *Autor's certificate N 1659391.* June 5. 1989.
7. Chatgililoglu C., Timokhin V. I., Zaborovskiy A. B., Lutsyk D. S., Prystansky R. E. Rate constants for the reaction of cumylperoxyl radicals with group 14 hydrides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 2000. P. 577–581.
8. Chatgililoglu C., Ferreri C., Guerra M., Timokhin V., Froudakis G., Gimisis T. 5-Endo-trig radical cyclizations: disfavored or favored processes? *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 10765–10772.
9. Zaborovskiy A. B., Lutsyk D. S., Prystansky R. E., Kopylets V. I., Timokhin V. I., Chatgililoglu C. A mechanistic investigation of (Me₃Si)₃SiH oxidation. *J. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 689. P. 2912–2919.
10. Bertrand M. P., Escoubet S., Gastaldi S., Timokhin V. I. Tandem radical and non-radical reactions mediated with thiols – a new method of cleavage of allylic amines. *Chem. Commun.* 2002. P. 216–217.
11. Escoubet S., Gastaldi S., Timokhin V. I., Bertrand M. P., Siri D. Thiol radical-mediated cleavage of allylic C-N bonds: scope, limitations, and theoretical support to the mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 12343–12352.
12. Timokhin V. I., Stahl S. Bronsted base-modulated regioselectivity in the aerobic oxidative amination of styrene catalyzed by palladium. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 17888–17893.
13. Alabugin I. V., Timokhin V. I., Abrams J. N., Manoharan M., Abrams R., Ghiviriga I. In search of efficient 5-endo-dig cyclization of a carbon-centered radical:

40 years from a prediction to another success for the Baldwin rules. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 10984–10995.

14. Grigg R. D., Schomaker J. M., Timokhin V. C-H amination/cyclocarbonylation of allene carbamates: a versatile platform for the synthesis of α,β -unsaturated γ -lactams. *Tetrahedron* 2011. Vol. 67. P. 4318–4326.

15. Chatgililoglu C., Mozziconacci O., Tamba M., Bobrowski K., Kciuk G., Bertrand M. P., Gastaldi S., Timokhin V. I. Kinetic studies on the formation of sulfonyl radicals and their addition to carbon-carbon multiple bonds. *J. Phys. Chem. A*. 2012. Vol. 116. P. 7623–7628.

16. Timokhin V., Regner M., Tsuji Y., Grabber J., Ralph J. Synthesis of nepetoidin B. *Synlett*. 2018. Vol. 29. P. 1229–1231.

17. Chatgililoglu C., Ferreri C., Landais Y., Timokhin V. I. Thirty years of (TMS)₃SiH: a milestone in radical-based synthetic chemistry. *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. P. 6516–6572.

18. Timokhin V. I., Grigg R. D., Schomaker J. M. Mechanistic insights into Ru-catalyzed alkene epoxidation with nitrous oxide as a terminal oxidant. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2024. Vol. 27. art. no. e202300782.

19. Chatgililoglu C., Timokhin V. I., Ballestri M. One-carbon ring expansion in cyclopentanones as a free-radical clock. *J. Org. Chem.* 1998. Vol. 63. P. 1327–1329.

20. Yelle D. J., Kapich A. N., Houtman C. J., Lu F., Timokhin V. I., Fort R. C., Ralph J., Hammel K. E. A highly diastereoselective oxidant contributes to ligninolysis by the white rot basidiomycete. *Ceriporiopsis subvermispora*. *Appl. Environ. Microbiol.* 2014. Vol. 80. P. 7536–7544.

21. Timokhin V. I., Regner M., Motagamwala A. H., Sener C., Karlen S. D., Dumesic J. A., Ralph J. Production of *p*-coumaric acid from corn GVL-lignin. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. Vol. 8. P. 17427–17438.

22. Karlen S. D., Timokhin V. I., Sener C., Mobley J. K., Runge T., Ralph J. Production of biomass-derived *p*-hydroxybenzamide: synthesis of *p*-aminophenol and paracetamol. *ChemSusChem*. 2024. Vol. 17. art. no. e202400234.

23. Padmakshan D., Timokhin V. I., Lu F., Schatz P. F., Vanholme R., Boerjan W., Ralph J. Synthesis of hydroxycinnamoyl shikimates and their role in monolignol biosynthesis. *Holzforschung*. 2022. Vol. 76. P. 133–144.

24. Rencoret J., Rosado M. J., Kim H., Timokhin V. I., Gutierrez A., Bausch F., Rosenau T., Potthast A., Ralph J., del Rio J. C. Flavonoids naringenin chalcone, naringenin, dihydrotricin, and tricic are lignin monomers in papyrus. *Plant Physiol.* 2022. Vol. 188. P. 208–219.

25. Karimzadegan V., Koirala M., Sobhanverdi S., Merindol N., Majhi B. B., Gelinas S.-E., Timokhin V. I., Ralph J., Dastmalchi M., Desgagne-Penix I. Characterization of cinnamate 4-hydroxylase (CYP73A) and *p*-coumaroyl 3'-

hydroxylase (CYP98A) from *Leucojum aestivum*, a source of Amaryllidaceae alkaloids. *Plant Physiol. Biochem.* 2024. Vol. 210. art. no. 108612.

26. Ralph J., Kim H., Lu F., Smith R. A., Karlen S. D., Nuoendagula Yoshioka K., Eugene A., Liu S., Sener C., Ando D., Chen M., Li Y., Landucci L. L., Ralph S. A., Timokhin V. I., Lan W., Rencoret J., del Rio J. C. Lignins and lignification. New developments and emerging concepts. *Recent Advances in Polyphenol Research*. 2023. John Wiley & Sons Ltd. Vol. 8, Chapter 1.

Розділ 8

ПАМ'ЯТІ АКАДЕМІКА Р. В. КУЧЕРА

Олександр ПОКУЦА

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: apokutsa@ukr.net*

*Ми всі живемо під одним небом,
але горизонт у кожного свій.
Конрад Аденауер*

Шукаючи інформацію для цього коротенького допису, присвяченого 100 річчю з дня народження Романа Володимировича Кучера, я натрапив на статтю в Енциклопедії сучасної України в якій, окрім його короткої біографії був і перелік найважливіших, з пункту зору Редакції, наукових праць, написаних в різні періоди творчої діяльності [1]. Серед останніх, поряд із іменами Й. Опейди, О. Шендрика, А. Туровського, В. Тимохіна та багатьох інших його учнів я натрапив і на нашу, спільну з Романом Кучером, роботу. Це було доволі несподівано і стало для мене приємним сюрпризом побачити своє ім'я поряд з Академіком та його знаними учнями. Не дивлячись навіть на цю коротку інформацію, наведену в згаданій Енциклопедії, сторонній читач вже може скласти власне уявлення, що присвячена стаття непересічній особистості, якою і справді був Роман Кучер. Доля відміняла йому доволі коротке життя, проте він використав його з повною віддачею для науки, в яку був закоханий як мало хто інший. Окрім неї, найбільше його досягнення були учні, яких він вмів підбирати послуговуючись лише трьома критеріями - людяністю, працьовитістю і чесністю. Будучи сам таким, ці три риси поцінював у людях найбільше, все решта було для нього похідним. Для нас, аспірантів і початкуючих наукових співробітників середини 80-х, Роман Кучер вже тоді був живою

легендою, інтелігентом, справжньою людиною, яка прийшла до нас в той період тотальної нещирості, великих і малих обманів з часів, коли дане слово залишалося актуальним і невідкличним безвідносно до обставин, які могли постійно змінюватися. Працюючи поряд з ним я в цих якостях мав нагоду постійно переконуватися.

Коротко підсумовуючи свій допис радий бачити, що справу Академіка Романа Кучера продовжують його учні, до яких з гордістю і з повагою до цього імені, дозволю собі віднести і себе особисто. В нашій пам'яті він назавжди залишатиметься Вчителем, який, перефразовуючи вислів винесений в епіграф, бачив набагато далі, ніж ті, хто перебував поряд.

1. <https://esu.com.ua/article-52368>

Розділ 9

ОГЛЯД ГІБРИДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ NHPI – ТМО ДЛЯ ОКИСНЕННЯ ПО С–Н ЗВ'ЯЗКУ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ. (I) ГОМОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

**Роман ШЕПАРОВИЧ, Оксана ХАВУНКО, Юрій ГРИНДА,
Анастасія НОВОХАТЬКО, Олександр ПОКУЦА**

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: sheparomko@ukr.net*

Роман Володимирович Кучер в своїй роботі присвятив багато зусиль вивченню кінетики та механізмів окиснювальних процесів. Ці дослідження були активно продовжені представниками його наукової школи докторами хімічних наук, професорами Б. Черняк, А. іколаєвський, Й. Опейда, В. Тимохін, О. Шендрик, А. Матвієнко, О. Дмитрук, Т. Шендрик, Л. Бутузова, О. Сердюк. Серед досліджень, зокрема, сформувався напрямок вивчення гібридної гомогенно-гетерогенної каталітичної системи на основі NHPI та оксидів металів змінної валентності (ТМО). В цій статті, зроблено огляд нещодавніх результатів з окиснення молекулярним киснем бензильних С–Н зв'язків в присутності NHPI та виведення кінетичних закономірностей для вільнорадикального окиснювального процесу за участю N-оксильного органокаталізатора.

Вступ

Розробка економічних і безпечних для навколишнього середовища методів отримання цінних продуктів залишається важливою, але складною метою сучасної хімії. Реакції окиснення є основою хімічних перетворень, які дозволяють легко отримувати різні корисні хімічні речовини та будівельні блоки. Однак у більшості

випадків стехіометричні окисники, такі як гіпохлорит, персульфат, солі металів (CuII, CrVI, MnVII), що призводить до низької атомної економії та значної кількості небажаних відходів. Серед різноманітних окисників молекулярний кисень (O₂) є екологічно чистим та високоефективним, не дає токсичних побічних продуктів. Аеробне окиснення органічних субстратів по С–Н зв'язках, при синтезі багатьох кисневмісних продуктів, важливих для виробництва різних товарів у великому масштабі, відіграє важливу роль у трансформації сировини в корисні синтетичні промислові товари [1,2].

Новим ефективним органокаталізатором, який широко досліджується в низькотемпературних аеробних процесах окиснення [3-5], зокрема, у випадку радикально-ланцюгового окиснення зв'язків С–Н є *N*-гідроксифталімід (NHPI) [6,7]. Важливо зазначити, що присутність окисників суттєво сприяє його каталітичному ефектові. В окиснювальному процесі з NHPI утворюються фталімідні *N*-оксильні (PINO•) радикали, які не беруть участі в обриві ланцюга пероксильними радикалами і каталізують етап продовження ланцюга, значно підвищуючи швидкість і, що важливо підкреслити, також селективність реакції окиснення [8].

Разом з тим, вимагає уточнення механізм окиснення молекулярним киснем бензильних С–Н зв'язків у складі субстратів, які належать до класу спиртів та алкіларенів. Оскільки гідропероксид є основним продуктом окиснення вуглеводнів, необхідне вивчення його впливу на кінетику окиснення, яке каталізується NHPI, зокрема, з'ясування ролі зворотної реакції PINO• з гідропероксидом та оцінити її внесок у механізм каталітичної реакції. Для цього, ми пропонуємо огляд нещодавніх результатів окиснення молекулярним киснем бензильних С–Н зв'язків в присутності NHPI та проведення кінетичного аналізу цього процесу.

1. Дослідження механізму каталізу NHPI окиснення бензильного >С–Н зв'язку в рідкій фазі.

У радикально-ланцюговому процесі окиснення субстрату (RH), що є каталізоване системою ТМО + NHPI, можна виділити дві основні стадії:

– гомогенну, де в рідкій фазі NHPI каталізує утворення основного продукту – гідропероксиду (ROOH), на стадії розвитку ланцюга, і

– гетерогенну, де обидва співкаталізатори ТМО і NHPI беруть участь у реакції радикалоутворення на поверхні ТМО на стадії ініціації ланцюга.

Важливо дослідити особливості кінетики реакції на кожній із цих стадій.

Каталіз за присутності NHPI в рідкій фазі. Рідинно-фазне окиснення зв'язку С–Н органічного субстрату молекулярним киснем відбувається за вільно-радикальним механізмом. Процес складається з трьох ключових етапів: ініціації, продовження та обриву [9]. Найпростішу послідовність ініційованого радикально-ланцюгового окиснення зв'язків С–Н вуглеводнів (RH) молекулярним киснем (O₂), коли основний продукт – гідропероксид (ROOH) утворюється під час реакції O₂ із субстратом RH, можна пався напрямом вивчення гібридної гомогенно-гетерогенної каталітичної системи на основі NHPI та оксидів металів змінної валентності (ТМО). В цій статті, зроблено огляд нещодавніх результатів з окиснення молекулярним киснем бензильних С–Н зв'язків в присутності NHPI та виведення кінетичних закономірностей для вільно-радикального окиснювального процесу за участю N-оксильного органокаталізатора, який можна представити так:



Тут r_i – швидкість утворення радикалів на стадії ініціації, k_x – константа швидкості реакції відповідної елементарної стадії.

Утворений в реакціях ініціаціювання (9.1) радикал R• далі бере участь у реакціях продовження ланцюга (9.2, 9.3), які приводять до загального продукту реакції – гідропероксиду. Коли реакцію проводять під тиском кисню в реакторі 760 мм рт.ст., достатнім щоб всі R• радикали, що перетворилися на ROO•, стадія (9.2) стає кінетично несуттєвою, а швидкість загальної реакції утворення ROOH не залежить від тиску кисню.

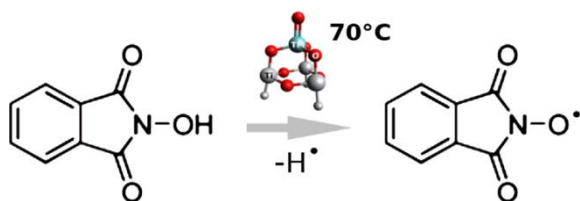
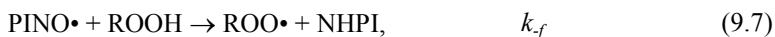


Схема 9.1. Реакція NHPI на поверхні каталізатора ініціює ланцюгове окиснення шляхом утворення радикалу PINO• [10].

Головним завданням такого процесу є контроль селективності продукту при значному рівні конверсії. Дуже важливим у вирішенні цієї проблеми було відкриття групою Ішії [11] нового класу каталізаторів радикально-ланцюгового окиснення, *N*-гідроксиімідів, які прискорюють стадії розвитку ланцюга. Такі каталізатори значно підвищують як швидкість, так і селективність процесу окиснення, тоді як каталітичне прискорення швидкості ініціювання призводить до зниження селективності процесу. Серед каталізаторів цієї групи найбільш вивченим є *N*-гідроксифталімід (NHPI). Коли в реакційній суміші присутній NHPI, стадія продовження ланцюга каталізується завдяки реакціям (9.5) і (9.6):



Висока ефективність NHPI як каталізатора в хімічній реакції молекули вуглеводню, RH, з молекулою кисню, O₂, яка призводить до утворення молекули гідропероксиду, ROOH, пояснюється насамперед тим, що радикали PINO• неактивні в обриві ланцюга. Це припущення [12,13] було підтверджено експериментально в [14], де показано, що PINO• реагує з С-центрованими радикалами R• і не реагує з О-центрованими пероксильними радикалами ROO•. При тиску кисню (P_{O2}) вище якого всі R• радикали перетворюються в ROO•, R• не беруть участі в стадії обриву ланцюга і загальна швидкість реакції пересте залежати від P_{O2}. В реакторі періодичного перемішування з інтенсивністю понад 300 об/хв, коли забезпечується висока швидкість дифузії кисню з газової фази, швидкість реакції пересте залежати від

інтенсивності перемішування і реакція окиснення протікає в кінетичному режимі.

Як показали експериментальні вимірювання швидкості окиснення, в залежності від глибини перетворення, утворений гідропероксид може мати вплив на кінетику процесу. При виведенні загального виразу для швидкості реакції цей вплив був врахований в запропонованій *Моделі 1*. Для цього послідовність всіх елементарних етапів (9.1) – (9.7), була описана набором диференціальних рівнянь. Прирівнявши всі швидкості радикальних реакцій до 0 з огляду на наближення стаціонарного стану та врахувавши умови довгого кінетичного ланцюга $r \gg r_i$, а також керуючись принципом рівності швидкостей ініціації та обриву ланцюгів ($[ROO\bullet] = (r_i/2k_t)^{1/2}$ -стаціонарний стан) був отриманий вираз швидкості загальної реакції окиснення RH, що ініціюється зі швидкістю r_i і каталізується NHPI у рідкій фазі:

$$r = k_p (r_i/2k_t)^{1/2} [RH] + k_H k_f (r_i/2k_t)^{1/2} [RH] [NHPI] / (k_H[RH] + k_{-f}[ROOH]) \quad (9.8)$$

Для самого початкового періоду реакції на ранніх стадіях окиснення, коли концентрація гідропероксиду низька, швидкість процесу добре описується *Моделлю 2*, що не приймає до розрахунку етап (9.7). Припущення про відсутність можливої зворотної реакції $PINO\bullet + ROOH$ спрощує отриманий вираз (9.8) до вже відомого рівняння Амораті [15]:

$$d[O_2]/dt = k_p k_t^{-1/2} [RH] W_i^{1/2} + k_f k_t^{-1/2} [NHPI] W_i^{1/2}, \quad (9.9)$$

де k_p , k_t , k_f – константи швидкості реакцій (9.3), (9.4) та (9.5) відповідно, r_i – швидкість ініціювання (9.1).

Рівняння (9.9) є спрощеним виразом рівняння (9.8), яке отримане при виконанні нерівності $k_H[RH] \gg k_{-f}[ROOH]$, тобто у випадку вимірювання швидкості окиснення на самому початку реакції, коли концентрація гідропероксиду мала. Для прикладу, це рівняння точно описує зміни швидкості реакції окиснення аценафтену, що каталізується NHPI, яке було виміряно при змінних концентраціях RH, NHPI та AIBN [13].

Модель 3. При аналізі каталізу окиснення *N*-гідроксисполукою (>NOH), у тому числі NHPI, зверталася увага [12,16,17] на важливий

факт, що реакція (9.5), де $>\text{NOH}$ взаємодіє з пероксильним радикалом, повинен бути збалансований реакцією (9.7) і константою рівноваги, вираженою як $K = k_p/k_{-f}$.



Повний аналіз внутрішньої координати реакції (IRC) показав, що такі реакції дуже швидкі в обох напрямках. Розрахунки проводили на квантово-хімічному рівні B3LYP-DFT/6-31G*. Припускаючи, що реакції (9.5) і (9.7) є майже ідеальною рівновагою в будь-який момент під час окиснення вуглеводнів за присутності сполуки $>\text{NOH}$, було отримано наступне рівняння (відоме як рівняння Германса) для оцінки ефективності (r/r_0) каталізу окиснення сполуками $>\text{NOH}$:

$$r/r_0 = 1 + (k_H/k_p) K ([>\text{NOH}]/[\text{ROOH}]) \quad (9.11)$$

Це рівняння також є частковим випадком рівняння (9.8), отриманого в припущенні, що $k_H[\text{RH}] \ll k_{-f}[\text{ROOH}]$. В цьому випадку:

$$r = k_p (r_i/2k_t)^{1/2} [\text{RH}] + k_H K (r_i/2k_t)^{1/2} [\text{RH}] [\text{NHPI}] / [\text{ROOH}] \quad (9.12)$$

Розділивши на рівняння для швидкості окиснення за відсутності NHPI, тобто на $r_0 = k_p (r_i/2k_t)^{1/2} [\text{RH}]$, отримуємо рівняння (9.11). Треба звернути увагу, що воно описує окиснення, коли концентрація утвореного гідропероксиду досягає певного значення.

Оскільки K може суттєво залежати від хімічної структури $>\text{NOH}$, виникає необхідність дослідити, як наявність реакції $>\text{NO}\cdot + \text{ROOH}$ впливає на кінетику каталізованого окиснення зв'язку C–H у випадку, коли каталізатором є NHPI.

Вплив ROOH на окиснення, яке каталізується NHPI. Для з'ясування ролі реакції (9.7) в кінетиці окиснення в умовах наших експериментів досліджено вплив гідропероксиду кумолу на NHPI-каталізований процес окиснення кумолу. Дані, представлені на рис. 9.1 і табл. 9.1, показують, що при додаванні органокаталізатора NHPI в реактор, де відбувається ініційоване AIBN окиснення кумолу, швидкість окиснення зростає в 5 разів. Якщо до цієї реакційної суміші додати гідропероксид кумолу в реактор швидкість реакції падає в 1,7 рази.

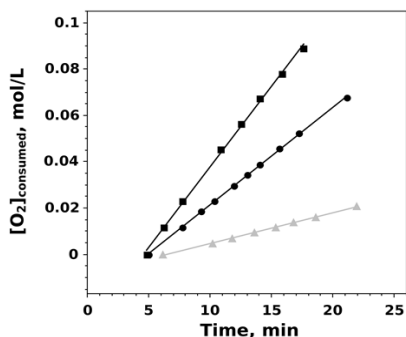


Рис. 9.1. Кінетика поглинання кисню під час NHPI-каталізованого окиснення кумолу в ацетонітрилі (1:1): NHPI (0,01M) + AIBN (0,03M) – квадрат; NHPI (0,01M) + AIBN (0,03M) + CumOOH (0,09M) – коло; AIBN (0,03M) — сірий трикутник. Об'єм кумолу й ацетонітрилу становив 1 мл кожен, температура 70°C і швидкість перемішування 700 об/хв. Окисник O₂ 760 мм рт [10].

Результати досліджень впливу додавання гідропероксиду на кінетику NHPI-каталізованого окиснення кумолу, представлені на (рис. 9.1 і табл. 9.1), показують, що швидкість окиснення зменшується з додаванням ROOH. Для цих експериментів кумол очищали від гідропероксиду, пропускаючи його через колонку з Al₂O₃. Важливо відзначити, що у випадку реакції окиснення кумолу, ініційованого AIBN, додавання гідропероксиду кумолу до кумолу збільшує швидкість його окиснення [18]. Ці результати можна розглядати як експериментальне підтвердження участі реакції (9.7).

Таблиця 9.1. Швидкості окиснення кумолу (рис. 9.1) молекулярним киснем у середовищі ACN (1:1) у присутності органокаталізатора NHPI, ініціатора AIBN та гідропероксиду кумолу (ROOH). [RH] означає початкову концентрацію (моль/л) кумолу в реакційній суміші [10].

№	Сполука	[RH] М	ACN, ml	[AIBN] М	[ROOH] М	[NHPI] М	W•10 ⁵ М•с ⁻¹
1	Кумол	3.59	1	0.03	0	0.01	11.6
2	Кумол	3.59	1	0.03	0.09	0.01	7.0
3	Кумол	3.59	1	0.03	0	0	2.2

Ці результати підтверджують точність рівняння Германса (9.11) у випадку значних концентрацій утвореного гідропероксиду і необхідність врахування зворотної реакції (9.7) при аналізі схеми каталізу в рідкій фазі.

2. Моделювання кінетики окиснення каталізованого NHPI у рідкій фазі.

У випадку, де гідропероксид є цільовим продуктом, важливо знати його роль, коли його концентрація зростає з часом реакції в ході каталізу окиснення за допомогою NHPI. Для з'ясування ролі в ній реакції (9.7) ми змоделювали кінетику окиснення кумолу в умовах нашого експерименту: $[RH] = 3,6 \text{ M}$; $[NHPI] = 0,005 \text{ M}$; $t = 70^\circ\text{C}$; $p\text{O}_2 = 1 \text{ атм}$, концентрацію $[\text{O}_2] = 0,004 \text{ M}$ в розчині кумолу в ацетонітрилі прийнято згідно з [19], вона підтримувалася постійною протягом усього експерименту і забезпечувала перебіг реакції в області незалежності від тиску кисню. Для виявлення ролі реакції (9.7) швидкість ініціювання в розрахунках приймалася постійною, хоча в експерименті вона дещо зменшувалася через розпад ініціатора AIBN.

Для порівняння кінетики окиснення, вимірної за поглинанням кисню (вона описує кінетику накопичення гідропероксиду), розраховували поглинання кисню шляхом розв'язання системи диференціальних рівнянь з урахуванням наявності (*Модель 1*) та відсутності (*Модель 2*) зворотної реакції $\text{PINO}\cdot$ радикал з ROOH (9.7). Величини констант елементарних реакцій використовували за літературними даними: $k_p = 1,5 \text{ (M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$, $k_t = 33000 \text{ (M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$ [20], $k_0 = 10^6 \text{ (M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$ [21]. Оскільки константи k_f і k_{-f} важко знайти в літературі, то оцінка їх значень була проведена використовуючи експериментальні дані швидкості окиснення, наведені в табл. 9.1, та рівняння (9.8) і (9.9). Згідно з результатами оцінки даних експерименту, отримане значення k_f становило $2,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, тоді як $k_{-f} = 430 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

З літературних джерел відомо, що пероксильні радикали легко відривають H-атом від зв'язку O–H гідропероксидів. Найближчими за аналогією до реакцій типу (9.5) і (9.7) є реакції пероксильних радикалів тетралілу і кумілу з гідропероксидами. Константи швидкості таких реакцій досить високі, порядку $10^2\text{--}10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [20,22]. Зазначимо, що отримане в нашому випадку співвідношення $k_f > k_{-f}$ узгоджується з результатом квантово-хімічного розрахунку ентальпії реакції, для якої від'ємне значення ΔH_{298} показує, що рівновага зміщена вправо. Тобто, константа швидкості прямої реакції k_f буде більшою, ніж k_{-f} зворотної реакції.



Для порівняння двох розглянутих *Моделей*, кількість поглинутого кисню після 12 хв окиснення (O_2 , М) і загальні швидкості окиснення ($r = -dO_2/dt$ М•с⁻¹) за час реакції розраховуються за допомогою *Моделі 1* (послідовність 9.1–9.7), яка включає зворотну реакцію ($O_{2,M1}$, r_{M1}) і *Модель 2* (послідовність 9.1–9.6), де реакцією (9.7) нехтують ($O_{2,M2}$, r_{M2}). Розбіжності між цими значеннями представлені в таблиці 9.2.

Моделювання кінетики окиснення з використанням алгебраїчно отриманих параметрів, зокрема при дотриманні визначеного співвідношення констант (k_f/k_H), в той час як абсолютні значення констант можуть змінюватися в широких межах, демонструє добру узгодженість з експериментом (серії 1 і 2). Дані, наведені в табл. 9.2, показують, що розбіжності між значеннями поглинутого кисню, отриманими за двома різними *Моделями*, є вже з початку процесу і можуть бути великими вже на 12-й хвилині реакції з поглинанням кисню лише 0,06 - 0,04 М (серії 1 - 4).

Таблиця 9.2. Результати експериментальної та змодельованої кінетики поглинання кисню за 12 хв і швидкості окиснення (r) на початку (1 хв) реакції, розраховані за Моделлю 1 ($O_{2,M1}$, r_{M1}) і Моделлю 2 ($O_{2,M2}$, r_{M2}), а також розбіжності між значеннями ($\delta_{O_2} = (O_{2,M2} - O_{1,M1}) / (O_{2,M1}) \times 100\%$, розрахованими відповідно до цих двох моделей [10^{10}].

						Модель 2	Модель 1	δ	Модель 1	Експ.
	$r_i \cdot 10^6$	NHPI	k_H	k_f	ROOH	$O_{2,M2}$	$O_{2,M1}$	O_2	$r \cdot 10^5$	$r \cdot 10^5$
	М с ⁻¹	М	М ⁻¹ с ¹		М	М	М	%	М с ⁻¹	М с ⁻¹
1	1,2	0,01	16,2	640	0	0,077	0,062	20	11,7	11,7
2	1,2	0,01	16,2	640	0,09	0,077	0,043	44	6,9	7,0
3	1,2	0,01	3.25	125	0.09	0,077	0,043	44		
4	1.2	0,005	3.25	125	0	0,046	0,041	11		
5	0,12	0,005	11.1	430	0	0,0143	0,0136	5		

Величина відмінностей при постійній концентрації органокаталізатора залежить від концентрації NHPI (серії 1, 4 та 5) та швидкості ініціювання. Різниця між значеннями, розрахованими за різними схемами, зростає з часом швидше, коли швидкість ініціювання зростає, що пояснюється збільшенням концентрації гідропероксиду за один і той самий проміжок часу. Тому, виміряні швидкості окиснення

на початку реакції можна задовільно описати рівнянням Амораті. З накопиченням гідропероксидів з часом такі відхилення стають значними, і при описі кінетики необхідно враховувати, що рівновага буде зміщена вправо, тобто константа швидкості прямої реакції k_f буде більшою ніж зворотної реакції k_{-f} (9.7).

У прикладному аспекті, знання k_f і k_{-f} є важливим для оптимізації умов отримання гідропероксиду при каталізі *N*-гідроксиімідами, оскільки причиною спостережуваного зниження швидкості окиснення *RH* з часом може бути не тільки зниження концентрації окисненого субстрату, дезактивація каталізатора або утворення інгібіторів розкладання гідропероксиду, а також наявність зворотної реакції в каталітичному циклі при використанні органокаталізаторів цього типу.

Висновки

Досліджено механізм каталітичної дії *N*-гідроксиімідів при окисненні молекулярним киснем в присутності утворюваного в реакції гідропероксиду. Показано суттєву роль реакції *N*-гідроксифталімідних радикалів з утворюваним в реакції гідропероксидом, що суттєво впливає на ефективність каталізу гідроксифталімідами. Було запропоновано нове загальне рівняння, яке враховує роль рівноваги реакції $\text{PINO}\cdot$ з гідропероксидом в механізмі каталітичної реакції окиснення, що протікає в рідкій фазі, для опису каталізу *NHPI*. Це рівняння охоплює відомі рівняння Амораті та рівняння Гемондса, які описують частинні випадки цього каталітичного процесу. Методом математичного моделювання кінетики процесу при різних концентраціях гідропероксиду було встановлено границі застосовності рівняння, проаналізовано вклад зворотної реакції радикалу $\text{PINO}\cdot$ з алкілгідропероксидом.

1. *Backvall J. E.* Modern Oxidation Methods. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 336 p.

2. *Denisov E. T., Afanas'ev I. B.* Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: CRC Taylor&Francis, 2005. 975 p.

3. *Melone L., Punta C.* *N*-Hydroxyphthalimide (NHPI)-Organocatalyzed Aerobic Oxidations: Advantages, Limits, and Industrial Perspectives: Industrial

Applications and Academic Perspectives, in: *Liquid Phase Aerobic Oxidation Catalysis: Industrial Applications and Academic Perspectives*. 2016. P. 253–265.

4. Hermans I., Spier E.S., Neuenschwander U., Turrà N., Baiker A. Selective Oxidation Catalysis: Opportunities and Challenges. *Topics in Catalysis*. 2009. Vol. 52. P. 1162–1174.

5. Chen K., Xie H. Selective aerobic oxidation promoted by highly efficient multi-nitroxyl organocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*. 2017. Vol. 38. P. 625–635.

6. Melone L., Prosperini S., Ercole G., Pastori N., Punta C. Is it possible to implement N-hydroxyphthalimide homogeneous catalysis for industrial applications? A case study of cumene aerobic oxidation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2014. Vol. 89. P. 1370–1378.

7. Kasperczyk K., Orlińska B., Zawadiak J. Aerobic oxidation of cumene catalysed by 4-alkyloxycarbonyl-N-hydroxyphthalimide. *Central European Journal of Chemistry*. 2014. Vol. 12. P. 1176–1182.

8. Opeida I.A., Sheparovych R.B., Hrynda Y.M., Khavunko O.Y., Kompanets M.O., Shendryk A.N. Kinetics of oxidation of benzyl alcohols with molecular oxygen catalyzed by N-hydroxyphthalimide: Role of hydroperoxyl radicals. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2019. Vol. 51. P. 679–688.

9. Bamford C.H., Compton R., Tipper C. Liquid phase oxidation. Elsevier, 1980.

10. Opeida I. A., Sheparovych R. B., Suprun W. Y. Kinetic analysis of aerobic oxidation catalyzed by a hybrid heterogeneous-homogeneous system containing supported Mn and V oxides and N-hydroxyphthalimide. *Journal of Catalysis*. 2023. Vol. 424. P. 197–210.

11. Ishii Y., Nakayama K., Takeno M., Sakaguchi S., Iwahama T., Nishiyama Y. Novel Catalysis by N-Hydroxyphthalimide in the Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen. *J. Org. Chem.* 1995. Vol. 60. P. 3934–3935.

12. Hermans I., Spier E.S., Neuenschwander U., Turrà N., Baiker A. Selective Oxidation Catalysis: Opportunities and Challenges. *Topics in Catalysis*. 2009. Vol. 52. P. 1162–1174.

13. Opeida I.O., Litvinov Y.E., Kushch O.V., Kompanets M.O., Shendrik O.M. Kinetic Studies of Acenaphthene Oxidation Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2013. Vol. 45. P. 515–524.

14. Opeida I.A., Sheparovych R.B., Hrynda Y.M., Khavunko O.Y., Kompanets M.O., Shendryk A.N. Kinetics of oxidation of benzyl alcohols with molecular oxygen catalyzed by N-hydroxyphthalimide: Role of hydroperoxyl radicals. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2019. Vol. 51. P. 679–688.

15. Amorati R., Lucarini M., Mugnaini V., Pedulli G.F., Minisci F., Recupero F., Fontana F., Astolfi P., Greci L. Hydroxylamines as Oxidation Catalysts: Thermochemical and Kinetic Studies. *J. Org. Chem.* 2003. Vol. 68. P. 1747–1754.

16. Hermans I., Vereecken L., Jacobs P.A., Peeters J. Mechanism of the catalytic oxidation of hydrocarbons by N-hydroxyphthalimide: a theoretical study. *Chem. Commun.* 2004. Is. 9. P. 1140–1141.
17. Hermans I., Jacobs P., Peeters J. Autoxidation catalysis with N-hydroxyimides: more-reactive radicals or just more radicals?. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 686–690.
18. Howard J.A., Ingold K.U., Symonds M. Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. VIII. The reactions of cumylperoxy radicals. *Canadian Journal of Chemistry*. 1968. Vol. 46. P. 1017–1022.
19. Sawyer D.T., Chiericato Glaico., Angelis C.T., Nanni E.J., Tsuchiya Tohru. Effects of media and electrode materials on the electrochemical reduction of dioxygen. *Anal. Chem.* 1982. Vol. 54. P. 1720–1724.
20. Thomas J.R., Tolman C.A. Inhibition of Cumene Oxidation by Tetralin Hydroperoxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1962. Vol. 84. P. 2079–2080.
21. Howard J.A., Ingold K.U. Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. VI. Alkyl aromatic and olefinic hydrocarbons. *Can. J. Chem.* 1967. Vol. 45. P. 793–802.
22. Opeida I.O., Kushch O.V., Kompanets M.O., Litvinov Y.E., Zosenko O.O., Shendrik A.N. The Oxidative Polymerization of Vinyl Monomers in the Presence of N-Hydroxyphthalimide. *ChemistrySelect*. 2019. Vol. 4. P. 11826–11832.

Розділ 10

**ОГЛЯД ГІБРИДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ
NHPI – ТМО ДЛЯ ОКИСНЕННЯ ПО С–Н ЗВ'ЯЗКУ
МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ.
(II) ГОМОГЕННО-ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ**

**Роман ШЕПАРОВИЧ¹, Мирослава КОВБУЗ²,
Володимир СУПРУН³, Йосип ОПЕЙДА⁴**

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: sheparomko@ukr.net*

²*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005, Україна*

³*Інститут хімічної технології, Університет Мартіна-Люттера,
Халле-Віттенберг, Німеччина.*

⁴*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка
Національної академії наук України
Харківське шосе, 50, м. Київ, 02155, Україна*

Комплексна дія оксидів перехідних металів гетерогенних каталізаторів на основі VO_x та MnO_x в каталітичній системі з *N*-гідроксифталімідом проявляється на різних стадіях рідинно-фазного радикально-ланцюгового окиснення С-Н зв'язків. Каталітичне окиснення алкіларенів описано схемою реакцій, що враховує роль гетерогенної ініціації та гомогенного каталізу, яка протікає за вільно-радикальним механізмом. В цій статті, зроблено огляд нещодавніх результатів з окиснення молекулярним киснем бензильних С-Н зв'язків в присутності NHPI + ТМО, аналіз механізму та виведення кінетичних закономірностей для окиснювального процесу за участю гібридної системи каталізаторів.

Вступ

Дослідження окиснення органічних речовин молекулярним киснем (O_2) почали активно розвиватися з першої половини 20 століття, коли були встановлені основи радикально-ланцюгового механізму окиснення та відкрито нові каталізатори. У 1950-х роках Р. Кучером та його аспірантами М. Ковбуз та С. Казьмінім було розпочато вивчення впливу колоїдно-хімічних властивостей поверхнево-активних емульгаторів на кінетику процесів окиснення органічних субстратів киснем в емульсіях [1,2]. В подальшому, Р.Кучером і співробітниками систематично досліджено різні аспекти процесів окиснення органічних субстратів киснем у рідкій фазі, в міцелах або на поверхні твердої фази. Розробка ефективних, стабільних каталізаторів для селективного окиснення і нині залишається актуальним завданням. Для радикально-ланцюгового окиснення С–Н зв'язків в низько-температурних аеробних процесах окиснення [3-5] широко досліджується новий ефективний органокаталізатор *N*-гідроксифталімід (NHPI) [6,7]. Недоліком, який може перешкоджати поширенню використання цих органокаталізаторів, є низька розчинність полярного NHPI у неполярних вуглеводневих середовищах, що вимагатиме полярного співрозчинника для отримання гомогенних розчинів, а також необхідність ефективного процесу відновлення та переробки органокаталізатора [8]. Щоб подолати цю проблему, в останні роки інтенсивні дослідницькі зусилля спрямовані на розробку нових, надійних, ефективних каталітичних систем, які дозволяють проводити окиснення, каталізовані NHPI, в умовах гетерогенного каталізу. Розвиваються два напрями таких досліджень. Перший – це іммобілізація NHPI на носіях шляхом імпрегнування гетерогенного компоненту [9-12], другий – пов'язаний з пошуком гетерогенного співкаталізатора, що посилює дію NHPI [13-17].

Гетерогенні каталізатори, які широко застосовуються в процесах окиснення і залучені в численні дослідження [18-21], представляють особливий інтерес для процесів рідинно-фазного окиснення. Оксиди перехідних металів (ТМО) часто використовуються як каталізатори [22,23] і як матеріали-носії каталізатора [24-26] для різних реакцій, наприклад, часткового окиснення летких органічних сполук для отримання цінних хімічних речовин [27-29]. Значні дослідження були проведені для розуміння механізмів каталітичного окиснення на поверхні ТМО [30]. Протягом останніх десятиліть оксиди Mn, Fe та Cu,

V, нанесені на різні носії, привернули значну увагу дослідників аеробного окиснення [31,32]. Ці каталізатори нанесені на SiO_2 , TiO_2 або $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, продемонстрували ефективність у рідинно-фазному окисненні етилбензолу, циклогексану та кумолу [33,34]. У багатьох випадках бінарні оксиди, які використовуються як каталізатори, часто перевищують каталітичні активності чистих оксидів металів [35]. Слід зазначити, що такі оксиди проявляють свої каталітичні властивості в основному при високих температурах, проявляючи в таких реакціях властивості окисників. Тому, вплив окисно-відновних властивостей поверхні гетерогенних каталізаторів, зокрема ТМО, на каталітичну активність у реакціях окиснення залишається предметом теоретичних та експериментальних досліджень [36-40].

Основний фокус дослідження лежить на процесі окиснення, що може проходити в умовах каталізу як самим NHPI, так і системою, що поєднує NHPI з твердим ТМО. Окремі стадії цього процесу відбуваються в рідкій фазі або на поверхні гетерогенного каталізатора. Для цього, ми пропонуємо огляд нещодавніх результатів окиснення молекулярним киснем бензильних C-H зв'язків в присутності NHPI-ТМО та проведення кінетичного аналізу цього процесу.

1. Кінетичний аналіз окиснення, каталізованого гетерогенно-гомогенною системою ТМО (Mn, V) і NHPI.

У разі гібридного каталізу радикально-ланцюгових реакцій, тобто за наявності гомогенного органокаталізатора NHPI і гетерогенного каталізатора, участь гетерокаталізатора в реакції ініціації та обриву ланцюга особливо важлива. У нашому випадку утворення радикалів може відбуватися кількома шляхами, зокрема реакції активних поверхневих центрів з RH, ROOH, O_2 або NHPI, а також у рідкій фазі шляхом реакції NHPI з киснем. В умовах описаних експериментів при використанні Mn-вмісного каталізатора переважає утворення радикалів у реакції гетерогенного каталізатора з NHPI.

В роботі [16] показано, що збільшення кількості $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в каталітичній системі з NHPI при збереженні постійною концентрації NHPI приводить до зростання швидкості окиснення кумолу, який є одним з найбільш реактивних алкіларенів в радикальних реакціях відриву H-атома, за певною закономірністю. Швидкість реакції спочатку стрімко зростає із збільшенням вмісту ТМО і досягає

максимального значення, при вмісті каталізатора, близько 40 г/л. Подальше збільшення кількості каталізатора не приводить до істотної зміни швидкостей окиснення. Таким чином, утворені з NHPI в реакції ініціювання радикали PINO• різко збільшують швидкість реакції окиснення прискорюючи стадію продовження ланцюга.

1.1. Вплив твердого каталізатора на окиснення, каталізоване NHPI.

Для висвітлення особливостей участі гетерогенного співкаталізатора ТМО в окисненні, що каталізується системою ТМО+NHPI, досліджено залежність швидкості окиснення о-ксилолу, який є найменш реактивним з алкілааренів в реакціях відриву бензильного Н-атома в ряду алкіларенів, від кількості ТМО при постійній концентрації NHPI. Кількість $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ змінювалася в діапазоні 1,0–80 г/л, тоді як концентрація [NHPI] залишалася постійною (10 мМ), за винятком незафарбованої точки, де вона була підвищена до 15,5 мМ (рис. 10.1а).

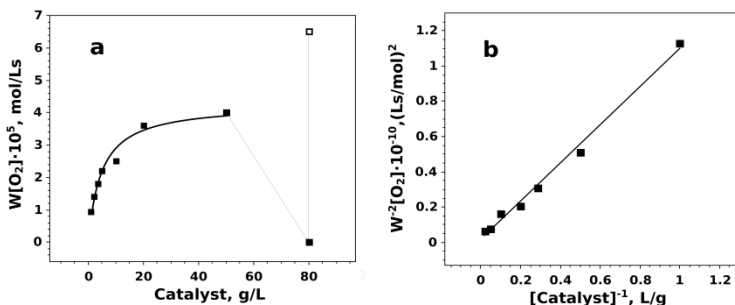


Рис.10. 1. (а) – Швидкості окиснення о-ксилолу, що каталізується ТМО та NHPI. при [NHPI] = 10мМ (суцільний квадрат), [NHPI] = 15,5мМ (світлий квадрат); (б) – швидкості окиснення (W) від концентрації гетерогенного каталізатора в координатах $W^2 - [\text{ТМО}]^{-1}$. У порівняльному експерименті, без додавання ТМО, швидкість окиснення о-ксилолу незначна і не була зафіксована [41].

Представлені на рис. 10.1 дані показують, що як і у випадку кумулу швидкість реакції спочатку зростає із збільшенням вмісту ТМО і досягає максимального значення, при вмісті каталізатора, близько 40 г/л. Подальше збільшення кількості каталізатора не приводить до істотної зміни швидкостей окиснення. Форма залежності швидкості

реакції від концентрації твердого каталізатора свідчить про роль процесів адсорбції NHPI в реакціях ініціювання.

Разом з тим, результати, наведені на рис. 10.1, показують, що при збільшенні кількості твердого каталізатора спостерігається так зване критичне явище – це наявність граничного значення вмісту твердого каталізатора, після якого відбувається різке падіння швидкості реакції. Це може бути пов'язано з участю певних інгібіторних центрів поверхні каталізатора, на якій відбуваються реакції обриву ланцюга. Загалом відомо [42], що, незважаючи на велику каталітичну активність в реакціях аеробного окиснення при температурах вище 100 °С, оксиди перехідних металів можуть інгібувати окиснення кумолу за певних умов проведення експерименту, зокрема, при збільшенні їх вмісту в реакційній суміші. В процесах рідинно-фазового окиснення спостерігалось також явище «критичної» кількості каталізатора, перевищення якої призводить до стрімкого падіння швидкості окиснення [43, 44]. Це явище в гетерогенному рідинно-фазовому окисненні вуглеводнів пояснюється наявністю двох різних місць на каталізаторі: активних центрів адсорбції та неактивних центрів адсорбції. У той час як на активних центрах утворюються радикали, які ініціюють реакційні ланцюги, неактивні центри адсорбції на поверхні каталізатора беруть участь у реакціях обриву ланцюга з радикалами.

Важливо зазначити, що при вищій концентрації NHPI (світлий квадрат – рис. 10.1a) критичне явище відсутнє, і спостерігається підвищена швидкість окиснення. Відсутність дії інгібіторних центрів можна пояснити припущенням, що при досить високих концентраціях NHPI його адсорбція на цих центрах блокує можливість їх реакції з радикалами, що ведуть ланцюг.

1.2. Рівняння для швидкості окиснення, каталізоване системою NHPI+ТМО.

Отримані дані про залежність швидкості окиснення ксилолу від завантаження гетерогенного каталізатора дозволяють припустити існування двох типів активних центрів на поверхні ТМО. У разі першого з них, активного центра *, на якому утворюються радикали PINO•, процес за його участю можна описати послідовністю елементарних стадій:





Якщо концентрація комплексу NHPI^* в стані рівноваги дорівнює x , то для концентрації інших реагентів отримаємо $[\text{NHPI}]_0 - x$ і $[*] - x$. При умові, що $[\text{NHPI}]_0 \gg x$, і $[*]_0 \gg x$, а також позначивши $[*]_0 = a_I[\text{TMO}]$, де a_I – кількість активних центрів першого типу на одиницю поверхні, швидкість ініціювання шляхом реакції NHPI з поверхневими центрами буде мати вигляд:

$$r_i = k_{i,cat} K_1 a_I [\text{NHPI}]_0 [\text{TMO}]_0 \quad (10.3)$$

Наявність критичних явищ (рис. 10.1а) дозволяє зробити висновок щодо участі гетерогенного каталізатора в стадії обриву ланцюга. Можна допустити, що обрив ланцюга відбувається на іншому активному центрі ніж той, де відбувається ініціювання процесу. У разі наявності ще одного центру $\otimes$, на якому відбувається обрив ланцюга реакцією пероксильних радикалів, процес можна описати такою послідовністю елементарних етапів:



В умовах рівноваги, концентрації реагентів мають вираз: $[\text{ROO}^\bullet]_0 - y$, $[\otimes] - y$, і y . Якщо концентрація комплексу y значно менша ніж $[\otimes]$ і $[\text{ROO}^\bullet]$, то її вираз спрощується до: $y = K[\text{ROO}^\bullet]_0 [\otimes]_0$. Позначивши $[\otimes]_0 = a_2[\text{TMO}]$, де a_2 – кількість центрів $\otimes$ на одиницю поверхні, для загальної швидкості обриву ланцюга, в якому беруть участь центри $\otimes$ було отримано:

$$r_t = (2k_t + k_{t,cat} a_2 K [\text{TMO}]_0) [\text{ROO}^\bullet]_0^2 \quad (10.6)$$

Для швидкості окиснення (r_{cat}), яке відбувається в присутності гетерогенного каталізатора, що має на поверхні як центри ініціюючі ланцюгову реакцію, так і центри, на яких обриваються ланцюги, використовуючи вираз для швидкості ініціювання (10.3) і обриву (10.6) а також враховуючи умову стаціонарності, було отримано загальний вираз:

$$r_{cat} = \{k_p[RH] + k_H k_f[RH][NHPI]/(k_H[RH] + k_{-f}[ROOH])\} \times \\ \times (k_{i,cat} K_1 a_I [NHPI][TMO]/(2k_t + k_{t,cat} a_2 K [TMO]))^{1/2}, \quad (10.7)$$

Використовуючи позначення A і B для величин в кінетичному рівнянні (10.7), була отримана залежність швидкості реакції від вмісту гетерогенного каталізатора ТМО:

$$r_{cat} = A[TMO]^{1/2}/(2k_t + B [TMO])^{1/2}, \quad (10.8)$$

$$A = \{k_p[RH] + k_H k_f[RH][NHPI]/(k_H[RH] + k_{-f}[ROOH])\} (k_{i,cat} K_1 a_I [NHPI])^{1/2}, \\ B = k_{t,cat} a_2 K.$$

Ця залежність стає описуватися прямою лінією в координатах $1/r_{cat}^2$ vs $1/[TMO]$, що ми бачимо на рис. 10.1b.

$$1/r_{cat}^2 = (2k_t/A^2) / TMO + B/A^2, \quad (10.9)$$

Таким чином, отримано рівняння, що враховує участь органокаталізатора в стадіях ініціювання та продовження ланцюгів в радикально-ланцюговому процесі окиснення молекулярним киснем, а гетерогенного каталізатора – в стадіях ініціювання та обриву ланцюгів у цьому процесі.

2. Каталіз гібридною системою NHPI – ТМО (V, Mn та Cu) окиснення по C–H зв'язку молекулярним киснем.

Гібридна каталітична система включає в себе *N*-гідроксифталімід, що виконує роль гомогенного каталізатора, і оксиди перехідних металів (ТМО) V, Mn та Cu — гетерогенні каталізатори, що сумісно застосовувались в ході аеробного рідинно-фазового окиснення кумолу (RH) [16]. Для покращення ефективності, оксиди металів були нанесені на різноманітні носії (оксиди силіцію та титану).

Попередній аналіз цих каталізаторів здійснювався за основними характеристиками, які є суттєвими для застосування в окислювально-відновних реакціях. До таких характеристик належить електронна структура атома ТМ, його координаційне середовище, окислювально-відновні та кислотно-основні властивості поверхні, питома площа поверхні, властивості допоміжних матеріалів. В ході аналізу текстурних та фізико-хімічних властивостей (кислотність, окисно-відновні властивості та ін.) вимірювали споживання або адсорбцію/десорбцію

N_2 , H_2 чи NH_3 на поверхні каталізатора за допомогою температурно-програмованих методів (табл. 10.1). Серед досліджуваних каталізаторів $CuO_x/Al_2O_3-SiO_2$ мають найвищу питому поверхню – $246 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ та найменший надлишковий діаметр пор – 6,5 нм, тоді як для решти $A_{\text{ВЕТ}}$ коливається в межах $140\text{--}70 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$, діаметр пор коливається в межах 9–20 нм. Слід зазначити, через відмінності в хімічному складі та текстурі досліджуваних каталізаторів, їх фізико-хімічні властивості коливаються в досить широкому діапазоні: загальна кислотність – від 0,12 до 5,6 ммоль г^{-1} , поглинання водню (H_2^{cons}) – від 225 до 3920 $\mu\text{моль г}^{-1}$.

Таблиця 10.1. Склад, текстурні та фізико-хімічні властивості гетерогенних каталізаторів на основі оксиду перехідних металів на підкладках TiO_2 , TiO_2-SiO_2 або $-Al_2O_3-SiO_2$ [16].

№	Каталізатор, Композиція	Вміст ТМ/ ваг. % ^{a)}	$A_{\text{ВЕТ}}/$ $\text{м}^2\text{г}^{-1}$ _{b)}	PD/ нм ^{c)}	TA/ ммоль г^{-1} _{d)}	$T_{H_2}^{\text{max}}/$ $^{\circ}\text{C}$	$H_2^{\text{cons}}/$ моль г^{-1} _{e)}
1	TiO_2	0.0	105	10,0	0.12		225
2	MnO_x/TiO_2-SiO_2	Mn: 17.0	141	10,5	5.6	250	2178
3	$CuO_x/Al_2O_3-SiO_2$	Cu: 15.0	246	6,5	3.1	310	1670
4	V_2O_5/TiO_2	V: 6.0	92	9.3	4.45	490	2180
5	$V_2O_5-MoO_3/TiO_2$	V:4.5; Mo:9.2	86	9.8	0.53	490	3750
6	VO_x-SbO_x/TiO_2	V: 4.0; Sb: 9.7	83	10.5	0.49	555	3920

a) визначається за допомогою методу зворотної адсорбції (RFA); b) питома площа поверхні ($A_{\text{ВЕТ}}$) та діаметр пор (PD) c) визначені методом адсорбції/десорбції N_2 ; d) загальна кількість кислотних центрів (TA), визначена за температурно-програмованою десорбцією аміаку; e) загальне поглинання водню, визначене експериментом TPR (температурно програмованого відновлення воднем) у діапазоні температур від 100 до 700 $^{\circ}\text{C}$.

Площа профілів поглинання водню та положення піку відновлення, які спостерігаються під час експерименту H_2 -TPR, мають пряму кореляцію з кількістю активних форм кисню і відповідають їх окиснювальній активності в окислювально-відновній системі [45]. Відновлювальна поведінка ТМО потенційно може вплинути на активність каталізаторів з огляду на рідинно-фазове окиснення. Тому їх окислювально-відновні властивості вивчали методом температурно-програмованого відновлення. Величини поглинання H_2 для нанесених

каталізаторів а також для чистих допоміжних матеріалів TiO_2 та $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ узагальнено в табл. 10.1. Самі допоміжні матеріали TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SO}_2$ дали широку область слабого відновлення між 400 та 650 °C, що можна віднести до відновлення сульфідів, присутніх у матеріалах з діоксиду титану.

Крім фізико-хімічних і текстурних властивостей, важливими характеристиками каталізатора є також довготривала стабільність і вилуговування активного компонента. Вилуговування активних компонентів з поверхні твердого каталізатора може відбуватися в присутності води або полярних сполук та протягом тривалого часу реакцій. Аналіз відпрацьованих каталізаторів MnO_x , CuO_x та VO_x , тобто після експериментів з окиснення протягом 60 хв, показує, що вміст активних компонентів був приблизно на 2-4 відн.% нижчим у порівнянні з початковими зразками. Це вказувало на те, що вилуговування активної фази протягом досліджуваного часу реакції було незначним, і лише невелика кількість оксидів перехідних металів була вимита з основного каталізатора шляхом контакту з органічною фазою (ACN-RH).

Для оцінки каталітичної ефективності ТМО в присутності NHPI, було досліджено окиснення кумолу молекулярним киснем [16]. Основним продуктом в цій реакції є кумилгідропероксид. Проведення реакції окиснення в м'яких умовах при 70 °C дозволяє зберегти первинно утворений гідропероксид від розкладу. В якості каталізаторів досліджували дві групи оксидів перехідних металів на носіях: такі що містять один активний компонент – $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, та бінарні суміші ТМО, що містять $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ або $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SbO}_x$ нанесені на діоксиду титану. В ході реакції на поверхні каталізатора з NHPI утворюється фталімід-*N*-оксильний радикал $\text{PINO}^\bullet$ (схема 1), який в подальшому бере участь у реакціях продовження ланцюга, збільшуючи таким чином швидкість реакції. Для з'ясування впливу фізико-хімічних властивостей каталізаторів з ТМО на рідинно-фазове окиснення кумолу, вимірювали поглинання кисню в початковий період реакції в присутності постійної концентрації каталізатора (10 г л⁻¹).

Результати окиснення кумолу, представлені на рис. 10.2 вказують на те, що монооксидні каталізатори, такі як $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ або $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ та каталітичні системи як, наприклад, AIBN-NHPI-ТМО проявляють каталітичну активність і у порівнянні з дослідями, де

каталізатори ТМО відсутні. Наявність міді з достатньо великим вмістом і з більшою питомою поверхнею ($A_{\text{ВЕТ}}$) каталізатора призводить до уповільнення швидкості реакції. Виміряні швидкості окиснення з використанням каталізаторів, що вміщують Mn і Cu, показують, що каталітична активність MnO_2 вища порівняно з CuO . Каталітичну активність бінарних систем ТМО-NHPI можна порівняти з каталітичною активністю систем, що складаються з NHPI та солей металів при окисненні органічних субстратів у гомогенних процесах. Подібно до рідинно-фазового окиснення органічних субстратів у присутності гомогенних каталітичних систем NHPI з солями міді, ванадію або марганцю, гетерогенні каталізатори $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ або $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ виявляли більш високу каталітичну активність при окисненні кумолу.

Для порівняння, результати окиснення зі змішаними бінарними оксидними системами, такими як $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ або $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SbO}_x/\text{TiO}_2$ демонструють знижену каталітичну активність при окисненні кумолу (рис. 10.2). Швидкість окиснення для $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ каталізатора повільніша в порівнянні з каталізатором $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, тоді як для каталізатора $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SbO}_x/\text{TiO}_2$ швидкість поглинання кисню ще більше зменшується. Співставлення каталітичної активності нанесеного ТМО (рис. 10.3) з їх окислювально-відновними характеристиками ($T_{\text{H}_2}^{\text{max}}$ – температурою відновлення H_2 -TPR) показало, що окислювально-відновні властивості нанесеного ТМО впливають на швидкість реакції каталітичного окиснення кумолу. Порівняння двох зразків №4 ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$) і №5 ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-SbO}_x/\text{TiO}_2$) (рис. 10.2), які мають подібні характеристики, за винятком температури відновлення $T_{\text{H}_2}^{\text{max}}$ (приблизно 490 °C і 555 °C), показало, що швидкість окиснення кумолу для цих каталізаторів відрізняється майже на 30 відн. %. Ця різниця пов'язана з наявністю SbO_x , який впливає на окислювально-відновні властивості шару VO_x нанесеного на TiO_2 , на відміну від MoO_x , який має незначний вплив на окиснювальну здатність шару VO_x . Для каталізатора з Mo, що використовується як добавка замість Sb, температура відновлення ванадію залишається близькою до тієї, що спостерігається для окремих VO_x без добавок.

Зроблені висновки про активність каталізаторів узгоджуються з попередніми спостереженнями, де встановлено, що оксиди Mo, Sb та W, як правило, є менш активними в порівнянні з окремими Mn, Cu та V

нанесеними на TiO_2 . Варто зазначити, що у випадку з каталізаторами, що містять VO_x , швидкість реакції зменшується зі зменшенням вмісту ванадію. Останнє свідчить про кореляцію між загальною швидкістю реакції (W_{O_2}) та вмістом каталітично активних компонентів. Таким чином, можна зробити висновок, що структура поверхні та відновлюваність нанесених шарів VO_x впливають на їх каталітичну активність при окисненні кумолу. Отже, що легше відбувається відновлення частинок ТМО, то вище окисна активність каталізатора. Ці результати показують, що відновлюваність нанесеного оксиду металу може бути використана для опису його каталітичної активності.

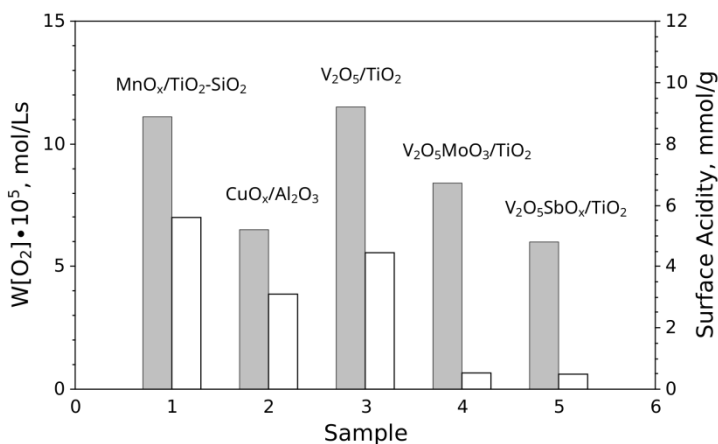


Рис. 10.2. Швидкість окиснення кумолу в присутності ініціатора AIBN, NHPI та гетерогенних каталізаторів, що містять ТМО, нанесені на TiO_2 та $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ та Al_2O_3 (сірі смуги); загальна поверхнева кислотність каталізаторів, визначена за результатами $\text{NH}_3\text{-TPD}$ (білі смуги) [16].

Проте, співставлення швидкостей реакцій для досліджуваної групи каталізаторів з сумарними кількостями речовини поглинутого водню (H_2^{cons}) вказує на відсутність загальної кореляції між цими значеннями. Цей результат є цілком прийнятним, враховуючи той факт, що ми порівнюємо каталітичні системи зі змінними властивостями (кислотність, окислювально-відновні властивості, морфологія поверхні тощо), і кожна з них може впливати на активність каталізатора. Таким чином, можна зробити висновок, що питома поверхня, нанесеного ТМО впливає на його каталітичну активність при окисненні в присутності

NHPI. З іншого боку, нанесені оксиди Mn, V, Cu є активними для окисної активації Н–С зв'язку кумолу та/або N–OH NHPI.

Вплив кислотності поверхні каталізаторів. Співставлення величин загальної кількості кислоти (ТА) на поверхні каталізатора з ТМО, представленої в таблиці 10.3, і швидкості окиснення, позначеної на рис. 10.2 і в таблиці 10.3, показало, що поверхнева кислотність є важливою для активності каталізатора. Каталізатори $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ або $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ з найвищими значеннями кислотності ($\text{TA} = 5,6 \text{ ммоль г}^{-1}$ і $4,5 \text{ ммоль г}^{-1}$, відповідно) проявляють найвищу каталітичну активність, тоді як $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ або $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SbO}_x/\text{TiO}_2$ зі значеннями ТА нижче $0,53 \text{ ммоль г}^{-1}$ є менш активними в ході рідинно-фазового окиснення кумолу. Очевидно, що вплив поверхневої кислотності в рідинно-фазовій реакції в присутності гетерогенних каталізаторів можна пояснити конкурентною взаємодією метал-носіїв-реагент – (адсорбція/десорбція) полярного ацетонітрилу як розчинника та/або СНР, менш полярного кумолу і розчиненого кисню з поверхнею змішаних оксидів.

На поверхні оксидів центрами, які впливають на каталітичне окиснення субстратів є кислотні. Такі центри містять ТМ і, незважаючи на те, що їх називають окиснювально-відновними, поводяться саме як кислотні центри Бренстеда та/або Льюїса, які можуть стимулювати різні реакції окиснення. Цікаво відзначити, що при гомогенному окисненні стехіометричними окисниками, такими як HVO_3 і KMnO_4 , швидкість реакції збільшується зі збільшенням кислотності середовища, що пояснюється збільшенням концентрації активних позитивно заряджених оксидів VO_2^+ і MnO_3^+ , здатних реагувати шляхом відриву атома водню від зв'язків С–Н або О–Н органічних субстратів і утворенням радикалів: О-центрованих $\text{PINO}^\square$ при окисненні NHPI або С-центрованих радикалів при окисненні вуглеводнів.

Таким чином, можна припустити, що активний ґратковий кисень ТМО діє як кислота Льюїса [46]. Ці поверхневі групи можуть реагувати безпосередньо з адсорбованими молекулами вуглеводню шляхом активації зв'язку С–Н кумолу з утворенням кумільного радикала. Крім того, кислота Льюїса може здійснювати відрив Н-атом від групи >NOH. Утворені радикали $\text{PINO}^\square$ беруть участь у ланцюговій реакції окиснення.

3. Термохімічний аналіз реакцій на активному центрі гетерогенного каталізатора.

Для проведення термохімічного аналізу була обрана модель поверхневого центру, що містить активний атом оксиду металу змінної валентності (sM) та атом підкладки (S). При виборі моделі активного центру на поверхні каталізатора керувалися припущенням на основі літературних даних, що таким центром є $sM=O$ або $sM-O-S$. Активний атом (sM) через місткові атоми кисню $-O-$ є пов'язаний із субстратом, який моделювався в формі шестиатомного циклу $(-SiH-O-)_3$ або $(-TiH-O-)_3$, $c-(-SiH-O-)_3(O_3)M=O$ (рис. 10.3). Мономерні види нанесених оксидів металів групи V (V-, Nb- і Ta-оксид) розташовані як тетраедричні триподальні монооксоцентри (тобто $O=V(-O-S)_3$, S). Ця модель також була обрана таким чином, щоб структура, що оточує реакційний центр, залишалася достатньо жорсткою, та унеможливлювала суттєві зміни геометричних параметрів атомів активного центру під час реакції через жорстку структуру поверхні кристалу.

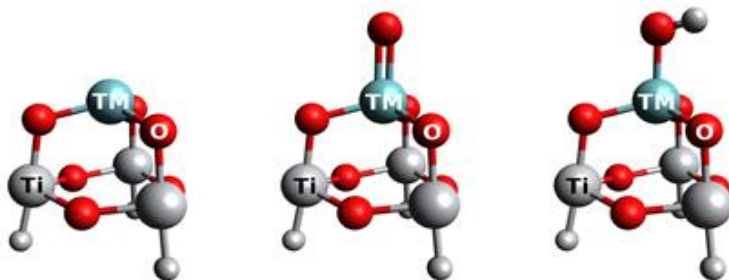


Рис. 10.3. Модельні структури активних центрів перехідного металу, нанесеного на поверхню TiO_2 [41].

Термохімічний аналіз реакцій на поверхні каталізаторів дозволяє охарактеризувати їх активність в редокс процесах. Використовуючи обрану нами модель реакційного центру, розраховано зміну стандартної ентальпії окиснення водню (H_2) за рахунок атома O, який входить до складу оксидів. Тут маємо дві можливості: оксильний O-атом $sV=O$ з утворенням $sV-\square$ або містковий атом $V-O-Ti$ з утворенням вакансії $V-\square-Ti$. У разі участі атома кисню зі зв'язку $M=O$ маємо такі результати для ентальпій реакції (табл. 10.2).

Таблиця 10.2. Термохімічний аналіз ентальпії реакцій на поверхні катализаторів: (1, 4) реакції молекули водню з Mn та V центрами $sM=O$; (2-3, 5-6) реакції молекули водню з містковим O -атомом і утворенням вакансії $(O_2\Box)M=O$ та порівняння ефективності різних носіїв (TiO_2 , SiO_2); (7-11) стандартні ентальпії реакцій $NHPI$ на поверхні катализатора (8, 9, 11 – HAT – механізм відриву атома H) з них (9) – в умовах протонування. У випадку продуктів реакції з видаленням O -атома оксиду, геометрія залишкової частини зберігалася без її оптимізації [41].

	Реагенти	Продукти	ΔH_f ккал моль ⁻¹
1	$c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)V=O + H_2$	$\rightarrow c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)V + H_2O$	69,3
2	$c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)V=O + H_2$	$\rightarrow c-(Ti_3O_3H_3)(O_2\Box)V=O + H_2O$	64,6
3	$c-(Si_3O_3H_3)(O_3)V=O + H_2$	$\rightarrow c-(Si_3O_3H_3)(O_2\Box)V=O + H_2O$	81,6
4	$c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)Mn=O + H_2$	$\rightarrow c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)Mn + H_2O$	35,6
5	$c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)Mn=O + H_2$	$\rightarrow c-(Ti_3O_3H_3)(O_2\Box)Mn=O + H_2O$	30,1
6	$c-(Si_3O_3H_3)(O_3)Mn=O + H_2$	$\rightarrow c-(Si_3O_3H_3)(O_2\Box)Mn=O + H_2O$	62,3
7	$c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)V=O + 2NHPI$	$\rightarrow c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)V + H_2O + 2PINO^\square$	117,2
8	$c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)V=O + NHPI$	$\rightarrow c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)V-OH + PINO^\square$	21,7
9	$c-(Ti_3O_3H_3)(H^+O_3)V=O + NHPI$	$\rightarrow c-(Ti_3O_3H_3)(H^+O_3)V-OH + PINO^\square$	3,2
10	$c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)Mn=O + 2NHPI$	$\rightarrow c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)Mn + H_2O + 2PINO^\square$	85,8
11	$c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)Mn=O + NHPI$	$\rightarrow c-(Ti_3O_3H_3)(O_3)Mn-OH + PINO^\square$	7,4

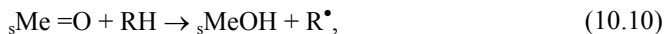
Для порівняння реакційної здатності оксильного та місткового O -атомів (1-2 та 4-5 табл. 10.2) були розраховані стандартні ентальпії продуктів реакції, що утворюються при втраті атома кисню в кожному з випадків. Розрахунок проводився зі збереженням геометрії вихідної частинки в частинці, що залишилася. Отримані величини позначаються

як ΔH_f (ккал моль⁻¹). Порівняння розрахункових значень показує більшу активність атома містка. При цьому містковий атом бере участь в окисненні з утворенням вакансії, яку позначимо ($\square$) (табл. 10.2). Тут ми також спостерігаємо, що зміни ентальпії реакцій додатні, а термохімічна перевага належить реакції за участі Mn-вмісного каталізатора. Отже, в обох типах реакцій за участі місткового атома O і за участі атома O в M=O ентальпія реакції для сполуки ванадію значно вища, ніж для сполуки мангану, що відповідає тому, що максимум на кривій у бік вищих температур. Тобто результати розрахунків збігаються із спостережуваними експериментальними фактами [44].

Запропоновану модель можна перевірити за допомогою порівнянням з іншим експериментальним фактом, а саме залежністю каталітичної активності застосованого ТМО від природи носія, а саме від електронегативності атома в оксиді носія. Для подальшого аналізу ми обрали ванадій, нанесений на оксид титану, для якого точність розрахунку термохімічних характеристик найвища, а також висока каталітична активність у реакції окиснення серед досліджуваних оксидів у присутності NHPI. Каталізатор, в якому носій містить атом з меншою електронегативністю Сандерсона, зазвичай більш активний [47]. Для цього в якості носіїв ми обрали пару TiO₂ і SiO₂, для яких електронегативності становлять 1,50 і 2,14 відповідно, і оксид ванадію, вплив носія на каталітичні властивості якого був широко вивчений. Розрахунки утворення відповідних вакансій при взаємодії з воднем і утворенням води наведені в табл. 10.2 (2-3, 5-6). Порівняння ентальпій реакції продемонструвало, що для реакцій місткового атома O в каталізаторі на носії TiO₂ активність є вищою ніж на SiO₂. У разі реакції атома O у зв'язку M=O різниця в ентальпіях реакції значно менша. Беручи до уваги, що містковий O-атом може бути більш активним у реакції окиснення, можна зробити висновок, що результати використання запропонованої моделі для інтерпретації цих спостережень є задовільними.

Аналіз механізму реакції ініціювання. Оскільки в рідкій фазі окиснення алкіларенів є радикально-ланцюговою реакцією при низьких температурах важливою є стадія ініціації, де внаслідок розпаду ініціаторів або окисно-відновних реакцій виникають радикали, здатні почати процес. Тому при дослідженні каталізу оксидами металів заслуговують на увагу різні активні центри ТМО, які можуть

утворюватися на поверхні оксидних каталізаторів: кінцевий $M=O$ та містковий $M-O-M$ – види так званого ґраткового кисню. Зокрема, якщо йдеться про ініціювання, то при низькій температурі утворення вільних радикалів шляхом реакції відриву H-атома є малоімовірним:



де індекси (s) вказують на те, що цей вид (атом або група) є частиною поверхні. Утворені радикали $R^{\bullet}$ далі беруть участь у реакції продовження ланцюга з O_2 .

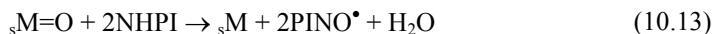
Про стимулюючий вплив ТМО на швидкості ініціювання. Гетерогенні каталізатори MnO_x/TiO_2-SiO_2 або V_2O_5/TiO_2 з NHPI показали високу каталітичну активність при окисненні кумолу. У присутності NHPI швидкість окиснення різко зростає з додаванням гетерогенного каталізатора. NHPI продукує фталімід-N-оксильні радикали – $PINO^{\bullet}$, які беруть участь у реакціях продовження ланцюга. Як показано експериментально, $PINO^{\bullet}$ не схильний до реакції обриву з кумілпероксильним радикалом, що приводить до значного збільшення швидкості реакції та підвищення селективності утворення гідропероксиду [48,49]. Беручи до уваги отримані результати щодо процесів окисної функціоналізації кумолу, можна запропонувати радикально-ланцюгові механізми, в яких реакція передбачає відрив атома H, що добре узгоджується з літературними даними [50]. Очевидно, що молекули NHPI у присутності MnO_x/TiO_2-SiO_2 каталізатора дають $PINO^{\bullet}$ за рахунок відриву атома H від молекули NHPI поверхнево-активними центрами на оксиді:



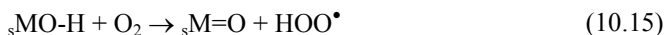
Для окиснювальної функціональності кумолу можна запропонувати радикально-ланцюговий механізм, що включає відрив H-атома. Очевидно, що молекули NHPI у присутності каталізатора MnO_x/TiO_2-SiO_2 дають радикали $PINO^{\bullet}$ внаслідок відриву H-атома від молекули NHPI поверхнево-активними центрами на оксиді:



У випадку NHPI в рідкій фазі при значно нижчій температурі можна припустити такі реакції за участю О-атома поверхні:



Повернення ${}_s\text{MO}-\text{H}$ до каталітичного циклу відбуватиметься шляхом реакції з молекулярним киснем:



В реакції, де атоми V або Mn (табл. 10.2) знаходяться в реакційному центрі, окислення NHPI може відбуватися з відокремлення атома кисню, утворенням $\text{PINO}^\bullet$ радикалів і молекули води (10.7, 10.10 – подібно до механізму Кревелена) [51, 52]. У випадку, коли атом водню відривається від NHPI (табл. 10.2) утворюється $\text{PINO}^\bullet$ (10.8, 10.11 – НАТ механізм відриву атома Н). Як бачимо, у всіх парах ентальпії реакції позитивна, а у випадку механізму НАТ ΔH_{298} на порядок менша (10.8, 10.11), ніж коли реакція протікає з утворенням радикалів і молекул води (10.7, 10.10). Це може свідчити про те, що при температурах близько 70°C радикали можуть утворюватися переважно за механізмом НАТ.

Вплив протонування на активність каталітичного центру. Запропонована модель реакційного центру на поверхні дозволяє вивчити ще одне цікаве спостереження – підвищення реакційної здатності каталітичного центру окислювача при його протонуванні (або появі сусіднього атома протона або позитивного заряду). Для цього на прикладі ванадійовмісного каталізатора з нейтральним каталітичним центром $\text{c}-(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{H}_3)(\text{O}_3)$ розраховано стандартні ентальпії реакції відриву атомів Н атомом кисню оксиду $>\text{V}=\text{O}$, коли протон знаходиться поблизу кисневого містка $\text{c}-(\text{Ti}_3\text{O}_3\text{H}_3)(\text{H}^+\text{O}_3)\text{V}=\text{O}$.

Таким чином, було продемонстровано (табл. 10.2, п.9), що протонування реакційного центра, прилеглого до реагуючого О-атома, значно зменшує ентальпію реакції на 18,5 ккал/моль, тобто робить її термодинамічно більш вигідною. Цей факт також може допомогти краще зрозуміти роль кислотних центрів у підвищенні каталітичної активності поверхні. Отже, створена за результатами експериментальних досліджень та квантово-механічних обчислень

модель є теоретичною основою для пошуку активних каталітичних систем для окиснення.

Висновки

При вивченні дії гетерогенних оксидів перехідних металів V_2O_5 , MnO_x , нанесених на TiO_2 , TiO_2-SiO_2 в системах, що містять NHPI, в аеробному рідинно-фазовому окисненні по бензильних C–H зв'язках було виявлено синергічний ефект. Цей ефект, спостережуваний у каталізі, пояснюється взаємодією поверхні ТМО з NHPI в стадії ініціювання, при тому, що в подальших реакціях продовження ланцюгів ТМО участі не бере. Основною реакцією каталітичного циклу є взаємодія каталітичних центрів поверхні каталізатора з >NO-H зв'язками NHPI, що йде з утворенням О-центрованих нітрокисильних радикалів PINO•. Для з'ясування впливу окисно-відновних властивостей оксиду металу, каталітична активність Mn- та V-оксидних каталізаторів була співставлена з результатами профілів відновлення молекулярного водню в H_2 -TPR вимірюваннях.

Гібридний каталіз окиснення по C–H зв'язках було адекватно представлено схемою реакцій, що охоплює спільну роль гетерогенного ініціювання та гомогенних етапів продовження та обриву ланцюгів у процесі окиснення, що відбувається за вільно-радикальним механізмом.

Встановлені закономірності є важливими для створення нових перспективних каталітичних систем, що полягає у підвищенні редокс властивостей поверхні каталізатора, збільшенні кислотності та протонуванні поверхневих груп. Нанесення каталітично активних оксидів на TiO_2 та SiO_2 , дозволяє суттєво збільшити ефективність оксидного каталізатора. Економічність системи полягає у використанні недорогих ТМО як каталізаторів, а кисню як найдешевшого з окисників, що забезпечує екологічність, покращуючи Е-фактор технології.

Описані результати показують перспективність каталітичних систем типу аморфних металічних сплавів чи оксидів перехідних металів спільно з органокаталізатором NHPI для створення ефективних екологічних методів окиснення субстратів, що отримують з викопної та відновлювальної сировини, у цінні кисневмісні продукти з використанням «зеленого» окисника – молекулярного кисню.

1. Кучер Р. В., Юрженко Ю. И., Ковбуз М. А. Некоторые эмульгаторы как кинетические факторы окисления кумола в эмульсиях. *Коллоидн. журн.* 1959. Т. 21. С. 309-314.

2. Кучер Р. В., Казьмин С. Д. О механизме образования карбонильных соединений и кислот при эмульсионном окислении изопропилбензола. *Доклады Академии наук.* 1961. Т. 139. С. 1114-1116.

3. Melone L., Punta C. N-Hydroxyphthalimide (NHPI)-Organocatalyzed Aerobic Oxidations: Advantages, Limits, and Industrial Perspectives: Industrial Applications and Academic Perspectives, in: *Liquid Phase Aerobic Oxidation Catalysis: Industrial Applications and Academic Perspectives.* 2016. P. 253–265.

4. Hermans I., Spier E.S., Neuenschwander U., Turrà N., Baiker A. Selective Oxidation Catalysis: Opportunities and Challenges. *Topics in Catalysis.* 2009. Vol. 52. P. 1162–1174.

5. Chen K., Xie H. Selective aerobic oxidation promoted by highly efficient multi-nitroxy organocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis.* 2017. Vol. 38. P. 625–635.

6. Melone L., Prosperini S., Ercole G., Pastori N., Punta C. Is it possible to implement N-hydroxyphthalimide homogeneous catalysis for industrial applications? A case study of cumene aerobic oxidation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* 2014. Vol. 89. P. 1370–1378.

7. Kasperczyk K., Orlńska B., Zawadiak J. Aerobic oxidation of cumene catalysed by 4-alkyloxycarbonyl-N-hydroxyphthalimide. *Central European Journal of Chemistry.* 2014. Vol. 12. P. 1176–1182.

8. Petroselli M., Franchi P., Lucarini M., Punta C., Melone L. Aerobic Oxidation of Alkylaromatics using a Lipophilic N-Hydroxyphthalimide: Overcoming the Industrial Limit of Catalyst Solubility. *ChemSusChem.* 2014. Vol. 7. P. 2695–2703.

9. Hermans I., Van Deun J., Houthoofd K., Peeters J., Jacobs P.A. Silica-immobilized N-hydroxyphthalimide: An efficient heterogeneous autoxidation catalyst. *Journal of Catalysis.* 2007. Vol. 251. P. 204–212.

10. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. Aerobic Oxidation of Styrenes Catalyzed by an Iron Metal Organic Framework. *ACS Catal.* 2011. Vol. 1. P. 836–840.

11. Kasperczyk K., Orlinska B., Witek E., Łatka P., Zawadiak J., Proniewicz L. Polymer-Supported N-Hydroxyphthalimide as Catalyst for Toluene and p-Methoxytoluene Aerobic Oxidation. *Catalysis Letters.* 2015. Vol. 145. P. 1856–1867.

12. Aguadero A., Falcon H., Campos-Martin J.M., Al-Zahrani S.M., Fierro J.L.G., Alonso J.A. An Oxygen-Deficient Perovskite as Selective Catalyst in the Oxidation of Alkyl Benzenes. *Angewandte Chemie International Edition.* 2011. Vol. 50. P. 6557–6561.

13. Habibi D., Faraji A.R., Arshadi M., Veisi H., Gil A. Manganese nanocatalyst and N-hydroxyphthalimide as an efficient catalytic system for selective

oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes under aerobic condition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014. Vol. 382. P. 41–54.

14. Lipiec W., Sobczak J.M., Trzeciak A.M. The influence of rotational motion of Fe and Fe/Cu nanowires on their activity when applied as co-catalysts in aerobic oxidation of acrolein catalyzed by N-hydroxyphthalimide. *Applied Catalysis A: General*. 2015. Vol. 506. P. 8–13.

15. Peckh K., Orlińska B. Transition Metal Salts of Carboxylated Multiwalled Carbon Nanotubes in Combination with N-hydroxyphthalimide as Catalytic Systems for Hydrocarbon Oxidation. *Materials*. 2021. Vol. 14. P. 2314–2325.

16. Suprun W.Y., Sheparovych R.B., Hrynda Y.M., Khavunko O.Y., Opeida I.A. Supported transition metals oxides and N-hydroxyphthalimide as binary catalytic systems for the liquid-phase oxidation of cumene. *Molecular Catalysis*. 2021. Vol. 510. P. 111683.

17. Hao H., Shi J.-L., Xu H., Li X., Lang X. N-hydroxyphthalimide-TiO₂ complex visible light photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. Vol. 246. P. 149–155.

18. Lu Q., Shi G., Zhou H., Yuan E., Chen C., Ji L. A highly efficient transformation from cumene to cumyl hydroperoxide via catalytic aerobic oxidation at room temperature and investigations into solvent effects, reaction networks and mechanisms. *Applied Catalysis A: General*. 2022. Vol. 630. P. 118441.

19. Valange S., Védrine J.C. General and prospective views on oxidation reactions in heterogeneous catalysis. *Catalysts*. 2018. Vol. 8. P. 483.

20. Opeida I.A., Kytsya A.R., Bazylyak L.I., Pobigun-Halaiska O.I. Magnetically Separable Nanocatalyst Ag@Ni for the Liquid-Phase Oxidation of Cumene. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. Vol. 54. P. 242–246.

21. Nowacka A., Vismara R., Mercuri G., Moroni M., Palomino M., Domasevitch K.V., Di Nicola C., Pettinari C., Giambastiani G., Llabrés i Xamena F.X., Galli S., Rossin A. Cobalt(II) Bipyrazolate Metal–Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts in Cumene Aerobic Oxidation: A Tag-Dependent Selectivity. *Inorg. Chem*. 2020. Vol. 59. P. 8161–8172.

22. Barteau M.A. Organic reactions at well-defined oxide surfaces. *Chemical Reviews*. 1996. Vol. 96. P. 1413–1430.

23. Surnev S., Ramsey M.G., Netzer F.P. Vanadium oxide surface studies. *Progress in Surface Science*. 2003. Vol. 73. P. 117–165.

24. Bell A.T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science*. 2003. Vol. 299. P. 1688–1691.

25. Martínez-Huerta M.V., Gao X., Tian H., Wachs I.E., Fierro G.J.L., Banares M.A. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and reactivity. *Catalysis Today*. 2006. Vol. 118. P. 279–287.

26. Zhao C., Wachs I.E. Selective oxidation of propylene to acrolein over supported V₂O₅/Nb₂O₅ catalysts: An in situ Raman, IR, TPSR and kinetic study. *Catalysis Today*. 2006. Vol. 118. P. 332–343.
27. Alvarez-Merino M.A., Ribeiro M.F., Silva J.M., Carrasco-Marin F., Maldonado-Hodar F.J. Activated carbon and tungsten oxide supported on activated carbon catalysts for toluene catalytic combustion. *Environmental Science & Technology*. 2004. Vol. 38. P. 4664–4670.
28. Ushikubo T. Recent topics of research and development of catalysis by niobium and tantalum oxides. *Catalysis Today*. 2000. Vol. 57. P. 331–338.
29. Ghampson I.T., Lundin S.-T.B., Vargheese V., Kobayashi Y., Huff G.S., Schlögl R., Trunschke A., Oyama S.T. Methane selective oxidation on metal oxide catalysts at low temperatures with O₂ using an NO/NO₂ oxygen atom shuttle. *Journal of Catalysis*. 2022. Vol. 408. P. 401–412.
30. Vedrine J.C. Metal oxides in heterogeneous catalysis. Elsevier, 2018.
31. Grant J.T., Venegas J.M., McDermott W.P., Hermans I. Aerobic Oxidations of Light Alkanes over Solid Metal Oxide Catalysts. *Chemical Reviews*. 2018. Vol. 118. P. 2769–2815.
32. Worch D., Suprun W., Gläser R. Fe- and Cu-oxides supported on γ -Al₂O₃ as catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ethanol. Part I: catalyst preparation, characterization, and activity. *Chemical Papers*. 2014. Vol. 68. P. 1228–1239.
33. Arena F., Gatti G., Stievano L., Martra G., Coluccia S., Frusteri F., Spadaro L., Parmaliana A. Activity pattern of low-loaded FeOx/SiO₂ catalysts in the selective oxidation of C₁ and C₃ alkanes with oxygen. *Catalysis Today*. 2006. Vol. 117. P. 75–79.
34. Wang F., Xu J., Li X., Gao J., Zhou L., Ohnishi R. Liquid Phase Oxidation of Toluene to Benzaldehyde with Molecular Oxygen over Copper-Based Heterogeneous Catalysts. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2005. Vol. 347. P. 1987–1992.
35. Reschetilowski W. Einführung in die Heterogene Katalyse. Springer, 2015.
36. Najafshirvari S., Friedel Ortega K., Douthwaite M., Pattison S., Hutchings G.J., Bondue C.J., Behrens M. A perspective on heterogeneous catalysts for the selective oxidation of alcohols. *Chemistry–A European Journal*. 2021. Vol. 27. P. 16809–16833.
37. Wachs I.E. Number of Surface Sites and Turnover Frequencies for Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis*. 2022. Vol. 405. P. 462–472.
38. He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattison S., Hao Z. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources. *Chemical Reviews*. 2019. Vol. 119. P. 4471–4568.
39. Zhang X., Pei C., Chang X., Chen S., Liu R., Zhao Z.J., Gong J. FeO₆ octahedral distortion activates lattice oxygen in perovskite ferrite for methane partial oxidation coupled with CO₂ splitting. *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142. P. 11540–11549.

40. Xiang Y., Zhu Y., Lu J., Zhu C., Zhu M., Xie Q., Chen T. Co₃O₄/α-Fe₂O₃ catalyzed oxidative degradation of gaseous benzene: Preparation, characterization and its catalytic properties. *Solid State Sciences*. 2019. Vol. 93. P. 79–86.
41. Opeida, I. A., Sheparovych, R. B., Suprun, W. Y. Kinetic analysis of aerobic oxidation catalyzed by a hybrid heterogeneous-homogeneous system containing supported Mn and V oxides and N-hydroxyphthalimide. *Journal of Catalysis*. 2023. Vol. 424. P. 197–210.
42. Mikhalovskii S.V., Evmenenko N.P., Gorokhovatskii Y.B. Inhibiting action of transition-metal oxides in the liquid-phase oxidation of cumene and ethylbenzene. *Theor. Exp. Chem*. 1982. Vol. 17. P. 258–266.
43. Zhang M., Wang L., Ji H. et. al. Cumene Liquid Oxidation to Cumene Hydroperoxide over CuO Nanoparticle with Molecular Oxygen under Mild Condition. *J. Nat. Gas Chem*. 2007. Vol. 16. P. 393–398.
44. Srivastava R.K., Srivastava R.D. Kinetics of liquid phase oxidation of cumene with Cr₂O₃, MnO₂ and Fe₂O₃ catalysts. *J. Catal*. 1975. Vol. 39. P. 317–323.
45. Besselmann S., Freitag C., Hinrichsen O., Muhler M. Temperature-programmed reduction and oxidation experiments with V₂O₅/TiO₂ catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2001. Vol. 3. P. 4633–4638.
46. Corma A., Garcia H. Lewis Acids as Catalysts in Oxidation Reactions: From Homogeneous to Heterogeneous Systems. *Chemical Reviews*. 2002. Vol. 102. P. 3837–3892.
47. Gulians V.V. Structure–reactivity relationships in oxidation of C₄ hydrocarbons on supported vanadia catalysts. *Catalysis Today*. 1999. Vol. 51. P. 255–268.
48. Opeida I.A., Sheparovych R.B., Hrynda Y.M., Khavunko O.Y., Kompanets M.O., Shendryk A.N. Kinetics of oxidation of benzyl alcohols with molecular oxygen catalyzed by N-hydroxyphthalimide: Role of hydroperoxyl radicals. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2019. Vol. 51. P. 679–688.
49. Amorati R., Lucarini M., Mugnaini V., Pedulli G.F., Minisci F., Recupero F., Fontana F., Astolfi P., Greci L. Hydroxylamines as Oxidation Catalysts: Thermochemical and Kinetic Studies. *J. Org. Chem*. 2003. Vol. 68. P. 1747–1754.
50. Limberg C. The role of radicals in metal-assisted oxygenation reactions. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2003. Vol. 42. P. 5932–5954.
51. Puigdollers A. Ruiz, Schlexer P., Tosoni S., Pacchioni G. Increasing Oxide Reducibility: The Role of Metal/Oxide Interfaces in the Formation of Oxygen Vacancies. *ACS Catalysis*. 2017. Vol. 7. P. 6493–6513.
52. Ross J.R.H. The Kinetics and Mechanisms of Catalytic Reactions, in: Ross J.R.H. (Ed.), *Contemporary Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2019. 161–186 p.

Розділ 11

ПРО ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЙ ПОЛЯРНИХ СТАБІЛЬНИХ РАДИКАЛІВ З НЕНАСИЧЕНИМИ СПОЛУКАМИ

Любов ОПЕЙДА, Анатолій МАТВІЄНКО

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
Харківське шосе 50, Київ, 02155, Україна
e-mail: li.opeida@gmail.com; matviyenko.ag@gmail.com*

У 50-х роках ХХ ст. Р. Кучером були розпочаті, а потім продовжені його учнями, систематичні дослідження радикальних процесів, зокрема окиснення органічних субстратів киснем та полімеризації, які перебігають у рідкій фазі, в міцелах або на поверхні твердої фази за різних умов. У його роботах [1] досліджено вплив колоїдно-хімічних властивостей поверхнево-активних емульгаторів на кінетику окиснення органічних субстратів в емульсіях. Отримані результати були використані при вивченні мікробіологічного окиснення парафінів з метою отримання білків, яке було започатковано акад. Р. Кучером і співр. [2]. Теорія таких процесів розвивалася на стику фізичної, колоїдної хімії та мікробіології. Важливим напрямком цих досліджень стало використання аналогічних процесів для раціонального застосування відходів карболанцюгових полімерів [3]. Було показано, що отримувані внаслідок окисдаційної деструкції вуглецевого ланцюга макромолекул при аеробному окисненні полімерів низькомолекулярні продукти використовуються як джерела С-атомів мікроорганізмами при отриманні білків [4].

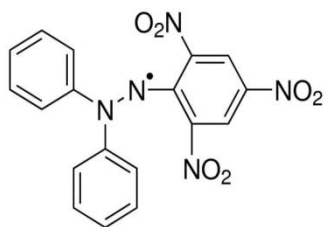
Р. Кучером і співр. досліджено кінетику окиснення алкіларенів, продуктів нафто- і вуглехімії та їх сумішей з метою отримання важливих оксигенпохідних. Одержано великий обсяг кінетичної інформації, яка дала змогу сформулювати важливі закономірності впливу структури на реактивність радикалів та молекул у цих процесах [5, 6], що дозволяють прогнозувати реактивність молекулярних частинок і розробляти селективні хімічні процеси. Однією з ключових

стадій радикально-ланцюгових процесів є стадія ініціювання. В роботах [7–9] показано, що крім добре вивчених процесів утворення радикалів при розпаді азосполук, пероксидів чи каталізованому розпаді проміжних продуктів окиснення гідропероксидів, радикали, здатні започаткувати ланцюговий процес, утворюються при взаємодії широко застосовуваного окисника – перманганату калію з *N*-гідроксимидами. Слід також відмітити, що утворені окисильні радикали в подальшому беруть участь у каталізі стадії продовження ланцюга.

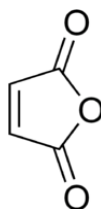
Р. Кучер і співр. виконали систематичне дослідження кінетики та механізму процесів рідинно-фазного окиснення *n*-олефінових вуглеводнів киснем з метою розробки методу одержання епоксидних сполук [10, 11]. Важливим вкладом у теорію окиснення ненасичених сполук став доказ гіпотези про участь у механізмі окиснення олефінів циклічних пероксидів – діоксетанів. До наукових інтересів академіка Р. Кучера входило дослідження складних процесів радикально-ланцюгової полімеризації сумішей мономерів, які робили можливим отримання кополімерів з унікальними, відмінними від властивостей чистих полімерів, характеристиками. Зокрема широке застосування знаходять альтерновані кополімери малеїнового ангідриду як флуоресцентні матеріали, носії медичних препаратів, фільтруючі мембрани, аерогелі, поверхнево-активні речовини, диспергатори тощо [12,13].

Вивчення кінетики кополімеризації малеїнового ангідриду є важливим для одержання нових структурованих макромолекул. На властивості полімеру впливають концентрації мономеру, ініціатора, їх кількісні співвідношення та константи швидкості окремих елементарних стадій. Існує дві точки зору щодо механізму кополімеризації стиролу та малеїнового ангідриду: одна передбачає утворення комплексів з переносом заряду між багатим на електрони мономером стиролом та електродефіцитним мономером малеїновим ангідридом, щоб пояснити чергування послідовностей у полімері; в іншій розглядається модель з врахуванням передостанньої ланки для опису процесу кополімеризації [14,15]. Разом з тим на виникнення чергування в послідовностях окремих ланок у макромолекулі може впливати, крім утворення комплексів між молекулами мономерів, також утворення комплексів між ростучими макрорадикалами та мономерами. Роль таких комплексів в основному встановлюється за результатами кінетичних досліджень. Однак якщо при аналізі кінетичної схеми

кополімеризації двох мономерів при умовах довгих ланцюгів їх структуру визначають сім елементарних реакцій росту і обриву ланцюгів, то при наявності комплексів між мономерами таких визначальних елементарних реакцій стає одинадцять, а якщо допустити суттєву роль комплексів між ростучими радикалами та мономерами остання кількість подвоїться. Цей факт робить вивчення окремих реакцій у багатостадійному радикально-ланцюговому процесі складним завданням. Одним зі шляхів його вирішення є використання способів генерування радикалів, що беруть участь у процесі, і вивчення їх реакцій з досліджуваними молекулами або моделювання кінетики окремих стадій процесу з використанням стабільних радикалів, за реакціями яких зручно слідкувати фізико-хімічними методами. Таким чином було досліджено кінетику реакцій TEMPO з молекулами алкіларенів [16]. Метою цієї роботи є дослідження ролі комплексоутворення в реакції приєднання полярного стабільного радикала до подвійного зв'язку малеїнового ангідриду ($C_4H_2O_3$), що є аналогією до реакції росту ланцюга в системах за його участі. Радикалом обрано 2,2-ди(4-трет-оксилфеніл)-1-пікрілгідразил (DPPH) – $C_{18}H_{12}N_5O_6$, за витратою якого при кінетичних дослідженнях зручно слідкувати спектрофотоскопічно.



DPPH



Малеїновий ангідрид

Експериментальна частина

Малеїновий ангідрид (МА) очищували подвійною возгонкою (т.пл. 53°C). 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразил (DPPH) (95% purity), одержаний від фірми “Sigma” (США), використовували без додаткової очистки. Розчинник – метилетилкетон (МЕК), марки «осч» (Merck), також додатково не очищували.

Електронні спектри розчинів DPPH і його сумішей з добавками МА в МЕК реєстрували при 25 °С за допомогою спектрофотометра UV-1801S (A&E Lab, China) в області 300-750 нм, з використанням кварцевих кювет товщиною 5,080 мм. Під час реакції розчини ізолювали від впливу світла.

Результати та обговорення

Експериментально показано, що оптична густина розчину 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилу в метилетилкетоні в області 520 нм (A^{520}) при 25 °С довгий час залишається практично постійною, знижуючись за 24 год менше ніж на 5 % від вихідної величини. При додаванні малеїнового ангідриду до розчину стабільного радикалу 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилу в МЕК при 25 °С спостерігається знебарвлення реакційної суміші з часом, величина оптичної густини (A^{520}), що відповідає області поглинання DPPH, зменшується. Так A^{520} розчину, що містить $[DPPH] = 3,5 \cdot 10^{-4}$ М, $[MA] = 1,0$ М зменшується за 20 хв з 1,4 до 1,1, що свідчить про взаємодію DPPH з МА. Реакцію МА з DPPH у метилетилкетоні вивчено більш детально при зміні концентрації МА в межах від 0,1 до 1,6 моль/л і при постійній вихідній концентрації DPPH, яка дорівнює $2,43 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Серія кінетичних кривих зміни оптичної густини (A^{520}) реакційної суміші, яка представлена на рис. 1, показує зміну швидкості знебарвлення, тобто витрачання DPPH, від часу (t), яка збільшується з ростом концентрації МА. A^{520} ($\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм для DPPH) розчинів впродовж 5 год реакції різко знижується, а через ~ 15 год A^{520} практично не змінюється і набирає значення A_{end} .

Оскільки $[DPPH]_0 \ll [MA]_0$, то одержані результати можна розглядати в рамках кінетики реакції першого порядку відносно радикала DPPH, який в результаті реакції приєднання дає продукти, які поглинають також в області 520 нм, але з набагато меншою інтенсивністю А.

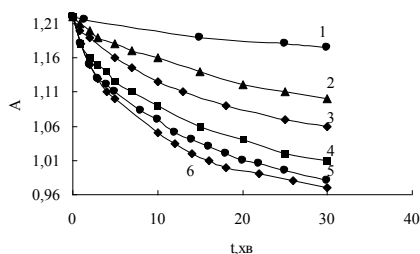
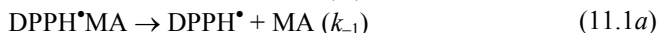
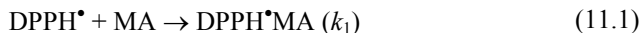


Рис. 11.1. Зміна з часом оптичної густини (A^{520}) для сумішей, що містять DPPH і МА, в залежності від початкових концентрацій МА. [МА], моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 0,8; 5 – 1,2; 6 – 1,6. [DPPH] = $2,43 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Розчинник – МЕК, кювета $l = 5,080$ мм, 25°C .

Така кінетика є типовою для витрачання DPPH у реакціях відриву ним Н-атома від зв'язку О–Н, наприклад, у фенолах, де DPPH широко використовується для оцінки їх антирадикальної активності [17]. Для молекули МА така реакція відриву є недостатньо термодинамічно вигідною через високу енергію дисоціації С–Н зв'язку біля С=С. Повідомлялось [18] про можливість прямого відриву Н-атома від подвійного зв'язку малеїмиду лише у випадку, коли його молекула була попередньо фотосенсибілізована. Слід відмітити, що побудовані за даними рис.1 залежності в координатах реакції першого порядку $\ln A$ від t , не є лінійними, що свідчить про складніший механізм реакції ніж просте приєднання по подвійному зв'язку.

Тож слід припустити взаємодію DPPH з МА за реакцією приєднання цього радикалу до молекули МА, з утворенням аддукту (11.1), яка є зворотною (11.1а):



з подальшою реакцією цього аддукту ще з одним радикалом DPPH (11.2), яка йде з утворенням насиченої сполуки:



Розглянемо кінетику цього процесу, витрати $[\text{DPPH}^\bullet]$ від часу (t), детальніше. Оскільки концентрація МА на кілька порядків вища від концентрації радикала $[\text{MA}] \gg [\text{DPPH}^\bullet]$, то можна вважати, що $[\text{MA}]$ залишається постійною під час реакції. Тоді зміни концентрації $[\text{DPPH}^\bullet]$ визначаються наступною системою диференціальних рівнянь, які описують швидкість утворення аддукту $\text{DPPH}^\bullet\text{MA}$ та швидкість зміни концентрації $\text{DPPH}^\bullet$ при його реакції з аддуктом:

$$d[\text{DPPH}\cdot\text{MA}]/dt = k_1[\text{DPPH}^\bullet][\text{MA}] - k_{-1}[\text{DPPH}\cdot\text{MA}] - k_2[\text{DPPH}\cdot\text{MA}][\text{DPPH}^\bullet] \quad (11.3)$$

$$d[\text{DPPH}^\bullet]/dt = -k_1[\text{DPPH}^\bullet][\text{MA}] + k_{-1}[\text{DPPH}\cdot\text{MA}] - k_2[\text{DPPH}\cdot\text{MA}][\text{DPPH}^\bullet] \quad (11.4)$$

З урахуванням умови, що $[\text{MA}]$ залишається постійною, рівняння (11.3) спрощується. В умовах квазістаціонарного стану для $[\text{DPPH}\cdot\text{MA}]$, враховуючи, що він швидко досягається, отримаємо

$$[\text{DPPH}\cdot\text{MA}] = (k_1[\text{DPPH}^\bullet][\text{MA}])/(k_{-1} + k_2[\text{DPPH}^\bullet]) \quad (11.5)$$

підставимо це значення в рівняння (4) для швидкості зміни $[\text{DPPH}^\bullet]$, інтегруємо і при умовах $[\text{MA}] \gg [\text{DPPH}^\bullet]$, $k_{-1} \gg k_2[\text{DPPH}^\bullet]$ при $t = 0$, $[\text{DPPH}^\bullet] = [\text{DPPH}^\bullet]_0$; $[\text{MA}] \gg [\text{DPPH}^\bullet]$, $k_{-1} \gg k_2[\text{DPPH}^\bullet]$ при $t = 0$, $[\text{MA}]$ залишається постійною, $[\text{DPPH}^\bullet] = [\text{DPPH}^\bullet]_0$ його спрощеною формою буде:

$$d[\text{DPPH}^\bullet]/dt = -k_1 k_2 [\text{DPPH}^\bullet]^2 [\text{MA}] / k_{-1} \quad (11.6)$$

При інтегруванні, враховуючи, що $K = k_1/k_{-1}$, де K – константа рівноваги, одержимо

$$1/[\text{DPPH}^\bullet] = K k_2 [\text{MA}] t + \text{const} \quad (11.7)$$

На користь зробленого припущення про утворення аддукту свідчить той факт, що кінетичні криві зміни оптичної густини розчинів $\text{DPPH} + \text{MA}$ в МЕК в залежності від початкової концентрації MA спрямляються в координатах $1/(A_t - A_{\text{end}})$ ($R^2 = 0,98 - 0,99$) (рис. 11.2).

Лінійний характер залежності $1/(A_t - A_{\text{end}})$ від t можна розглядати як кінетичний доказ утворення реакційноздатного аддукту $\text{DPPH}\cdot\text{MA}$ при взаємодії радикала $\text{DPPH}^\bullet$ з малеїновим ангідридом.

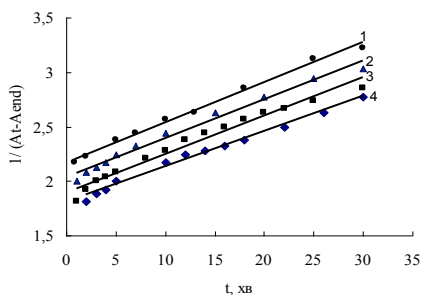


Рис. 11.2. Залежність $1/(A_t - A_{\text{end}})$ від часу (t) для реакції взаємодії DPPH з MA в МЕК. $[\text{MA}]$, моль/л: 1 – 0,4; 2 – 0,8; 3 – 1,2; 4 – 1,6. $[\text{DPPH}] = 2,43 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda = 520$ нм, кювета $l = 5,080$ мм, 25°C .

Утворення такого аддукту є можливим між ростучим С-центрованим полімерним радикалом і протилежною за донорно-акцепторними властивостями молекулою ненасиченої сполуки, що необхідно враховувати при аналізі кінетичної схеми кополімеризації малеїнового ангідриду, який має яскраво виражений електродонорний характер. Величини ефективних констант швидкості реакції k_{ef} , визначені за тангенсом кута нахилу прямих залежать від концентрації малеїнового ангідриду (табл. 11.1, рис. 11.3).

Таблиця 11.1. Величини ефективних констант (k_{ef}) швидкості реакції витрачання радикала $\text{DPPH}^\bullet$ за присутності добавок МА

[МА], моль/л	k_{ef} , хв^{-1}
0,1	0,0079
0,2	0,0259
0,4	0,0367
0,8	0,0356
1,2	0,0351
1,6	0,0339

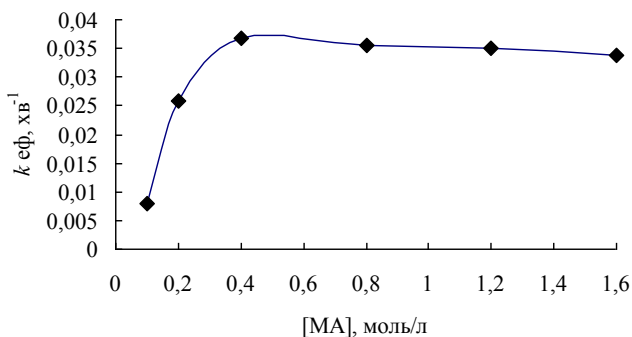


Рис. 11.3. Залежність величини k_{ef} від концентрації МА для реакції взаємодії DPPH з МА в МЕК. $[\text{DPPH}] = 2,43 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda = 520$ нм, кювета $l = 5,080$ мм, 25°C .

Характер залежності ефективної константи витрати стабільного радикалу при його взаємодії з малеїновим ангідридом – зростання її величини при зростанні концентрації ангідриду з виходом на плато при вищих концентраціях, звичайно свідчить про роль певних рівноважних

стадій при взаємодії реагуючих частинок. Тобто в нашому випадку можна очікувати необхідності враховувати, крім описаних в літературі можливостей утворення комплексів між молекулами мономеру та впливу попередньої ланки, також і наявності рівноваги на стадії приєднання аддукта до молекули малеїнового ангідриду.

1. Кучер Р.В., Юрженко Ю.И., Ковбуз М.А. Некоторые эмульгаторы как кинетические факторы окисления кумола в эмульсиях. *Коллоидн. журн.* 1959. Т. 21, № 3. С 309–314.
2. Кучер Р.В., Карбан В.И. Химические реакции в эмульсиях. Київ: Наукова думка, 1973. 144 с.
3. Opeida L. I. Use of oxidative processes for polyethylene wastes utilization. *Ecology of Industrial Regions*. 1995. Vol. 1, No 1-2. P. 55–65.
4. Кучер Р. В., Опейда Л. И., Дзумедзей Н. В., Туровский А. А. Биодеструкция окисленного полиэтилена. Докл. АН УССР сер Б. 1982. № 9. С. 39–42.
5. Kucher R.V., Opeida I.A., Tymokchin V.I., Matvienko A.G., Shendryk A.N. Cooxidation of alkylaromatic compounds and their reactivities. *Oxidation Commun.* 1983. Vol. 5, No 1. P. 61–73.
6. Кучер Р. В., Опейда И. А. Соокисление органических веществ в жидкой фазе. Київ: Наукова думка, 1989. 208 с.
7. Opeida L. I., Popov A. F. Features of the initial stage of oxidation of N-hydroxyphthalimide by potassium permanganate. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2016. No 4. P. 86–91.
8. Opeida L. I., Grynda Y. M., Havunko O. Y., Matvienko A. G. Liquid phase oxidation of cumene in the presence of potassium permanganate. *Bull. Vasyl' Stus Donetsk NU Ser. Chem.* 2017. No 2. P. 4–8.
9. Opeida L. I., Sheparovych R. B., Havunko O. Y., Volkova L. K. Initiation of Radical-Chain Aerobic Oxidation of Cumene by Potassium Permanganate and N-Hydroxysuccinimide. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2024. Vol. 60. P. 133–140.
10. Кучер Р. В, Николаевский А. Н., Черняк Б. И. Механизм образования окисей олефиновых углеводородов в процессе жидкофазного окисления. *Укр. хим. журн.* 1968. Т. 34, вып. 6. С. 611–616.
11. Кучер Р. В., Тимохин В. И., Шевчук Й. П., Васютин Я. М. Жидкофазное окисление непредельных соединений в окиси олефинов. Київ: Наукова думка, 1986. 159 с.

12. Зайцев Ю. С., Кучер Р. В., Нікіфоренко В. С. Радикальна кополімеризація стиролу з алкенареном і метилметакрилатом. *Доп. АН УРСР Сер. Б.* 1972. № 9. С. 823–826.
13. Huang J., Turner S-R. Recent advances in alternating copolymers: The synthesis, modification, and applications of precision polymers. *Polymer*. 2017. Vol. 11, No 6. P. 572–586.
14. Klumperman B. Mechanistic considerations on styrene–maleic anhydride copolymerization reactions. *Polymer Chemistry*. 2010. Vol.1, No 5. P. 558.
15. Brummelhuis N. T., Marvin-Björn S. Penultimate effects in the copolymerization of maleic anhydride with electron-rich styrene derivatives. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2016. Vol. 54, No 18. P. 2932–2939.
16. Opeida I. A., Matvienko A. G., Bakurova O. Z. Reactivity of cyano-substituted fluorenes in reaction with the tempo radical. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2006. Vol. 42. P. 22–25.
17. Molyneux P., Songklanakarin J. The use of the stable free radical DPPH for estimating antioxidant activity. *J. Sci. Technol.* 2004. Vol. 26, No 2. P. 211–219.
18. Luo Y.R. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. 2002. CRC press.

Розділ 12

БІМЕТАЛЕВІ НАНОКАТАЛІЗАТОРИ НА ОСНОВІ СРІБЛА В ПРОЦЕСАХ РІДИННО-ФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СУБСТРАТІВ

**Лілія БАЗИЛЯК, Роман ШЕПАРОВИЧ, Ярослав ПІЛЮК,
Ігор ГАЛАТИН, Ірина БАЛАШОВА, Йосип ОПЕЙДА, Андрій КИЦЯ**

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com*

Окиснення вуглеводнів та їх похідних є важливим промисловим процесом, який використовується для отримання широкого спектру цінних сполук. Важливим кроком у вдосконаленні таких процесів стало використання кисню як окисника в присутності каталітичних систем на основі солей перехідних металів. Такі процеси окиснення лежать в основі технологій отримання багатьох широко використовуваних корисних хімічних сполук: адипінової, терефталевої, ізопталевої кислот, малеїнового і фталевого ангідриду, фенолу, гідропероксиду кумену тощо. Молекулярний кисень є ідеальним окисником з точки зору доступності, невисокої ціни і екологічної безпеки, а тому є привабливим з технологічної точки зору. Однак, використання солей перехідних металів для каталізу реакцій окиснення молекулярним киснем зустрічається з такими проблемами як низька активність каталітичних систем при низьких температурах погана селективність, токсичність солей металів, складність їх виділення і регенерації, чутливість систем до присутності води тощо. Всі ці фактори ускладнюють технологічні процеси, в яких розчинні солі металів використовуються як каталізатори. Тому більш зручними для використання в промисловості є гетерогенні каталізатори, які мають велику питому поверхню, володіють високою активністю і легко відділяються від реакційної суміші. Тому одним із завдань застосування гетерогенних каталізаторів в рідинно-фазовому окисненні органічних субстратів є пошук м'яких умов проведення процесу з метою запобігання розкладання високореакційних і чутливих до температури продуктів реакції.

Вступ

Наночастинки металів розглядаються як ефективні каталізатори різноманітних процесів, зокрема рідинно–фазного окислення органічних субстратів [1] в промисловості та органічному синтезі. Використання металевих наночастинок в каталізі має низку переваг, зокрема: *i)* каталіз такими частинками є гетерогенним, що дозволяє повторне використання каталізатора; *ii)* велика площа поверхні каталізатора та висока активність атомів металу на поверхні наночастинок дозволяє досягнути значного пришвидшення процесу за низького вмісту металу в системі. В літературі досить детально описані численні каталітичні системи на основі моно– [2], бі– [3, 4] та поліметалевих [5] систем. Аналіз літературних даних в оглядах [5–7] вказує на ефективність металевих наночастинок в деяких реакціях, в яких спостерігається підсилення, синергізм каталітичних властивостей різних металів та їх комбінацій. Зокрема, в роботах *Хатчинса* показано, що наночастинки Au(Pd) є дуже активними в реакції окислення толуолу молекулярним киснем, де забезпечують також несподівано високу селективність при проведенні реакції в умовах, що не містять розчинників [8].

Однак, серед усіх типів біметалевих нанокаталізаторів, які найбільш широко використовуються для різноманітних процесів, власне нанокаталізатори Ag(Pd) є одними з найбільш вдалих варіантів серед усіх можливих комбінацій поєднання різних металів для отримання високої каталітичної активності, яка досягається за рахунок ефекту ліганда (в даному випадку збагачення електронами атомів паладію (Pd) за рахунок перенесення електронів від атомів срібла (Ag)), який визначається різницею електронегативності (потенціалів): 2,2 та 1,9 за шкалою *Полінга* для Pd і Ag відповідно. Переваги таких Ag(Pd) каталізаторів показано, зокрема в роботі [9]. Привабливим є використання наночастинок на основі срібла легованих благородними металами як каталізаторів / електрокаталізаторів м'якого окиснення органічних субстратів [10–13], селективного окиснення спиртів [14], а також процесів газозного гідрування / дегідрування ненасичених вуглеводнів [15], відновлення ароматичних сполук [16] і генерації водню [17–19]. Окрім очевидної економічної вигоди, перевагою Ag–вмісних каталізаторів є реакція часткового окиснення, яка не супроводжується реакціями розриву C–C зв'язку, як показано в роботі [21] на прикладі реакції селективного окиснення гліцерину в дигідроксіацетон на Ag(Pd)/C каталізаторах. Тому

розробка нових енергоощадливих та відтворюваних методів синтезу нових наноматеріалів є актуальною задачею сучасного хімічного матеріалознавства та каталізу. Метою даної роботи є синтез біметалевих наночастинок Ag(Pd) та дослідження їхніх каталітичних властивостей на прикладі реакції окиснення бензилового спирту молекулярним киснем.

Методика експерименту

Наноструктури Ag(Pd)NPs отримували двостадійним методом. На першій стадії отримували золь AgNPs з концентрацією срібла 0,22 г/л відновленням AgNO₃ цитратом натрію при 100 °C, після чого до отриманого золю додавали розчин PdCl₂. AgNPs та Ag(Pd)NPs відділяли від реакційної суміші випаровуванням з подальшим центрифугуванням отриманого концентрату при 10 000 хв⁻¹.

UV–vis спектри отриманих колоїдних розчинів записували з використанням однопроменевого спектрофотометра Uv/mini–1240 (Shimadzu Corp., Japan).

Форму, розмір та елементний склад наночастинок оцінювали з використанням сканівного електронного мікроскопа (SEM) EVO–40XVP (Carl Zeiss) із системою енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350. Розмір наночастинок оцінювали з використанням програми AxioVision V 4.8.2.0.

Структуру і фазовий склад отриманих наночастинок металів досліджували з використанням методу порошкової дифракції X–променів (X–променевий аналіз) з використанням X–променевого порошкового дифрактометра ДРОН–4.07М (Cu–Kα випромінювання). Отримані дані аналізувалися повнопрофільним уточненням за методом *Рітвельда* з використанням програмного пакету WinCSD [21].

Кінетику окиснення бензилового спирту молекулярним киснем досліджували при 80 °C з використанням газометричної установки аналогічної, до описаної в [22]. Як співкаталізатор процесу окиснення використаний N–гідроксифталімід.

Результати та їх обговорення

Одним з цікавих та перспективних способів отримання біметалевих нанокомпозитів є процес гальванічного заміщення “пасивного” металу на поверхні більш активного металу з використанням як “жертвних” матеріалів наночастинок металів [23].

Таким способом вдається отримати наноструктури, в яких властивості “жертвовного” металу доповнюються властивостями осажденного матеріалу [24]. Тому для отримання бінарних наноструктур на основі наночастинок срібла, декорованих благородними металами, обраний метод цементації іонів паладію (Pd^{2+}) наночастинками срібла (Ag-NPs).

Наночастинки срібла (AgNPs) синтезували за методом Туркевича при 100 °С. Після охолодження утвореного золю до кімнатної температури додавали розчин PdCl_2 . З використанням UV-vis спектроскопії виявлено, що осадження іонів Pd^{2+} наночастинками срібла відбувається впродовж 60 секунд (рис. 12.1).

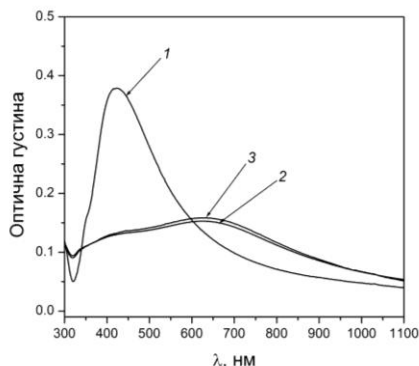


Рис. 12.1. UV-vis спектри золів AgNPs (1) та Ag(Pd)NPs, записані через 60 с (2) та 240 с (3) після додавання Pd^{2+} .

Результати елементного аналізу наноструктур Ag(Pd)NPs (табл. 12.1) задовільно узгоджуються з розрахованими за реакцією (12.1) значеннями, що вказує на повне відновлення Pd^{2+} наночастинками срібла.

Таблиця 12.1. Елементний склад AgNPs та Ag(Pd)NPs

Елемент	Вміст, % at.		
	AgNPs	Ag(Pd)NPs	Розраховано за (12.1)
Ag	100	81 ± 3	82.4
Pd	0	19 ± 3	17.6

З використанням SEM встановлено, що отримані AgNPs є кулеподібними, а їх середній діаметр становить 100 ± 50 нм (рис. 12.2, а).

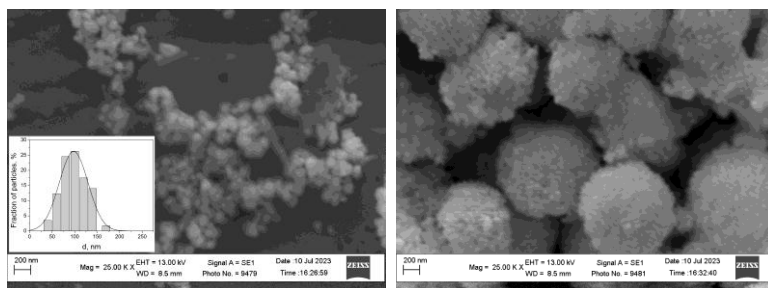


Рис. 12.2. SEM-зображення AgNPs (а) та Ag(Pd)NPs (б).

Водночас, отримані Ag(Pd)NPs (рис. 2, б) є значно більшими і мають форму глобул з діаметром 1...1.5 μm , декорованих наночастинами розміром 5...15 нм. Така морфологія отриманих Ag(Pd)NPs може вказувати на наступну схему їх формування. Оскільки стабілізація AgNPs в розчині забезпечується їх високим ζ -потенціалом [25] (тобто завдяки силам електростатичного відштовхування), то додавання катіонів Pd^{2+} може спричинити часткову коагуляцію наночастинок срібла, після чого на поверхні утворених агрегатів відбувається відновлення іонів паладію. Таким чином, зважаючи на значну різницю морфології вихідних AgNPs і отриманих Ag(Pd)NPs, можна припустити утворення двофазної наноструктури типу “ядро–оболонка”, в якій роль ядра будуть відігравати агрегати срібла, а оболонки – осаджені на їх поверхні наночастишки паладію розміром 5...15 нм.

На рис. 3 а наведені дифрактограми зразків AgNPs та Ag(Pd)NPs відповідно. Виявлено, що осадження Pd на поверхню AgNPs призводить до незначного зміщення положення піків та їх суттєвого розширення. Уточненні значення параметру комірки (a) для AgNPs та Ag(Pd)NPs становлять 4.0844(9) і 4.066(2) Å відповідно. З метою встановлення причини розширення піків Ag(Pd)NPs, отримані дифрактограми проаналізовано з використанням рівняння Вільямсона-Гола:

$$\beta \cos(\Theta) = \frac{k\lambda}{d} + 4\epsilon \sin(\Theta). \quad (12.2)$$

Тут k – коефіцієнт форми частинки, λ – довжина хвилі X-випромінювання, d – розмір кристаліту, β – ширина на половині висоти

рефлексу, 2Θ – положення рефлексу, ε – відносне значення величини деформації (напруження) на межі кристалітів.

Як видно з рис. 12.3 б та табл. 12.2, для випадку AgNPs, значення ε практично рівне 0, тобто, як і слід було очікувати, при хімічному синтезі монометалевих наночастинок напруження на межах кристалітів відсутні. Водночас, при осадженні Pd на поверхні значення ε є досить суттєвим. Також слід зазначити деяке зменшення розміру кристалітів для випадку Ag(Pd)NPs (табл. 12.2), яке спричинене частковим розчиненням срібла за реакцією (12.1).

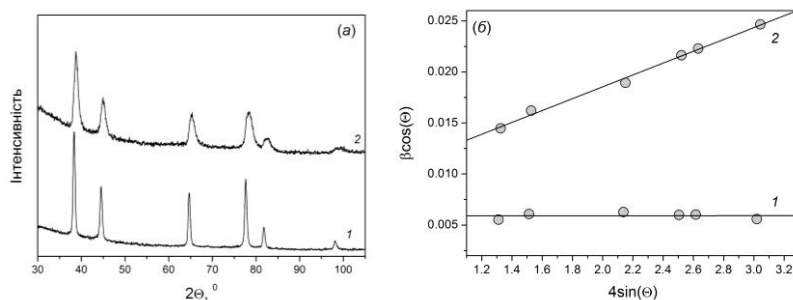


Рис. 12.3. Дифрактограми (а) та залежності між параметрами β і Θ в координатах рівняння Вільямсона-Гола (б) для AgNPs (1) та Ag(Pd)NPs (2).

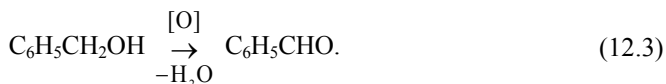
Таблиця 12.2. Розраховані значення розміру кристалітів, напружень та параметрів комірки для AgNPs та Ag(Pd)NPs

Параметр	AgNPs	Ag(Pd)NPs
d, нм	23	20
ε , в. о.	$2.4 \cdot 10^{-6}$	$5.8 \cdot 10^{-3}$
a, Å	4.0844(9)	4.066(2)

Таким чином, зважаючи на необмежену взаємну розчинність Ag і Pd в рідкому та твердому стані, можна припустити, що під час перебігу процесу цементації в приповерхневому шарі AgNPs відбувається часткове заміщення атомів срібла на паладій. Це може призводити до утворення напружень на поверхні поділу фаз та утворення твердого розчину заміщення, збагаченого паладієм.

Як видно з рис. 12.2, Ag(Pd)NPs характеризуються досить розвинутою поверхнею, а тому отримані AgNPs та Ag(Pd)NPs досліджені як

каталізатори окиснення бензилового спирту до бензальдегіду молекулярним киснем за присутності співкаталізатора NHPI (12.3).



Перебіг процесу фіксували за поглинанням кисню реакційною системою, а швидкість процесу (r) визначали за нахилом кінетичних кривих (рис. 12.4).

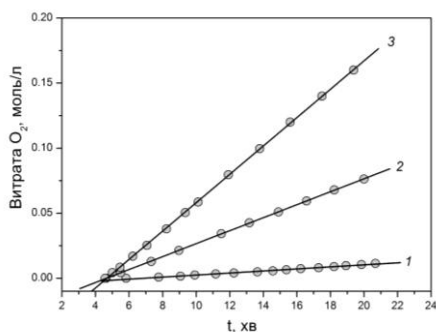


Рис. 12.4. Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні бензилового спирту:
1 – NHPI; 2 – NHPI + AgNPs;
3 – NHPI + Ag(Pd)NPs.

Встановлено, що окиснення бензилового спирту за відсутності гетерогенного каталізатора відбувається досить повільно – початкова швидкість реакції становить лише $0.047 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$.

Таблиця 12.3. Швидкість окиснення бензилового спирту в присутності AgNPs та Ag(Pd)NPs

Каталітична система	r , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$	Питома швидкість (r/m), $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{мг}^{-1}$
NHPI	0.04	—
NHPI + AgNPs	0.30	0.06
NHPI + Ag(Pd)NPs	0.66	0.13
AuPd/S15 [26]	—	0.04

Водночас, додавання до реакційної системи AgNPs пришвидшує реакцію в 6 разів, а Ag(Pd)NPs – в 14 (табл. 12.3). Суттєве пришвидшення реакції окиснення бензилового спирту в присутності Ag(Pd)NPs ймовірно можна пояснити високорозвиненою поверхнею останніх (і, відповідно, великою кількістю активних центрів), а також, згідно з [14],

впливом “ефекту ліганда”, який спричиняє підвищення активності композиту завдяки взаємодії його окремих компонентів. Додатково варто зазначити, що питома швидкість (швидкість реакції відносно одиниці маси каталізатора) окиснення бензилового спирту в присутності каталітичної системи NHPI + Ag(Pd)NPs є значно вищою порівняно з такою для каталізатора на основі біметалевих наночастинок AuPd [26].

Висновки

Гальванічним заміщенням “пасивного” металу на поверхні більш активного металу з використанням як “жертвовного” матеріалу наночастинок срібла розміром 100 ± 50 нм синтезовані біметалеві наноструктури Ag(Pd)NPs. Структуру та морфологію отриманих наночастинок досліджено з використанням сканівної електронної мікроскопії, енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу та порошкової дифракції X-променів. Встановлено, що отримувані Ag(Pd)NPs мають форму глобул з діаметром $1...1.5$ μm , декорованих наночастинами розміром $5...15$ нм. Показано, що Ag(Pd)NPs можна розглядати як наносистеми типу “ядро–оболонка”, в якій роль ядра будуть відігравати агломерати срібла, а оболонки – осаджені на їх поверхні наночастинок паладію. Отримані наноструктури використані як каталізatori аеробного окиснення бензилового спирту до бензальдегіду за низьких температур. Виявлено, що за присутності в реакційній системі AgNPs реакція пришвидшується більш ніж в 6 разів порівняно з базовою системою і швидкість поглинання O_2 становить $0.30 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$. Водночас, швидкість окиснення бензилового спирту за присутності Ag(Pd)NPs становить $0.66 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$, що дозволяє розглядати такі матеріали як перспективні каталізatori окиснення спиртів в м'яких умовах.

1. Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Hutchings G. J. Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles. *Chem. Sci.* 2012. Vol. 3, No. 1. P. 20–44.

2. Opeida I. A., Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Pobigun O. I. Silver nanoparticle catalysis of the liquid-phase radical chain oxidation of cumene by molecular oxygen. *Theor. Exp. Chem.* 2017. Vol. 52, No. 6. P. 369–374.

3. Opeida I. A., Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Pobigun-Halaiska O. I. Magnetically separable nanocatalyst Ag@Ni for the liquid-phase oxidation of cumene. *Theor. Exp. Chem.* 2018. Vol. 54. P. 242–246.

4. Mimura N., Hiyoshi N., Fujitani T., Dumeignil F. Liquid phase oxidation of glycerol in batch and flow-type reactors with oxygen over Au–Pd nanoparticles stabilized in anion-exchange resin. *RSC Advances*. 2014. Vol. 4, No. 63. P. 33416–33423.
5. Dang-Bao T., Favier I., Gómez M. Metal nanoparticles in polyols: bottom-up and top-down syntheses and catalytic applications. *Nanoparticles in Catalysis: Advances in Synthesis and Applications*. 2021. P. 99–122.
6. Bertero N. M., Trasarti A. F., Moraweck B., Borgna A., Marchi A. J. Selective liquid-phase hydrogenation of citral over supported bimetallic Pt–Co catalysts. *Appl. Cat. A*. 2009. Vol. 358. P. 32–41.
7. Shi J. On the Synergetic Catalytic Effect in Heterogeneous Nanocomposite Catalysts. *Chem. Rev*. 2011. Vol. 113, No. 3. P. 2139–2181.
8. Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Hutchings G. J. Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles. *Chem. Sci*. 2012. Vol. 3, No. 1. P. 20–44.
9. Li Y., Xiao L., Liu F., Dou Y., Liu S., Fan Y., Cheng G., Song W., Zhou J. Core-shell structure Ag@ Pd nanoparticles supported on layered MnO₂ substrate as toluene oxidation catalyst. *J. Nanopart. Res*. 2019. Vol. 21. P. 1–10.
10. Torbina V. V., Vodyankin A. A., Ten S., Mamontov G. V., Salaev M. A., Sobolev V. I., Vodyankina O. V. Ag-Based catalysts in heterogeneous selective oxidation of alcohols: A review. *Catalysts*. 2018. Vol. 8. – P. 447.
11. Zaid S., Skrzynska E., Addad A., Nandi S., Jalowiecki-Duhamel L., Girardon J.-S., Capron M. Development of silver based catalysts promoted by noble metal M (M=Au, Pd or Pt) for glycerol oxidation in liquid phase. *Top. Catal*. 2017. Vol. 60. P. 1072–1081.
12. Kaneda K., Mitsudome T. Metal–support cooperative catalysts for environmentally benign molecular transformations. *Chem. Rec*. 2017. Vol. 17. – P. 4–26.
13. Fisher E., Kenisberg L., Carreira M., Fernandez-Gallardo J., Baldwin R., Contel M. Water-compatible gold and silver nanoparticles as catalysts for the oxidation of alkenes. *Polyhedron*. 2016. Vol. 120. – P. 82–87.
14. Ten S., Torbina V. V., Zaikovskii V. I., Kulinich S. A., Vodyankina O. V. Bimetallic AgPd/UO-66 hybrid catalysts for propylene glycol oxidation into lactic acid. *Materials*. 2020. Vol. 13, No. 23. – P. 5471.
15. Wang Y., Wang B., Ling L., Zhang R., Fan M. Probe into the effects of surface composition and ensemble effect of active sites on the catalytic performance of C₂H₂ semi-hydrogenation over the Pd–Ag bimetallic catalysts. *Chem. Eng. Sci*. 2020. Vol. 218. P. 115549–115562.
16. Babel V., Hiran B. L. Heterogeneous AgPd alloy nanocatalyst for selective reduction of aromatic nitro compounds using formic acid as hydrogen source. *Catal. Lett*. 2020. Vol. 150. P. 1865–1869.
17. Gao S., Feng T., Wu Q., Feng C., Shang N., Wang C. Immobilizing AgPd alloy on Vulcan XC-72 carbon: A novel catalyst for highly efficient hydrogen generation from formaldehyde aqueous solution. *RSC Adv*. 2016. Vol. 6. P. 105638–105643.

18. Shang N. Z., Feng C., Gao S. T., Wang C. Ag/Pd nanoparticles supported on amine-functionalized metal-organic framework for catalytic hydrolysis of ammonia borane. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2016. Vol. 41. P. 944–950.
19. Zhang X., Shang N., Shang H., Du T., Zhou X., Feng C., Gao S., Wang C., Wang Z. Nitrogen-decorated porous carbon supported AgPd nanoparticles for boosting hydrogen generation from formic acid. *Energy Technol.* 2019. Vol. 7. P. 140–145.
20. Wen C., Yin A., Dai W. L. Recent advances in silver-based heterogeneous catalysts for green chemistry processes. *Appl. Catal. B*. 2014. Vol. 160. P. 730–741.
21. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47, No. 2. P. 803–805.
22. Opeida I. A., Sheparovych R. B., Suprun W. Ya. Kinetic analysis of aerobic oxidation catalyzed by a hybrid heterogeneous-homogeneous system containing supported Mn and V oxides and N-hydroxyphthalimide. *J. Catal.* 2023. Vol. 424. – P. 197–210.
23. Zozulya G., Kuntiyi O., Mnykh R., Kytsya A., Bazylyak L. Synthesis of silver nanoparticles by sonogalvanic replacement on aluminium powder in sodium polyacrylate solutions. *Ultrason. Sonochem.* 2022. Vol. 84. Article number: 105951.
24. Kuntiyi O., Zozulya G., Kytsya A. “Green” synthesis of metallic nanoparticles by sonoelectrochemical and sonogalvanic replacement methods. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2021. Vol. 2021. Article number: 9830644.
25. Gul N., Ata S., Bibi I., Azam M., Shahid A., Alwadai N., Masood N., Iqbal M. Size controlled synthesis of silver nanoparticles: a comparison of modified Turkevich and BRUST methods. *Z. Phys. Chem.* 2022. Vol. 236, No. 9. P. 1173–1189.
26. Chen Y., Wang H., Liu C. J., Zeng Z., Zhang H., Zhou C., Ija X., Yang Y. Formation of monometallic Au and Pd and bimetallic Au–Pd nanoparticles confined in mesopores via Ar glow-discharge plasma reduction and their catalytic applications in aerobic oxidation of benzyl alcohol. *J. Catal.* 2012. Vol. 289. P. 105–117.

НОВІ ОРГАНІЧНІ КАТАЛІЗАТОРИ НА ОСНОВІ N,N-ДИГІДРОКСИПІРОЛЛІТІМІДУ ЯК ЕФЕКТИВНІ ДОНОРИ АТОМА ГІДРОГЕНУ

**Олександр ШЕНДРИК¹, Михайло КОМПАНЕЦЬ²,
Ірина ГОРДЄЄВА^{1,2}, Ольга КУЩ^{1,2}, Йосип ОПЕЙДА²**

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса,
вул. 600-річчя, 21, м. Вінниця, 21021, Україна
e-mail: ov.kushch@donnu.edu.ua

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка
Національної академії наук України
Харківське шосе, 50, м. Київ, 02155, Україна

Селективна оксифункціоналізація $C(sp^3)\text{-H}$ зв'язків у м'яких умовах залишається складним завданням, яке перешкоджає потенційному застосуванню різноманітних вуглеводнів з нафтохімічної сировини та відновлюваної біомаси для синтезу цінних функціоналізованих продуктів. N-гідроксифталімід (NHPI) – ефективний органокаталізатор, здатний стимулювати вільнорадикальні процеси окиснення C-H зв'язків через реакції переносу атома Гідрогену (НАТ) з використанням молекулярного кисню як окисника і джерела Оксигену [1]. На сьогодні органічний каталіз розглядається як одна з гарячих тем синтетичної органічної хімії і вважається таким же перспективним напрямком як металоорганічний і ферментативний каталіз. NHPI як органокаталізатор аеробного окиснення має унікальні переваги, такі як екологічність, м'які умови реакції, висока селективність перетворень широкого спектру субстратів навіть при високих конверсіях. За останні три десятиліття сотні статей повідомляли про використання NHPI для сприяння селективного окиснення алканів, спиртів, кетонів, ефірів, амінів, амідів, силанів, алкінів, алкенів, алкіларенів [2, 3], а також складних поліфункціональних молекул, у тому числі біологічно активних сполук [4]. Але, незважаючи на інтенсивні дослідження NHPI і увагу з боку наукової

спільноти та промислових компаній, його конкретне використання для масштабних виробництв все ще обмежується кількома прикладами і потребує системних досліджень як кінетики окремих стадій, так і загального окиснювального процесу.

Окиснення в присутності NHPI перебігає за радикальним механізмом, як це показано на рис. 13.1, де на стадії ініціювання (R_i) *in situ* утворюються фталімід-*N*-оксильні радикали (PINO) – ключові активні інтермедіати, які беруть участь у стадії продовження ланцюгів. Висока ефективність і селективність аміноксильних радикалів у процесах окиснення обумовлена зростанням довжини ланцюгів у присутності PINO, а також високою електрофільністю PINO порівняно з пероксильними радикалами субстратів.

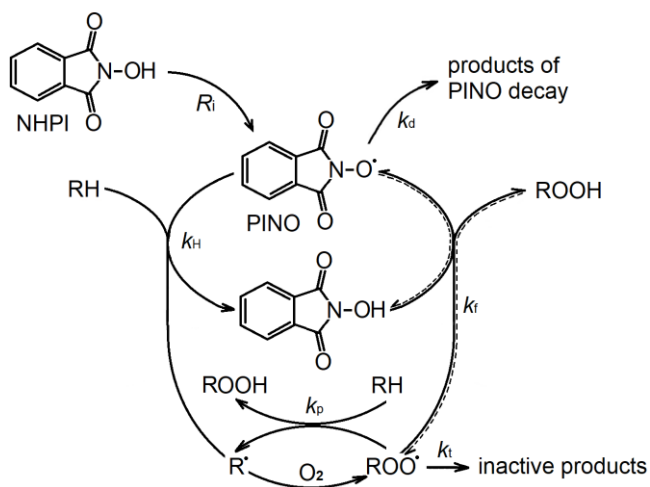


Рис. 13.1. Механізм каталітичного окиснення органічних сполук RH молекулярним киснем у присутності NHPI [5].

Подальший прогрес в області органокаталітичного аеробного окиснення вимагає розширення структурного різноманіття органічних каталізаторів на основі NHPI, здатних бути активними медіаторами в процесах аеробного окиснення. Численні дослідження присвячені пошуку нових структур з високою реакційною здатністю в реакціях відриву атома Гідрогену (НАТ, k_H), який завжди вважався ключовою стадією в загальному окиснювальному процесі. Зазвичай, основними

стратегіями у цьому напрямку є введення електроноакцепторних груп в ароматичне кільце [Ошибка! Закладка не определена., 6], заміна бензольного кільця на гетероароматичне [7], заміна карбонілів іншими електронодефіцитними групами [8], введення гетероатома між карбонілом і ароматичним кільцем [9], модифікація п'ятичленне кільця [10], синтез структур з двома або більше *N*-гидроксигрупами [11, 12]. Нещодавно автори роботи [13], підсумовуючи дослідження і досягнення по модифікації *N*-гидроксиімідів, як попередників аміноксильних радикалів, повідомили, що для селективного окиснення, каталізатор повинен відповідати трьом критеріям: (i) мати помірно позитивний редокс потенціал для запобігання побічних реакцій; (ii) бути ефективним в НАТ реакціях; (iii) бути стабільним для підтримки довгих ланцюгів. Однак отримати збалансовані структури з урахуванням усіх трьох основних вимог складно через те, що більш стабільні і селективні радикали, як правило, є менш активними.

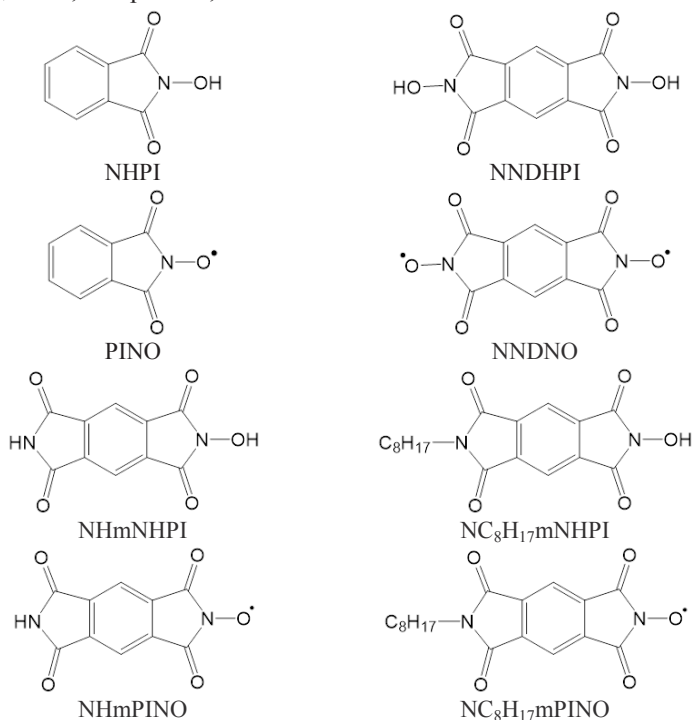


Рис. 13.2. Структури *N*-гидроксиімідів.

Метою представленого дослідження є пошук нових структур на основі NHPI, здатних генерувати високореакційні радикали у реакціях НАТ. Ми обрали *N,N*-дигідроксипіромеллітімід (NDHPI) з двома NOH групами, як структурну платформу, що гнучко модифікується, та замінили одну NOH групу на NH та N-C₈H₁₇. Ми порівняли стабільність і реакційну здатність у НАТ реакціях аміноксильних радикалів NHPI, NDHPI, а також нових структур, вперше синтезованих нами – NHmNHPI і NC₈H₁₇mNHPI (рис. 13.2). Як модельні субстрати використовували *n*-заміщені бензилові спирти.

Результати і обговорення

Перенесення атома Гідрогену від C–H зав'язків на PINO, у результаті якого відбувається утворення алкільних радикалів субстратів, вважається ключовим кроком у загальному процесі аеробного окиснення органічних сполук, каталізованих NHPI [14], як це показано на прикладі реакції з бензиловим спиртом:



Саме через НАТ механізм відбувається активація інертних C–H зв'язків з подальшою оксофункціоналізацією в присутності молекулярного кисню (рис. 13.1). Ефективність аміноксильних радикалів у НАТ реакціях пояснюється синергією між ентальпійними, полярними і ентропійними ефектами. Різні дескриптори, що визначають реакційну здатність нітроксильних радикалів і субстратів у реакціях НАТ, обговорюються в багатьох публікаціях [**Ошибка! Закладка не определена.**, 15, 16].

У представленій роботі використано ефективний метод генерації *N*-оксильних радикалів шляхом окиснення відповідних *N*-гідроксисполук (діацетоксидо)бензолом PhI(OAc)₂ (PIDA), який дозволяє отримувати високі концентрації PINO при кімнатній температурі. Як видно з рис. 13.3, утворені радикали нестабільні і з часом розкладаються. Реакція розпаду перебігає за кінетикою першого порядку, оскільки початкові ділянки кінетичних кривих (рис. 13.3) добре описуються рівнянням (13.1) і спрямляються у координатах $\ln(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty) \sim t$ (рис. 13.4).

$$\ln \frac{(A_t - A_\infty)}{(A_0 - A_\infty)} = -k_d t, \quad (13.2)$$

де k_d — константа швидкості першого порядку для спонтанного розпаду, A_0 , A_∞ і A_t — поглинання при $t = 0$, ∞ і t відповідно.

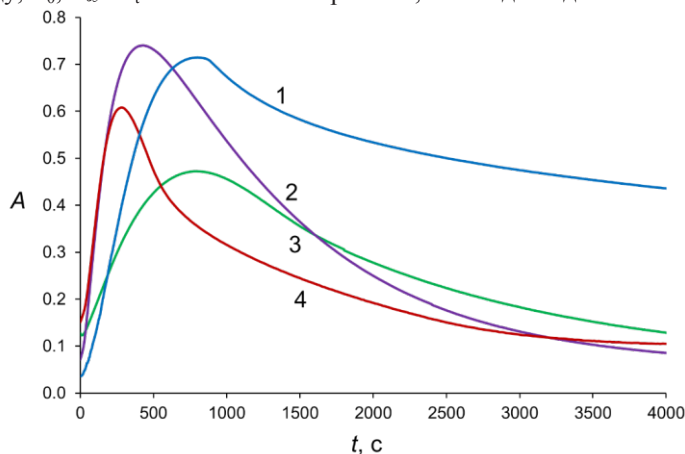


Рис. 13.3. Кінетичні криві накопичення і розпаду імід-*N*-оксильних радикалів у CH_3CN . $[\text{NHI}]_0 = 3.0 \text{ mM}$; $[\text{PIDA}]_0 = 0.3 \text{ mM}$; PINO (1) за 382 нм, $\text{NC}_8\text{H}_{17}\text{mPINO}$ (2) за 400 нм, NHmPINO (3) за 394 нм, піромілітімід-*N*-оксильний радикал (NNDNO) (4) за 398 нм, 30 °C.

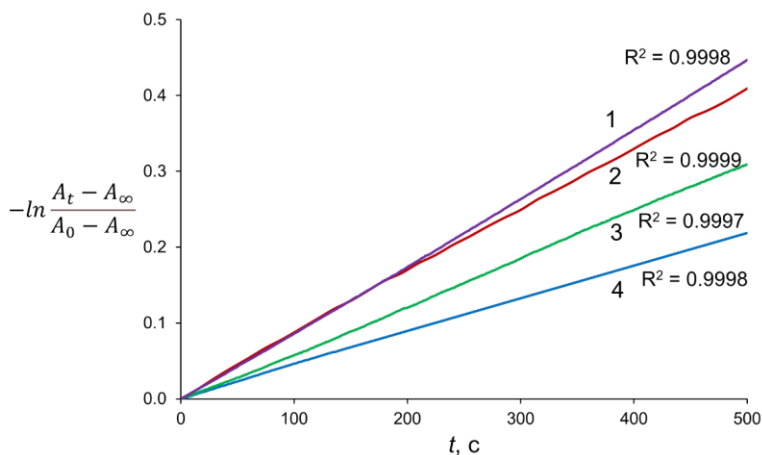


Рис. 13.4. Залежності $\ln(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)$ versus time для реакцій розпаду імід-*N*-оксильних радикалів у CH_3CN . $[\text{NHI}]_0 = 3.0 \text{ мМ}$; $[\text{PIDA}]_0 = 0.3 \text{ мМ}$; $\text{NC}_8\text{H}_{17}\text{mPINO}$ (1) за 400 нм, NNDNO (2) за 398 нм, NHmPINO (3) за 394 нм, PINO (4) за 382 нм, 30 °C.

У табл. 13.1 представлено константи швидкості саморозпаду досліджуваних радикалів. Як видно з даних, найбільш стабільним є радикал PINO , найменш стабільним – радикал $\text{NC}_8\text{H}_{17}\text{mPINO}$, але різниця в значеннях констант невелика і суттєво впливати на ефективність каталізу не може.

Таблиця 13.1. Константи швидкості розпаду аміноксильних радикалів (k_d , с^{-1}).

Радикал	$k_d \cdot 10^4$, с^{-1}
$\text{NC}_8\text{H}_{17}\text{mPINO}$	8.9 ± 0.5
NNDNO	8.3 ± 0.5
NHmPINO	6.2 ± 0.8
PINO	5.0 ± 0.7

Спостережувані константи швидкості (k_{obs}) аміноксильних радикалів з бензиловими спиртами визначали в умовах псевдопершого порядку, використовуючи надлишок бензилових спиртів при 30 °C у розчині CH_3CN [17]. Швидке додавання надлишку субстрату в момент максимальної концентрації радикалів приводить до різкого зниження поглинання розчину через взаємодію радикалів з бензиловими спиртами. Цей експеримент повторили для чотирьох *N*-оксильних радикалів і п'яти *n*-заміщених бензилових спиртів. Максимум інтенсивності на кінетичній кривій, який відповідає максимальній концентрації радикала, приймався за нуль ($t = 0$). Розходування *N*-оксильних радикалів у присутності бензилових спиртів добре описується кінетикою першого порядку за рівнянням (13.3):

$$-\ln \frac{(A_t - A_\infty)}{(A_0 - A_\infty)} = (k_d + k_H[p\text{XArCH}_2\text{OH}]_0)t, \quad (13.3)$$

де k_H — константа швидкості другого порядку для НАТ реакції з *n*-X-ArCH₂OH.

Спостережувані константи швидкості ($k_{\text{obs}} = k_d + k_H[n\text{-X-ArCH}_2\text{OH}]$, с^{-1} для розпаду радикалів були побудовані як функція концентрації бензинового спирту, а константи швидкості другого

порядку (k_H , $M^{-1} \cdot s^{-1}$) для реакцій радикалів із субстратами були отримані з нахилу цих графіків (див. рис. 13.5).

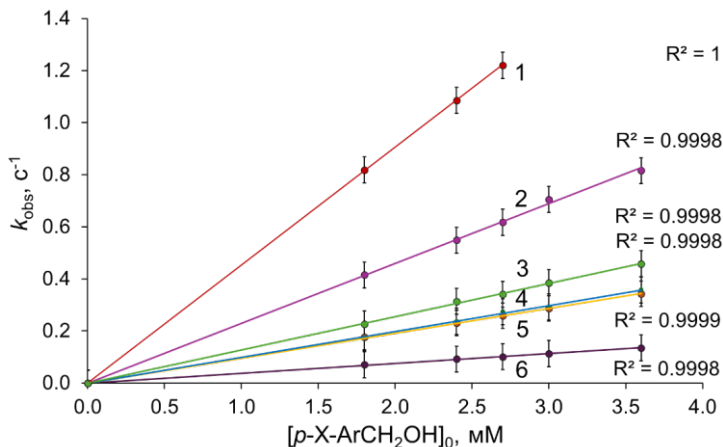


Рис. 13.5. Залежність спостережуваної константи швидкості реакції $NHmPINO$ з похідними бензилового спирту від концентрації останніх. $p-MeO-ArCH_2OH$ (1), $p-Me-ArCH_2OH$ (2), $ArCH_2OH$ (3), $p-Cl-ArCH_2OH$ (4), $p-MeO(O)C-ArCH_2OH$ (5), $p-NO_2-ArCH_2OH$ (6).

Константи швидкості другого порядку для реакції N -оксильних радикалів з n -заміщеними бензиловими спиртами наведено в табл. 13.2 як середнє значення принаймні трьох незалежних визначень з похибкою 5%.

Таблиця 13.2. Константи швидкості другого порядку (k_H) для реакцій N -оксильних радикалів з n -заміщеними бензиловими спиртами і значення ρ (відносно σ^+). Виміряно в CH_3CN при 30 °C

Радикал	X-ArCH ₂ OH						ρ
	<i>n</i> -CH ₃ O-	<i>n</i> -CH ₃ -	H-	<i>n</i> -Cl	<i>n</i> -CH ₃ OC(O)-	<i>n</i> -NO ₂ -	
	<i>k</i> _H , M ⁻¹ ·c ⁻¹						
NC ₈ H ₁₇ mPINO	497	282	146	143	122	56.6	-057
NHmPINO	453	230	128	99.1	95.6	37.8	-064
NNDNO	421	163	110	106	102	45.5	-054
PINO	130	76.7	29.4	32.7	28.9	19.4	-055

Кінетичні дані таблиці 13.2 показують залежність реакційної здатності як *N*-окисільних радикалів, так і субстратів від їх структури. Активність *n*-заміщених бензилових спиртів зростає в ряду: *n*-NO₂-ArCH₂OH < *n*-CH₃OC(O)-ArCH₂OH < *n*-Cl-ArCH₂OH < ArCH₂OH < *n*-CH₃-ArCH₂OH < *n*-CH₃O-ArCH₂OH. Реакційна здатність *N*-окисільних радикалів слідує порядку < PINO < NNDNO < NHmPIN < NC₈H₁₇mPINO.

Константи швидкості реакцій *N*-окисільних радикалів з *n*-заміщеними субстратами були побудовані на графіку відносно констант замісників Брауна та Окамото (σ^+). Хороші кореляції Гаммета, отримані таким чином, показані на рис. 13.6.

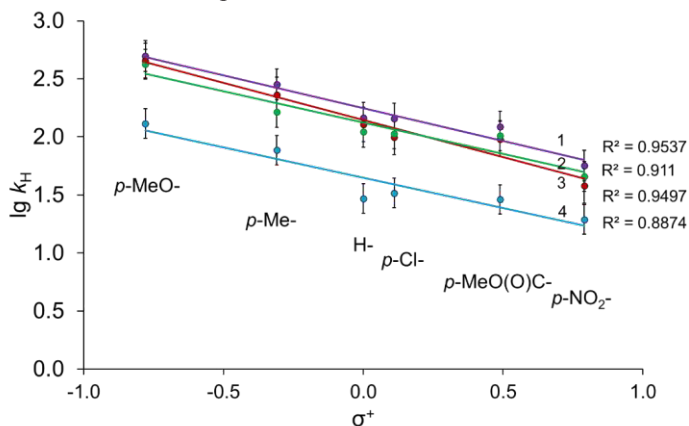


Рис 13.6. Залежність Гаммета для реакцій *N*-окисільних радикалів з *n*-заміщеними бензиловими спиртами. $\lg k_H^X$ vs. σ^+ (NC₈H₁₇mPINO (1), NNDNO (2), NHmPINO (3), PINO (4)).

Параметри кореляції ρ для всієї серії реакцій мають низькі від'ємні значення (див. табл. 13.2), які є типовими для радикальних реакцій за участю електрофільних радикалів, для яких характерний полярний перехідний стан, де відбувається перенос заряду з бензинового спирту на амінокисільний радикал.

Висновки

За останні кілька десятиліть використання радикальної методології зросло і радикальні інтермедіати є тепер невід'ємною частиною багатьох синтетичних шляхів. Радикальні реакції

оксифункціоналізації – потужний інструмент для синтезу важливих оксигенвмісних сполук у м'яких і зелених умовах, механістичні дослідження яких дадуть нове розуміння, що сприятиме розвитку нових каталітичних систем та нових типів реакцій у цій сфері. Розширення структурного різноманіття органічних каталізаторів відкриває нові можливості для розробки ефективних стратегій функціоналізації C–H зв'язків у присутності *N*-гідроксисполук. Запропоновані нові структури синтетично доступні і значно більш ефективні в НАТ реакціях з бензиловими спиртами порівняно з «архетипом» NHPI і добре відомим NDHPI з двома реакційними NOH групами, що свідчить про їх перспективність у процесах аеробного окиснення.

1. Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T. Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2001. Vol. 343, No 5. P. 393-427.

2. Andrade M. A., Martins L. M. Organocatalysis Meets Hydrocarbon Oxyfunctionalization: the Role of *N*-Hydroxyimides. *European Journal of Organic Chemistry*. 2021. Vol. 33. P. 4715-4727.

3. Caruso M., Navalón S., Cametti M., Dhakshinamoorthy A., Punta C., García H. Challenges and opportunities for *N*-hydroxyphthalimide supported over heterogeneous solids for aerobic oxidations. *Coordination Chemistry Reviews*. 2023. Vol. 486. P. 215141.

4. Horn E. J., Rosen B. R., Chen Y., Tang J., Chen K., Eastgate M. D., Baran P. S. (2016) Scalable and sustainable electrochemical allylic C–H oxidation. *Nature*. 2016. Vol. 533. P. 77-81.

5. Kushch O., Hordieieva I., Novikova K., Litvinov Y., Kompanets M., Shendrik A., Opeida I. Kinetics of *N*-oxyl radicals' decay. *The Journal of Organic Chemistry*. 2020. Vol. 85, No 11. P. 7112-7124.

6. Novikova K. V., Kompanets M. O., Kushch O. V., Kobzev S. P., Khlietsov M. M., Opeida I. O. Substituted *N*-hydroxyphthalimides as oxidation catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2011. Vol. 103, No 1. P. 31-40.

7. DiLabio G. A., Franchi P., Lanzalunga O., Lapi A., Lucarini F., Lucarini M., Ticconi B. Hydrogen atom transfer (HAT) processes promoted by the quinolinimide-*N*-oxyl radical. A kinetic and theoretical study. *The Journal of organic chemistry*. 2017. Vol. 82, No 12. P. 6133-6141.

8. Baucherel, X., Gonsalvi, L., Arends, I. W. C. E., Ellwood, S. Sheldon, R. A. Aerobic oxidation of cycloalkanes, alcohols and ethylbenzene catalyzed by the novel

carbon radical chain promoter NHS (*N*-hydroxysaccharin). *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2004. Vol. 346. P. 286–296.

9. Yang C., Farmer L. A., McFee E. C., Jha R. K., Maldonado S., Pratt D. A., Stephenson C. R. Attenuating *N*-Oxyl Decomposition for Improved Hydrogen Atom Transfer Catalysts. *Angewandte Chemie*. 2024. Vol. 136, No 21. P. e202315917.

10. Yoshii T., Tsuzuki S., Sakurai S., Sakamoto R., Jiang J., Hatanaka M., Maruoka K. *N*-Hydroxybenzimidazole as a structurally modifiable platform for *N*-oxyl radicals for direct C–H functionalization reactions. *Chemical Science*. 2020. Vol. 11, No 22. P. 5772–5778.

11. Shibamoto A.; Sakaguchi S.; Ishii Y. Aerobic Oxidation of Ethane to Acetic Acid Catalyzed by *N,N'*-Dihydroxypyromellitimide Combined with Co Species. *Tetrahedron Lett*. 2002. Vol. 43. P. 8859–8861.

12. Wang H., Zhang Q., Zhu Z., Yang Y., Ye Y., Lv Z., Chen C. High-efficient metal-free aerobic oxidation of aromatic hydrocarbons by *N,N*-dihydroxypyromellitimide and 1, 4-diamino-2, 3-dichloroanthraquinone. *Molecular Catalysis*. 2022. Vol. 518. P. 112078.

13. Yang C., Farmer L., Bernardo O., Arora S., Ghosh S., Maldonado S., Stephenson C. Maximizing Driving Force in the Design of *N*-oxyl Hydrogen Atom Transfer Catalysts. 2024.

14. Wu Z. X., Hu G. W., Luan Y. X. Development of *N*-hydroxy catalysts for C–H functionalization via hydrogen atom transfer: challenges and opportunities. *ACS Catalysis*. 2022. Vol. 12, No19. P. 11716–11733.

15. Baciocchi E., Bietti M., D'Alfonso C., Lanzalunga O., Lapi A., Salamone M. One-electron oxidation of ferrocenes by short-lived *N*-oxyl radicals. The role of structural effects on the intrinsic electron transfer reactivities. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2011. Vol. 9, No 11. P. 4085–4090.

16. Minisci F., Recupero F., Cecchetto A., Gambarotti C., Punta C., Faletti R., Paganelli R., Pedulli G. F. Mechanisms of the Aerobic Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones, Catalysed under Mild Conditions by Persistent and Non-Persistent Nitroxyl Radicals and Transition Metal Salts – Polar, Enthalpic, and Captodative Effects. *European Journal of Organic Chemistry*. 2004. P. 109–119.

17. Kushch O. V., Hordieieva I. O., Kompanets M. O., Zosenko O. O., Opeida I. A., Shendrik A. N. (2021). Hydrogen Atom Transfer from Benzyl Alcohols to *N*-Oxyl Radicals. Reactivity Parameters. *The Journal of Organic Chemistry*. 2021. Vol. 86, No 5. P. 3792–3799.

Розділ 14

АКАДЕМІК РОМАН КУЧЕР – ЗАСНОВНИК БІОТЕХНОЛОГІЇ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН В УКРАЇНІ

**Олена КАРПЕНКО¹, Олександр ШУЛЬГА², Наталія ЩЕГЛОВА¹,
Роза ВІЛЬДАНОВА¹, Тетяна ПОКИНЬБРОДА¹,
Наталія КОРЕЦЬКА¹, Андрій БАНЯ¹, Ігор СЕМЕНЮК¹**

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: e.v.karpenko@gmail.com

²Solvecopur GmbH, Gründer- und Technologiezentrum Rheinbach (gtz),
Marie-Curie-Straße, 53359 Rheinbach, Deutschland

Натепер у світі все більше уваги приділяється екологічно безпечним матеріалам, зокрема продуктам біотехнології. Відтак, одним із пріоритетних завдань сучасної біотехнології є створення наукових основ одержання речовин, що є найбільш перспективними для практичного використання. Серед продуктів, які необхідні для багатьох галузей промисловості, сільського господарства, для медицини, відновлення довкілля важливе місце займають поверхнево-активні речовини. Найперспективнішими є біогенні поверхнево-активні речовини – продукти мікробного синтезу (біоПАР, біосурфатанти), перевагами яких є висока ефективність, що поєднується з біодеградабельністю і низькою токсичністю. Створенню та розвитку біотехнології поверхнево-активних речовин у Відділенні ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України та й в цілому в Україні ми зобов'язані академіку Роману Кучеру – видатному фізико-хіміку.

Широке застосування ПАР зумовлене їх фізико-хімічними властивостями, а саме здатністю до зниження поверхневого натягу розчинів, емульгування, солюбілізації гідрофобних сполук, піноутворення, покращення змочування різних поверхонь. Оскільки

синтетичні ПАР спричиняють значний негативний вплив на довкілля і здоров'я людей, постійно зростає потреба в альтернативних екологічно безпечних продуктах. Серед безпечних, ефективних, практично перспективних речовин – ПАР мікробного походження (біоПАР, біосурфатанти), перевагами яких є висока ефективність, що поєднується з біодеградабельністю і низькою токсичністю. БіоПАР впливають на метаболізм мікроорганізмів, проникність клітинних мембран, активність ферментів, а також є стійкими у широкому діапазоні значень температури, рН, концентрацій солей. Новий напрямок – біотехнологія поверхнево-активних речовин створено Романом Кучером на межі фізичної хімії і мікробіології як результат розвитку його ідей та попередніх розробок [1].

Створення наукових засад отримання біоПАР з поліфункціональними властивостями є актуальним і дає змогу розробляти біотехнології, спрямовані на одержання високоефективних екологічно безпечних та економічно вигідних продуктів, які знаходять широке застосування у сучасних безпечних технологіях.

За ініціативою академіка Романа Кучера наукову групу біотехнології ПАР було створено в Інституті геології і геохімії горючих копалин АН УРСР (відділ хімії органічних мінералів) в 1984. У 1986 році ним було засновано нову установу – Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського АН УРСР (з 2004 року – Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України), а в його складі – відділ хімії і біотехнології горючих копалин.

Впродовж багатьох років основними напрямками науково-дослідної роботи відділу хімії і біотехнології є дослідження біотехнологічних процесів синтезу нових екологічно безпечних речовин та їх функціональних властивостей; а також розроблення наукових основ комплексного екологічного моніторингу та методології відновлення техногенно зміненого довкілля в районах нафтовидобутку.

Науковці відділу розробляють біотехнології мікробного синтезу екологічно безпечних поверхнево-активних речовин (біосурфактантів) та біополімерів; створюють науково обґрунтовані підходи усунення наслідків техногенного забруднення ґрунтів із застосуванням ефективних біоремедіаційних систем. Вперше в Україні, вже впродовж понад 30 років у відділі проводяться дослідження біотехнології

біосурфактантів, перевагами яких є висока ефективність, яка поєднується з безпекою для довкілля.

Визначено фізико-хімічні і біологічні властивості біоПАР:



Основні властивості біоПАР

встановлено їх ефективність щодо зниження поверхневого натягу розчинів, емульгування, солюбілізації гідрофобних сполук, піноутворення, покращення змочування різних поверхонь. БіоПАР впливають на метаболізм мікроорганізмів, проникність клітинних мембран, активність ферментів, отже, підсилюють активність біологічно активних речовин у різних композиціях, також є стійкими у широкому діапазоні значень

температури, рН, концентрацій солей, характеризуються біодеградабельністю і низькою токсичністю [2–8].

Зусиллями науковців відділу розроблено низку продуктів різного складу, запропоновано технологічні основи їх застосування у промисловості (харчовій, фармацевтичній, у медицині, для виробництва мийних засобів, підвищення нафтовидобутку, рафінування рослинних олій), у сільському господарстві, для вирішення екологічних проблем – біоремедіації забруднених територій. Розроблено комплексний підхід для відновлення ґрунтів, що передбачає використання стійких до нафтового забруднення рослин, сорбентів, мінеральних та органічних добрив і активаторів (біосурфактантів, тощо) [9–11].

Натепер відділ продовжує дослідження, які є актуальними для України у воєнний та поствоєнний періоди. Науковці працюють над ефективними технологіями очищення ґрунтів (від паливно-мастильних матеріалів, важких металів, синтетичних пластиків, інших забруднень), спричинених військовими діями. Також, актуальними проблемами є отримання альтернативних джерел енергії, розроблення екологічно безпечних піноутворювачів для пожежогасіння, створенням матеріалів на основі біопластиків для медичних імплантатів, пластирів для

відновлення тканин, протиопікових і ранозагоювальних пов'язок, а також різноманітних пакувальних матеріалів [12–14].

Впродовж останніх років тематика досліджень, які виконуються у відділі, значно розширилася – створено різноманітні композиційні препарати на основі біосурфактантів, у тому числі екологічно безпечні інгібітори корозії і біокорозії металевих конструкцій [15–17] засоби для рослинництва [18], очищення довкілля від різних техногенних забруднень, наночастинок для фармпрепаратів [19–21].



Галузі застосування біоПАР

Наукове і практичне значення одержаних результатів висвітлено у понад 200 публікаціях, зокрема, у міжнародних наукометричних виданнях, а також підтверджено відповідними актами впровадження та низкою патентів: 20 патентів України [22–25], 1 – Молдови [26], 3 – Німеччини (європейські) [27–29].

У діяльності відділу ХБГК важлива увага приділяється підготовці наукових кадрів: за час існування відділу його науковцями захищено 1 докторська і 10 кандидатських дисертацій за спеціальністю “Біотехнологія”. Наукову активність співробітників відзначено багатьма нагородами та преміями різного рівня.

Наукову діяльність відділу ХБГК широко визнано в Україні і світі, про що свідчить активна і плідна співпраця з університетами та інститутами, у тому числі Національним університетом “Львівська політехніка”, Львівським національним університетом імені Івана Франка, Чернівецьким національним університетом імені Юрія Федьковича, Національним технічним університетом України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”.

Також активно розвивається міжнародна співпраця: з Технічним університетом “Вроцлавська політехніка” (Польща), Інститутом епідеміології та експериментальної терапії ПАН (Польща), Інститутом хімічної інженерії (Польща), Науково-дослідним інститутом наземних екосистем (Італія), Аграрним університетом Грузії, Інститутом прикладної

хімії Китайської Академії Наук, а також з низкою українських і закордонних інноваційних компаній, які зацікавлені у розробках ХБГК: ТзОВ “Компанія універсальні технології”, ТзОВ “Авелейф”, “Екоресурс”, ТОВ Alpinus chemia (Польща), Приватним інститутом прикладної біотехнології daRostim (Німеччина). Це свідчить про наукове, а також і практичне значення ідей академіка Романа Кучера.

Відділ хімії і біотехнології горючих копалин виконував низку наукових проєктів за напрямком Біотехнологія:

- Science & Technology Center in Ukraine (STCU) Project # P562 – Development of Environmentally Friendly Foaming Agent for Fires Extinguishing (2012–2018).

- Проєкт: «Розробка біогенних інгібіторів для захисту від корозії та біокорозії нафтогазовидобувного обладнання» (Р3.2.2), комплексного проєкту 3.2. «Нові екологічно-безпечні інгібітори для протикорозійного захисту обладнання нафтової та енергетичної галузей промисловості» у рамках програми наукових досліджень НАН України «Надійність і довговічність матеріалів, конструкцій, обладнання та споруд “РЕСУРС-2” (2016–2020).

- Проєкт за державним замовленням МОН України «Розроблення технології біогенних поверхнево-активних речовин та композиційних біоцидних препаратів для рослинництва» (2016–2017).

- NASU-STCU Project # 5965 – Development of new corrosion inhibitors for oil-gas industry with use of environmentally friendly surfactants (2014–2016).

- Project Ukraine-Germany M/344-2011 – Creation of micro- and nano-particles using biosurfactants for pharmacy and health protection (2011–2012).

- Project Ukraine-Bulgaria M/53-2013 – Production of biologically active substances of microbial and synthetic origin for pharmacy, bioutilization of waste and biotechnology production (2012–2013).

- NASU-STCU Project 4973 – Development of the technologies of production and application of ecologically safe antiviral preparations for agriculture (2010-2011).

- STCU Project 4784 – New technology of complex phytoremediation of soils on basis of biosurfactants and biodiesel plants (2010–2012).

- STCU Project 5032 – Monitoring of natural restoration of devastated territories of sulphur deposits in Subcarpathian region in Ukraine” (2010–2012).

- Project Ukraine-Poland M/44-2009 – The application of complex bio-preparations for treatment and remediation of contaminated soil (2009–2010).
- Project Ukraine-Poland “The influence of new complex preparations with surface-active and biocide properties on pathogenic bacteria and viruses (2011–2012).
- Project Ukraine-Moldova (Institute of Plant Physiology, Moldavian Academy of Sciences) – “The complex application of biosurfactants, trace elements, biocides and microorganisms in the vineyard” (2009–2010)
- STCU Project # 3494 – Bioremediation of soils contaminated with petroleum and petroleum products” (2006–2009).
- STCU Project 3200 – Development of new surface-active polyfunctional regulators for agriculture and environmental technologies (2004–2007).

Отже, від зацікавлення академіком Р. Кучером мікробіологічним синтезом біомаси минуло 40 років. За цей час наукова група біотехнології при відділі хімії органічних мінералів в Інституті геології і геохімії горючих копалин АН УРСР трансформувалася у відділ хімії і біотехнології горючих копалин у складі Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України. Розвитку нашої біотехнології ми також завдячуємо професору Анатолію Туровському, к. б. н. Сергію Єлисеєву.

Натепер науковці відділу ХБГК гідно продовжують започатковані ідеї, йдуть в ногу з часом, відділ активно і успішно здійснює дослідження, які є актуальними для України у воєнному стані і післявоєнний період.

**Отже, сердечна подяка і світла, вічна пам'ять нашому дорогому
Роману Володимировичу!**

1. Кучер Р. В., Лесик О. Ю., Карпенко О. В. Емульгування вуглеводнів: нова властивість культури дріжджів *Phaffia rhodozyma*. *Доп. АН УРСР*. 1990. С. 49–53.

2. Kłosowska-Chomiczewska I., Burakowska G., Żmuda-Trzebiatowska P., Soukup A., Rok-Czapiewska I., Hallmann E., Pokynbroda T., Karpenko O., Mędrzycka K., Macierzanka A. High internal phase oil-in-water emulsions stabilised by cost-effective rhamnolipid/alginate biocomplexes. *Molecules*. 2025. Vol. 30. 595.

3. Kłosowska-Chomiczewska I. E., Mędrzycka K., Karpenko E., Pokynbroda T., Macierzanka A., Jungnickel C. Rhamnolipid CMC prediction. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 488. P. 10–19.
4. Kłosowska-Chomiczewska I. E., Kotewicz-Siudowska A., Artichowicz W., Karpenko E., Jungnickel C. Towards rational biosurfactant design – predicting solubilization in rhamnolipid solutions. *Molecules*. 2021. Vol. 26(3). P. 534.
5. Semeniuk I., Koretska N., Kochubei V., Lysyak V., Pokynbroda T., Karpenko E., Midyana H. Biosynthesis and characteristics of metabolites of *Rhodococcus erythropolis* AU-1 strain. *Journal of microbiology, biotechnology and food sciences*. 2022. Vol. 11, No 4. P. 1–5.
6. Sotirova A., Spasova D., Galabova D., Karpenko E., Shulga A. Rhamnolipid-biosurfactant permeabilizing effects on Gram-positive and Gram-negative bacterial strains. *Current Microbiology*. 2008. Vol. 56. P. 639–644.
7. Remichkova M., Galabova D., Roeva I., Karpenko E., Shulga A., Galabov A. S. Anti-herpesvirus activities of *Pseudomonas* sp. S-17 rhamnolipid and its complex with alginate. *Zeitschrift für Naturforschung*. 2008. Vol. 63. P. 75–81.
8. Pelekh-Bondaruk I. R., Vildanova R. I., Kobylinska L. I., Bila Y. Y., Bilous S. B. Study of emulsion products stabilized with surfactants based on rhamnolipids *Pseudomonas* sp. PS-17. *International Journal of Applied Pharmaceutics*. 2022. № 14(2). P. 315–318.
9. Galabova D., Sotirova A., Karpenko E., Karpenko O. Role of Microbial Surface-Active Compounds in Environmental Protection. In: *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection*. Ed. M. Fanun. Amsterdam: Elsevier B.V. 2014. Ch. 3. P. 41–84.
10. Avramova T., Sotirova A., Galabova D., Karpenko E. Effect of Triton X-100 and rhamnolipid PS-17 on the mineralization of phenanthrene by *Pseudomonas* sp. Cell. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2008. Vol. 62, Issue 4. P. 415–420.
11. Tabagari I., Varazi T., Dumbadze N., Kurashvili M., Pruidze M., Khatisashvili G., Karpenko O., Koretska N. Biological two-stage treatment technology for mitigating mining-related heavy metal pollution in Georgian rivers. *Discov Water*. 2024. Vol. 4. P. 87.
12. Koretska N., Semeniuk I., Pokynbroda T., Shcheglova N., Karpenko O., Kytsya A., Lubenets V., Polish N. Polyhydroxyalkanoates: Biosynthesis Optimization and Design of Antimicrobial Composites. *Innov. Biosyst. Bioeng*. 2023. Vol. 7(2). P. 32–41.
13. Semeniuk I., Pokynbroda T., Kochubei V., Karpenko O., Skorokhoda V. Biosynthesis and characteristics of polyhydroxyalkanoates. 1. Polyhydroxybutyrates of *Azotobacter vinelandii* N-15. *Chem. Chem. Technol*. 2020. Vol. 14, No. 4. P. 463.
14. Semeniuk I., Kochubei V., Skorokhoda V., Midyana H., Karpenko E., Pokynbroda T., Melnyk V. Biosynthesis products of *Pseudomonas* sp. PS-17 strain

metabolites. 1. Obtaining and thermal characteristics. *Chem. Chem. Technol.* 2020. Vol. 14, No. 1. P. 26–31.

15. Semeniuk I., Karpenko O., Banya A., Lubenets V., Shapovalenko S., Pengxiang G. New environmentally friendly compositions as inhibitors of metal corrosion. *Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry.* 2023. Vol. 24, № 1. P. 41–48.

16. Pokhmurs'kyi V. I., Zin' I. M., Tymus' M. B., Kornii S. A., Karpenko O. V., Khlopyk O. P., Korets'ka N. I. Inhibition of the corrosion of carbon steel by xanthan biopolymer. *Materials Science.* 2020. Vol. 55. P. 522–528.

17. Slobodyan Z. V., Mahlatyuk L. A., Kupovych R. B., Koretska N. I., Zin' Y. I. Influence of the Supernatant of Trehalose-Lipid Culture Liquid on the Corrosion of 20 Steel and Aluminum in Chloride Solutions. *Materials Science.* 55. 2020. P. 640–647.

18. Koretska N., Karpenko I., Karpenko O., Midyana H., Baranov V. Trehalose lipid and rhamnolipid surfactants as plant growth regulators. *J. Microbiol. Biotech. Food. Sci.* 2020/21. Vol. 10(3). P. 405–408.

19. Lubenets V V., Karpenko O., Ponomarenko M., Zahoriy G., Krychkovska A., Novikov V. Development of new antimicrobial compositions of thiosulfonate structure. *Chemistry and Chemical Technology.* 2013. Vol. 7. P. 119–124.

20. Kovalenko O., Kyrychenko A., Lubenets V., Pokynbroda T., Banya A., Chervetsova V., Karpenko O. Thiosulphonate-rhamnolipid-glycanic complexes as inducers of virus resistance in hypersensitive plants. *Biologia Plantarum.* Special Issue “Plant-Microbe Interactions”. 2023. Vol. 67. P. 159–165.

21. Polish N., Marintsova N., Zhurakhivska L., Komarovska-Porokhnyavets O., Lubenets V., Pokynbroda T., Karpenko O. Antimicrobial Activity of Composite Preparations Based on Biosurfactants and Heterocyclic Amino-Containing 1,4-Naphtoquinone Derivatives. *Innov. Biosyst. Bioeng.* 2024. Vol. 8(3). P. 18–28.

ПАТЕНТИ

22. Дочкіна Л. І., Карпенко О. В., Мартинюк Н. Б. (2009). *Способ рафінації рослинної олії*. Патент України на корисну модель 42406.

23. Карпенко О. В., Щеглова Н. С., Вільданова Р. І., Баранов В. І., Шульга О. М. (2013). *Препарат комплексної дії для використання у сільському господарстві та рекультивуації техногенно змінених ґрунтів*. Патент України на корисну модель 77228.

24. Зін' І. М., Похмурський В. І., Карпенко О. В., Слободян З. В., Тимусь М. Б., Корній С. А., Хлопик О. П., Корецька Н. І., Покин'яброда Т. Я., Ногіна Т. М., Хоменко Л. А.Г., Журахівська Л. Р., Яремкевич О. С., Корецька Н. І., Карпенко О. В., Лубенець В. І. (2019). *Інгібіторна композиція*. Патент України на корисну модель 136578.

25. Семенюк І. В., Карпенко О. В., Покинсьброда Т. Я., Корещька Н. І., Скорохода В. Й., Мельник Ю. Я., Семенюк Н. Б. (2023). *Спосіб виділення полігідроксибутирату з клітинної маси*. Патент України на корисну модель №154708.
26. Veliksar S., Lemanova N., Karpenko E., Shcheglova N. (2013). *Process of cultivating cuttings of grape vines*. Patent Republic of Moldova 652Z.
27. Eliseev S., Shulga A., Karpenko E., Bolochovskaia V (1998). *New rhamnolipid-alginate polymer complexes*. Germany Patent. DE19628454 A1.
28. Wolf-Dieter Jülich, Frieder Schauer, Oleksandr Shulga, Dieter Schmidt, Rabea Schlüter, Olena Karpenko, Nataliia Shcheglova, Roza Vildanova, Ulrike Lindequist.(2015). *Zubereitung zur Förderung des Pflanzenanbaus, deren Verwendung und Herstellungsverfahren*. Patent EU EP 2840074 A1.
29. Shulga O., Karpenko E., Shcheglova N., Vildanova R., Karpenko O., Karpenko I., Prystai M., Joegel J. (2018). *Mischung enthaltend rhamnolipide, alginate und pyoverdin*. Patent EP3301196A1.

Розділ 15

ПРО СТАНОВЛЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО НАПРЯМКУ У ВІДДІЛЕННІ ТА МІСТО БОРИСЛАВ, ЩО СМІЄТЬСЯ

Ольга РОМАНЮК

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: romaniuk@ua.fm*

Тут коротко про життя, науку і любов. Любов до людини, природи, краю, де ти народився і зростав, про служіння добру – про справжнє, жертвоне служіння науці і людям. Це розповідь про шлях, призначення і світло, яке людина покликана принести в світ. Про стежки, які дивним чином сплітались і врешті визначили шлях. Це розповідь про пізнання, яке є вищою насолодою духу для вченого та вчинки, направлені на творення.

У кожного бувають обставини, коли треба зробити крок в сторону, щоб далі рухатись вперед. Саме так сталося на початку 60-х років з Р. В. Кучером, який працював над докторською дисертацією. Щоб успішно її завершити Р. В. Кучер зі Львова переїхав до м.Борислава у “закритий” науково-дослідний інститут ДНДЮХТ, (“Ацетиленовий завод”), де отримав щонайкраще сприяння та умови для праці. Мій батько, Романюк Іван Михайлович, на той час завідувач лабораторії, маючи двох маленьких дітей і готуючись до переїзду в новобудову, поступився квартирною чергою Роману Володимировичу Кучеру. Дружина Кучера Р. В., в той час, була при надії.

У щойно здані два будинки заселились чи не всі працівники інституту з сім'ями і жили великою родиною. Це був початок 60-х, Хрущовська відлига, загальне піднесення. Це все було... І перебої з хлібом, коли куплену у довжелезній черзі булочку Роман Володимирович гордо і бережно ніс, як справжній скарб, своєму синовчому Аскольду.

Моє перше знайомство з Р. В. Кучером відбулось саме в м. Бориславі, коли мені було приблизно 2 роки. Я гуляла з мамою після дощу, а Роман Володимирович повертався з роботи. У дворі була велика калюжа, я забігла в саму глибоку її частину і з силою вдаряючи по воді ногами, зробила справжній шторм, заливаючись сміхом. Згодом, своїй майбутній доньці вони також дадуть ім'я Ольга.

Період життя Кучера Р. В. у м. Бориславі був, мабуть, чи не найтепліший у його житті, він був огорнутий загальною повагою, його мало не обожнювали. Це був період молодості, в Бориславі народились його діти, тут він завершив свою докторську дисертацію, зміцнив крила для подальшого наукового злету.

Пройдуть роки і дивне сплетіння долі, обставин, обов'язку приведе мене в установу, створену академіком Р. В. Кучером, а потім в Борислав, щоб сплатити борг своїй малій батьківщині та продовжити справу служіння науки людям.

Присвячую пам'яті академіка Р. В. Кучера, засновнику Відділення фізико-хімії горючих копалин з нагоди 100-ліття з дня його народження.

Низько вклоняюсь пам'яті мого батька Романюка Івана Михайловича, якому цього року виповнилось би 99 років, вченому-винахіднику, кандидату технічних наук, розробнику високоефективних піролізних горілок ацетилену, які досі працюють на багатонажних заводах Вірменії, Румунії, Китаю, США. Дякую татові за науку.

Вклоняюсь пам'яті сердечного друга Дудка Ігора Васильовича, до 70-ліття з дня його народження, колишнього заступника директора з наукової роботи ІГГК НАН України, кандидата геолого-мінералогічних наук. Дякую за безцінну допомогу і підтримку.

Зародження екологічного напрямку у Відділенні

Кінець 90-х для пересічних мешканців України був важким, особливо для тих, хто працював у бюджетній сфері, особливо для науковців, для яких заборгованість по заробітній платі сягнула відмітки більше 6 місяців. Це був 1998 рік і, якщо б це протривало ще довше, наука в Україні спустила б дух.

За таких умов багато людей змінили роботу, країну, фах. Залишились оптимістично налаштовані романтики, для яких наука стала справою життя. Необхідним було динамічно перелаштовуватись, шукати нові ідеї та напрямки, адже ряд хімічних підприємств

багатотонажного синтезу, наукові потреби яких обслуговувались нашою Установою, припинили своє існування.

Зародилась ідея започаткування екологічних досліджень, а підгрунтям для цього було наступне.

Народившись в м. Бориславі, я ще дівчинкою бачила, як палали береги р. Тисмениці по яким стікала нафта і як важко було це погасити, я бачила руїни житлового будинку, який вибухнув через скупчення газу в підвальному приміщенні, не раз проходила повз “місячний пейзаж” відвалів озокеритової шахти в центрі міста, відпочивала в центральному парку біля працюючих нафтових качалок. Для бориславців це було таким звичним. Не знаю, чи тоді хтось цікавився екологією чи ні, але в місті працювали вентиляційні кіоски, для запобігання утворення газовибухових сумішей. Для централізованого водопостачання вода в Борислав подавалась з Рибника, завдяки чому містяни мали чисту питну воду. У місті, яке налічувало 40 тис. населення, було 40 великих підприємства, в тому числі нафто-газовидобувні, які давали чималий прибуток. На той час місто мало кошти і вирішувало свої проблеми.

Наприкінці 90-х тут все змінилось. Майже всі підприємства були ліквідовані. Видобуток нафти та газу згортався, через що посилились нафто-газопрояви, відбувались провали земної поверхні, виливи нафти у підвалах будинків, викиди вуглеводнів на денну поверхню зі старих свердловин та забруднення питної води. Значна частина міста опинилась у зоні з підвищеним рівнем загазованості. Елементарні заходи із підтримання роботи вентиляційних кіосків і спецвентиляції каналізаційних мереж більше не проводились через відсутність коштів. Також через відсутність коштів була припинена вентиляція повітря та відкачка води з озокеритової шахти, через що відбулось її затоплення, а звідси просідання поверхні та загроза провалів. Специфіка екологічних проблеми м.Борислав була ще й в тому, що місто побудоване безпосередньо на родовищі, а будинки інколи зведені на старих шурфах чи покинутих свердловинах, місце розташування яких не відоме. Зрозуміло, чим це загрожувало, якщо по цих техногенних отворах мігрує газ. Територія міста Борислава перфорована 20 000 закинутих шурфів-колодязів, 2 200 свердловинами і в середньому на одному квадратному кілометрі площі розташовано 68 свердловин і 625 шурфів-колодязів. Таким чином, місто стояло на порозі техногенної катастрофи і треба було вжити негайних заходів, щоб її не допустити.

Так, в 1999 р. розпочалась наша співпраця з міською радою м.Борислава по запобіганню кризової екологічної ситуації, яка в науковому плані викристалізувалась в новий екологічний напрямок Відділення.

Екологія у цей час, як наука саме проходила важливі щаблі формування і ми прийняли безпосередню участь у цьому складному процесі, розробляючи наукові підходи та опробовуючи свої розробки, що називається з коліс, для вирішення реальних екологічних проблем і викликів.

Наука для людей. Започаткування комплексного екологічного моніторингу

Експлуатація Бориславського нафтового родовища розпочалася більше, ніж 160 років тому. Місто Борислав побудоване на цьому родовищі, а отже існують природні та техногенні причини неконтрольованої міграції вуглеводнів через тектонічні порушення, зони тріщинуватості та техногенні канали (шурфи, свердловини) на поверхню землі. Врахуймо недосконалі в минулому технології видобутку, зберігання та транспортування нафти, аварійні витоки, які забруднили місцеві ґрунти та додаткове забруднення через згорання нафтовидобутку натеper, що призвело до нових нафто-газопровів у місті, включаючи виливи нафти в підвалах будинків та потрапляння вуглеводнів у русла річок Тисмениці, Понерлянки, Раточинки.



Либак з відрами нафти. Видобуток нафти з криниць-копанок. Фото середина XIX ст.



*Земляні нафтозбірники на території м. Борислава.
Фото кінець XIX ст. початок XX ст.*



*Бориславський нафтопромисел.
Фото поч. XX ст.*

Ситуація загострилась ще й через те, що місто, практично, залишилось без централізованого водопостачання внаслідок зношеної мережі. Мешканці почали інтенсивно використовувати воду з криниць, якість якої не контролював ніхто, а ймовірність забруднення ґрунтових вод (криниць) на території родовища залишалась високою. Було розуміння, що розв'язання екологічних проблем м. Борислава можливе лише за комплексного підходу.



Земляні нафтозбірники на території м. Борислава.

Фото кінець XIX ст. початок XX ст.



*Бориславський нафтопромисел.
Фото поч. XX ст.*

В першу чергу, необхідним було окреслити масштаби та джерела забруднення, виявити шкідливі речовини у ґрунтах, повітрі, воді, простежити динаміку надходження поллютантів у довкілля і запропонувати науково-обґрунтовані рішення для запобігання кризової екологічної ситуації.



“Нафтове озерце” – сучасні нафтопрояви у м. Бориславі.



Нафтовиливи біля ліквідованої свердловини.

Для цього необхідним було здійснення комплексного екологічного моніторингу. Саме таке бачення вирішення проблеми було озвучено мною, к. х. н., с. н. с. Романюк О. І., на спільній нараді фахівців та представників міської адміністрації м. Борислава (2000 р.),

під час роботи над Програмою невідкладних заходів із запобігання загостренню екологічної і соціальної ситуації у м. Бориславі.



Витоки вибухонебезпечних газів з ліквідованої свердловини № 959, вул. Городище, м. Борислав.



Відвали озокеритової шахти, центральний район міста, вул. Івасюка, м. Борислав



Нафтовий “струмок” під вікнами. Нафтопрояви біля будинку, центральний район міста, вул. Чорновола, 12, м. Борислав



Програма невідкладних заходів із запобігання загостренню екологічної і соціальної ситуації у м. Бориславі на 2001–2005 роки, була затверджена розпорядженням Кабінету міністрів України від 29 листопада 2001 р. №544-р. Почалась наша велика праця, направлена на виконання одного з пунктів цієї Програми “Ведення моніторингу підземних вод, загазованості та забруднення ґрунтів території м.Борислава”.

У 2003 році Відділенням фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України вперше в Україні було започатковано проведення комплексного екологічного моніторингу на території м.Борислава, науковий керівник проекту к. х. н., с. н. с. Романюк О. І.

Необхідно було організувати команду дослідників, швидко налагодити методики аналізів, продумати стратегію щомісячного відбору проб з контрольних ділянок, створити сітку постійних моніторингових спостережень, оперативно обробляти дані аналізів і своєчасно надавати оперативну екологічну інформацію та рекомендації місцевій владі.

В команду ввійшли творчі, самовіддані науковці Відділення, які вміли, практично все – не лише аналізувати проби, але й безпосередньо їх відбирати, часто у важкодоступних місцях. Команда науковців включала керівника проекту к. х. н., с. н. с. Романюк О. І. – хроматографія, ІК-,УФ-спектроскопія; пров. інженера Куречко Н. Й. – хроматографія, пробопідготовка; пров. інженера Гавенка В. О. – хімічні методи аналізу, інженерне забезпечення; інженера Стеців Т. К. – пробопідготовка, біологічні методи аналізу; м. н. с. Максим Д.С. – хімічні методи аналізу, УФ-спектроскопія; пров. інженера Балашову І. Є. – хімічні методи аналізу, УФ-спектроскопія; к. х. н., ст. досл., Євчук І. Ю. – хімічні методи аналізу, УФ-спектроскопія.

Стратегія проведення досліджень була побудована таким чином, що і керівник проекту, і члени команди були учасниками повного ланцюжка досліджень, починаючи від відбору проб до налагодження і проведення аналізів, що дало змогу в процесі моніторингу коригувати і оптимізувати роботу.

Вже з самого початку було розуміння, що екологічні дослідження повинні включати не лише просту статистику аналітичних показників і порівняння їх з ГДК чи ТДК, а й розуміння та врахування геологічної будови родовища і геологічних процесів. Тому наші дослідження проходили у тісній співпраці з провідними фахівцями ІГГК НАН України, зокрема, із заступником директора з наукової роботи, кандидатом геолого-мінералогічних наук, старшим науковим співробітником Дудком І. В., який консультував з ряду геологічних питань та сприяв у проведенні атомно-адсорбційних, рентгено-структурних, емісійних аналізів у лабораторіях ІГГК за участі пров. інженерів Сахнюк І. І. та Майкут О. М.

Була створена сітка для постійних екологічних спостережень. Контрольні ділянки, були прив'язані до соціально значимих об'єктів та потенційно небезпечних зон. Щомісяця з цих ділянок відбирались

проби води, повітря, газу та аналізувались на вміст шкідливих компонентів.

Досліджувалась вода 40 контрольних ділянок та ґрунти – 50 ділянок. Зокрема, підземні води 19 ділянок мікрорайонів Мражниця та Баня, населення яких переважно користується водою криниць; криниці приватного сектору поблизу озокеритової шахти – 5 контрольних ділянок, поверхневі води вздовж річки Тисмениці – 12 контрольних ділянок, р. Раточинка – 2 контрольні ділянки, потоку Крушельниця – 1 контрольна ділянка, р. Понерлянка – 1 контрольна ділянка та ґрунти 50 ділянок центральної частини міста і околиць: Потік, Раточина, Баня, де населення вирощує городину.

У підземних та поверхневих водах м. Борислава визначалась загальна мінералізація, вміст вуглеводнів, фенолів та важких металів. Крім того були здійснені роботи не лише по визначенню шкідливих чинників у водах м. Борислава, але й проведений розширений аналіз складу питних вод з метою виявлення фізіологічно повноцінних, екологічно чистих питних вод, що є важливим для мешканців забруднених районів.

У ґрунтах центральної частини міста та прилеглих околиць визначались вуглеводні та важкі метали. Згодом здійснювались роботи по відновленню нафтозабруднених ґрунтів.

З роками наша команда дослідників поповнилась молодими фахівцями: у 2009 р. аспірантом ЛНУ Ощеповським І. В. – математична обробка результатів, база даних по забруднювачах, побудова екологічних карт; у 2015 р. аспірантом Відділення Шевчик Л. З. дослідження фітотоксичності, фіторе mediaція; у 2019 р. аспірантом Жак Т. К. екологічне оцінювання.

Склались діаграми розвитку забруднень, вивчались закономірності розповсюдження шкідливих речовин, розроблялись рекомендації. В результаті проведених моніторингових робіт було складено екологічні карти сумарного забруднення ґрунтів та карти забруднення ґрунтів по кожному з важких металів. Ці карти використовувались місцевою владою при житловому та господарському плануванні, а також для проведення природоохоронних заходів. Для запобігання критичних ситуацій нами своєчасно надавалась поточна екологічна інформація представникам місцевої влади, а у екстрених випадках, проводився терміновий відбір проб та здійснювалось

консультування щодо необхідних запобіжних заходів, наприклад, відселення мешканців та інш.

У даній ситуації моніторинг, як система постійних режимних спостережень, оцінки й контролю за станом навколишнього середовища, попередження про критичні ситуації, небезпечні для людей та біосфери, відіграв важливу роль у запобіганні загостренню екологічної і, відповідно, соціальної ситуації у м. Бориславі. За час здійснення нами моніторингових досліджень упродовж 2003–2021 р. р. вдалось запобігти розвитку надзвичайних ситуацій і покращити екологічну ситуацію в цілому.

На основі здійсненої оцінки та прогнозу змін стану оточуючого середовища м. Борислава було розроблено природоохоронні заходи і рекомендації для корекції господарської діяльності, запропоновані способи реабілітації забруднених територій та заходи по зменшенню впливу деяких негативних чинників на людський організм.

У своїй роботі ми керувались принципом, що єдиним продуктивним шляхом відвернення техногенно-екологічних загроз є перехід від схеми реагування на події (аварії та катастрофи) до створення системи упереджуючого контролю безпеки, що й було досягнуто завдяки здійсненій нами роботи “Проведення моніторингу підземних вод, загазованості, та забруднення ґрунтів на території м. Борислава”. Нами також періодично висвітлювалась у місцевій пресі інформація про екологічний стан довкілля м. Борислава у доступній для розуміння формі, таким чином, щоб пересічні мешканці мали доступ до цієї інформації.

Вищеописані багаторічні 2003–2017 р. р., 2020–2021 р. р. екологічні дослідження “Проведення моніторингу підземних вод, загазованості та забруднення ґрунтів на території м. Борислава” були здійснені на замовлення Бориславської міської ради і профінансовані у 2003–2017 р. р. з Фонду Охорони навколишнього природного середовища у Львівській області; у 2020–2021 р. – ВАТ “Укрнафта”, ТОВ “Ламор Юкрейн”

Керівник проекту Романюк О. І. приймала участь у розробці Комплексної програми охорони навколишнього природного середовища міста Борислава та смт. Східниці на 2001–2010 р. р., Програми охорони навколишнього природного середовища Львівської області на 2009–2012 роки, Комплексної Програми охорони навколишнього природного

середовища м. Борислава та смт. Східниці на 2011–2015 р. р., а також Комплексної Програми охорони навколишнього природного середовища м. Борислава та смт. Східниці на 2013–2017 р. р. Доповідала про результати моніторингу і екологічну ситуацію в м. Бориславі на спільних засіданнях Львівської обласної адміністрації та Державної комісії з питань техногенно-екологічної безпеки та надзвичайних ситуацій за участю міністра України з надзвичайних ситуацій (31 березня 2011 р.), виїзній нараді за участю заступника міністра екології та природних ресурсів України (14 січня 2013 р.). На виконання доручення Кабінету Міністрів України від 4 квітня 2011 р. була залучена до робочої групи Державної комісії по перевірці та обстеженні стану екологічної та техногенної безпеки на території м. Борислава; готувала екологічну довідку для депутатського запиту по екологічним проблемам м. Борислава для представлення на засіданні Верховної Ради народним депутатом Матківським Б. М. (6 листопада 2015 р. № 11/10-600, Голові Верховної Ради України). Як фахівець по екологічним проблемам м.Борислава неодноразово була запрошена до участі в виїзних засіданнях обласної комісії з питань техногенно-екологічної безпеки та надзвичайних ситуацій у м. Бориславі. Надавала фахові консультації при розробці “Загальнодержавної цільової програми захисту населення і територій від надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру на 2013–2017 роки”, в яку було включено заходи з проведення обстеження території родовищ нафти та озокериту з метою встановлення меж території, з якої необхідно відселити жителів. Романюк О. І. була членом тимчасових комісій для обстеження стану приміщень квартир № 18, 19 будинку № 12 на вулиці Чорновола в м. Бориславі (16 листопада 2016 р., рішення № 280; 23 грудня рішення № 308). Надавала експертну оцінку для розроблення концепції Програми відновлення економічного, енергетичного, екологічного та рекреаційного потенціалу м. Борислава у Львівській області (6 листопада 2017 р. №3-18/28519).

Комплексний підхід у вирішенні екологічних проблем нафтозабруднених територій та отримання альтернативного джерела енергії

Екологічний напрям Відділення, започаткований науковими дослідженнями “Проведення моніторингу підземних вод, загазованості та забруднення ґрунтів на території м. Борислава”, у подальшому

розвинувся в держбюджетній тематиці № держ. реєстрації 0117U00428 “Розробка наукових основ комплексної ремедіації техногенно забруднених ґрунтів” (2017–2021 р. р.), № держ. реєстрації 0122U002198 “Науково обґрунтовані підходи використання енергетичних культур у технологіях відновлення ґрунтів” (2022–2026 р. р.), захищений у 2017 р. дисертаційній тематиці Шевчик Л. З. “Екологічна оцінка та фіторемердіація нафтозабруднених ґрунтів”, на здобуття наукового ступеня кандидата біологічних наук, спеціальність 03.00.16 екологія; дисертаційній тематиці Жак Т. В. “Комплексна екологічна оцінка нафтозабруднених територій та розробка технології відновлення ґрунтів”; дисертаційній тематиці Борецької І. Ю. “Фіторемердіація техногенно забруднених ґрунтів з використанням енергетичних культур”.

Наша стратегія досліджень заснована на комплексному підході, що охоплює як моніторинг довкілля, так і розробку науково-обґрунтованих підходів відновлення техногенно змінених ґрунтів та отримання альтернативного джерела енергії.

На сьогоднішній день, значна частка деградованих ґрунтів утворена в результаті експлуатації родовищ корисних копалин, зокрема, нафти та газу і, відповідно, забруднена нафтою, нафтопродуктами та іншими різноманітними хімічними речовинами. Забруднення зазнали також землі, які постраждали внаслідок воєнних дій. Ці землі не придатні для цілей сільського господарства чи іншої діяльності і є джерелом вторинного забруднення довкілля, а тому підлягають рекультивації. Найбільш прийнятною технологією відновлення ґрунтів є фіторемердіація, яка здійснюється на місці і разом з очищенням, забезпечує оптимізацію природного середовища завдяки запобіганню вітрової та водної ерозії, збагаченню атмосфери киснем, покращенню водного промивного режиму та якості ґрунтових вод на прилеглих територіях.

Продукт фіторемердіаційних технологій – рослинна біомаса, розглядається, як джерело альтернативної енергії. Поєднання процесів відновлення забруднених земель фіторемердіацією та отримання рослинної біомаси – джерела енергії є інноваційною стратегією.

Проведено успішні пошуки місцевих видів енергетичних культур, здатних рости на нафтозабруднених землях, ефективно відновлювати їх та інтенсивно накопичувати біомасу для подальшого виробництва

енергії (тверде біопаливо). Доведена висока рекультиваційна здатність обліпихи крушиновидної (*Hippophae rhamnoides* L.) на нафтозабруднених землях і розроблено спосіб (патент України № 86572) рекультивації нафтозабруднених ґрунтів за участі цієї деревної рослини. Досліджені паливні характеристики біомаси обліпихи, вирощеної на забруднених важкими металами та нафтовими вуглеводнями землях вказують на її придатність для виробництва твердого біопалива за нормами ENPlus: теплота згорання біомаси 20,60 МДж/кг, вологість 40,68 %, зольність 1,40 %, вміст важких металів в межах нормативних показників ENPlus для твердого палива.

Розроблено ефективні фіторе mediaційні схеми для відновлення нафтозабруднених ґрунтів за участі трав'яних енергетичних рослин: буркун лікарський, просо лозоподібне та встановлені шляхи оптимізації рекультиваційних параметрів для селективного накопичення енергетичної біомаси.

Розроблений нами комплексний підхід вирішення екологічних проблем нафтозабруднених територій та накоплений досвід може бути успішно застосований для відновлення забруднених, порушених, внаслідок воєнних дій, земель України.

Розділ 16

ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ БІОСУРФАКТАНТІВ У КОСМЕТИЧНИХ І МЕДИЧНИХ ЗАСОБАХ. СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ

Роза ВІЛЬДАНОВА

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: roza.i.vildanova@gmail.com*

У житті кожної людини важливу роль відіграють косметичні, мийні та фармацевтичні засоби. Вчені всього світу проводять пошук більш ефективних технологій виробництва косметичних, мийних та фармацевтичних препаратів із зменшенням екологічного навантаження на довкілля і одночасним покращенням здоров'я людей. Сучасною тенденцією серед споживачів є бажання користуватися засобами, що складаються із натуральних інгредієнтів, які мають однакові, кращі або додаткові переваги у порівнянні з продуктами хімічного синтезу. І саме біосурфактанти (біоповверхнево-активні речовини, біоПАР) мають великий потенціал для створення сучасних косметичних, мийних та фармацевтичних засобів завдяки їх фізико-хімічним властивостям і здатності до біологічного розкладання.

Мікробні біосурфактанти є вторинними метаболітами бактерій, дріжджів та грибів [1–3]. Біосурфактанти мають амфіфільну природу, тобто їхня молекула, складається з гідрофільної і гідрофобної частини, і саме така будова молекули дозволяє взаємодіяти із різними речовинами і поверхнями [4, 5]. Гідрофільна частина молекули може бути представлена вуглеводами, амінокислотами, фосфатами, циклічними пептидами або карбоновими кислотами. А гідрофобна частина молекули в основному складається з гідроксильних жирних кислот, довголанцюгових жирних кислот або α -алкіл- β -гідроксигирних кислот [6–8]. Основні класи біосурфактантів включають гліколіпіди, ліпопептиди, фосфоліпіди, ліпопротеїни та комплекси полісахарид-білок-жирна кислота [5–

10]. Найбільш перспективними є саме гліколіпідні біосурфактанти, що знаходять найбільше комерційне використання [9,11–13]. Процеси біосинтезу та структурний склад гліколіпідів, а саме софороліпідів і рамноліпідів, наразі широко досліджені та опубліковані [14–19].

Біосурфактанти знижують поверхневий і міжфазний натяг на межі розділу фаз тверда речовина–рідина, рідина–рідина та рідина–газ. Ці речовини збільшують розчинність, рухливість, біодоступність і подальшу біодеградацію гідрофобних або нерозчинних органічних сполук у різних середовищах. Біоповерхнево-активні речовини можуть функціонувати як піноутворювачі, очисники, емульгатори, солюбілізатори, диспергатори, зволожуючі агенти та мийні засоби.

Інтерес до біосурфактантів постійно зростає через їх низьку токсичність і відсутність негативного впливу на навколишнє середовище, а також здатність до біологічного розкладання. І саме ці властивості дають їм переваги перед хімічними аналогами. А функціональні якості біосурфактантів дозволяють їх використовувати в багатьох галузях промисловості [20]. В якості емульгаторів, деемульгаторів, солюбілізаторів, піноутворювачів та зволожувачів їх використовують для створення різних засобів у харчовій, косметичній та фармацевтичній промисловості, де також важливим фактором є їхня низька токсичність. У медицині біосурфактанти можуть бути корисними як антимікробні та імунomodуючі засоби. Потенційна сумісність гліколіпідів зі шкірою людини, що підтверджується за допомогою досліджень цитотоксичності *in vitro* відкриває перспективи застосування їх в косметичі та фармацевтиці для створення кремів, мазей, шампунів для людини і тварин [21–26]. Крім того, повідомляється про потенційні додаткові функції гліколіпідів, таких як антимікробна дія на шкірні патогени, протиракова дія проти злоякісних меланоцитів людини, дія проти старіння/зморшок на фібробласти шкіри, загоєння ран та імунomodуюча дія на моношар клітин шкіри *in vitro* [27–31].

Незважаючи на переваги біосурфактантів перед хімічними ПАР, використання цих сполук пов'язане з певними обмеженнями: вища ціна у порівнянні з класичними ПАР; ризик, пов'язаний із застосуванням умовно-патогенних штамів бактерій у промисловому виробництві біосурфактантів, таких як *P. Aeruginosa* для отримання рамноліпідів, а також технічні проблеми з отриманням чистих форм біосурфактантів замість суміші сполук [32]. Також слід відмітити, що широке застосу-

вання біосурфактантів обмежується низьким виходом поверхнево-активного продукту та складними виробничими процесами [3, 15, 27, 33–36]. Використання біосурфактантів у косметичі та фармацевтичній промисловості обмежується відсутністю достатньої кількості експериментальних даних щодо сумісності їх із шкірою людини [27, 36]. Крім того, більшість досліджень впливу цих гліколіпідів на клітини шкіри та бактерії проводилися з використанням 2D клітинних культур *in vitro*, таким чином, нездатність цих моделей клітинних культур точно представляти шкіру людини *in vivo* та мікрооточення шкіри [36, 37]. Тим не менш, в останні роки досягнення метаболічної інженерії, оптимізація середовищ клітинної культури та методів ферментації, використання очищених і хімічно охарактеризованих гліколіпідів у біоаналізах, а також 3D культури *in vitro* відкривають нові можливості для подолання вищезазначених проблем [15, 18, 21, 23, 31, 38].

Розглянемо кілька аспектів у застосуванні біосурфактантів у медицині, косметичі та у виробництві мийних засобів.

Використання біосурфактантів у мийних засобах. До складу майже всіх сучасних мийних засобів входять комплекси аніонних і неіоногенних ПАР. У світовому виробництві поверхнево-активних речовин більшу частину складають аніонні речовини. Найважливіші представники синтетичних аніонних ПАР – солі сульфокислот і кислих сульфоефіров (алкілсульфонати, алкіларілсульфонати, алкілсульфати) і сульфовані жири, масла і жирні кислоти.

Друге місце за обсягом промислового виробництва займають неіоногенні ПАР – ефіри поліетиленгліколей. В даний час ряд виробників застосовує неіоногенні ПАР нового покоління – поліалкілглікозиди, що володіють меншою токсичністю і більш м'яким впливом на шкіру рук, ніж традиційно використовувані. Поєднання аніонних і неіоногенних ПАР підвищують ефективність мийного засобу, оскільки різні компоненти ПАР взаємно підсилюють дії один одного.

Синтетичні ПАР слабо деградують в навколишньому середовищі і являються одними з основних забруднювачів води. Тому актуальним завданням є заміна синтетичних ПАР в мийних засобах на екологічно безпечні ПАР біогенного походження, зокрема рамноліпідами. Ефективність побутових мийних засобів на основі біосурфактантів вже доведена в ряді досліджень.

Біосурфактанти допомагають видаляти жир і плями, тому вони підвищують очищувальну здатність мийних засобів для прання та засобів для чищення різноманітних поверхонь. Слід також відмітити їх здатність працювати в широкому діапазоні значень pH і температур, що також вказує на їхню універсальність і придатність до застосування у засобах для чищення. Мийні засоби, що містять біосурфактанти, мають значно менший негативний вплив на навколишнє середовище. І ця екологічна перевага є дуже суттєвою на сьогоднішній час. Завдяки меншій токсичності біосурфактантів знижується рівень небезпеки мийних засобів для здоров'я людей і тварин. Виробництво біосурфактантів відбувається з меншими витратами енергії і ресурсів, що також позитивно впливає на економічні та екологічні показники [32].

У косметичних та мийних засобах в основному використовуються такі хімічні ПАР як додецилсульфат натрію (SDS), лаурилсульфат натрію (SLS), кокамідопропілбетаїн і кокамід діетаноламід [39, 40]. Вони ефективно видаляють забруднення, добре утворюють піни та емульсії [40, 41]. Так лаурилсульфат натрію (SLS), також відомий як додецилсульфат натрію, є аніонною поверхнево-активною речовиною, яка зазвичай використовується як емульгатор у побутових мийних засобах (пральні порошки, спреї для чищення та мийні засоби для посудомийних машин). Концентрація SLS у споживчих товарах залежить від продукту та виробника, але зазвичай коливається від 0,01% до 50% у косметичних продуктах та від 1% до 30% у мийних засобах. В науковій літературі широко обговорюється профілі токсичності хімічних ПАР для людини та навколишнього середовища [42, 43].

Тривале використання мийних і косметичних засобів, у складі яких є хімічні поверхнево-активні речовини, може мати негативний вплив на шкіру людини. Найважливішими серед цих ефектів є зміни в мікробіомі шкіри, подразнення шкіри та алергічні реакції, які можуть виникати внаслідок взаємодії хімічних поверхнево-активних речовин з епідермальним шаром шкіри [41, 44].

Біосурфактанти у косметичних засобах. Люди щодня використовують різноманітні косметичні продукти, такі як мило, шампунь, зубна паста, дезодоранти, креми, гелі, духи, макіяж тощо. Зараз багато виробників у своїх рецептурах цих засобів використовують хімічні поверхнево-активні речовини як емульгатори та піноутворювачі [45]. Вони надзвичайно ефективні у складі косметичних засобів, але є дані,

що вони можуть бути шкідливими для шкіри та її мікробіому [46, 47]. Повідомляється, що деякі з цих продуктів викликають алергічні реакції та подразнення шкіри, оскільки вони зв'язуються з ліпідами та білками на епідермальному шарі шкіри. Крім того, їх тривале застосування та висока концентрація можуть спричинити солюбілізацію епідермальних та внутрішньоклітинних ліпідів шкіри, і таким чином вплинути на структурну цілісність та бар'єрні функції шкіри [41]. Небезпека хімічних ПАР у складі косметики викликає тривогу і спонукає до їх заміни іншими сполуками, які можна виробляти з більш дешевих ресурсів і, окрім того, для яких характерні низька токсичність, здатність до біологічного розкладання та сумісність зі шкірою людини, таким чином знижуючи негативний вплив на здоров'я людей і навколишнє середовище [39, 46, 48, 49]. Тому бактеріальні біосурфактанти стають все більш популярними в промисловому виробництві косметичних засобів. Використання біосурфактантів сприяє розширенню ринку екологічно чистих і безпечних продуктів.

Біосурфактанти у складі косметичних засобів мають наступні переваги перед хімічними ПАР, а саме:

- менше подразнюють шкіру, що робить їх придатними для чутливої шкіри;
- забезпечують ефективне очищення, не позбавляючи шкіри її природної вологи. Це особливо важливо для підтримки бар'єрної функції шкіри;
- швидко руйнуються в природі (біодеградабельність);
- специфічність дії, тобто здатність зв'язуватися із специфічними забруднювачами завдяки наявності у своїй молекулі різних функціональних груп, що відповідають за специфічність їх взаємодії із різними субстратами;
- менша токсичність для людини і тварин;
- антимікробні властивості, які можуть допомогти пригнічувати ріст шкідливих бактерій як у косметичних продуктах, так і в мийних засобах, підвищуючи ефективність продукту;
- ефективні зволожувачі, які можуть підвищити проникність шкіри, забезпечуючи краще поглинання активних інгредієнтів кремів, мазей, гелів тощо;
- антиоксидантні властивості, наприклад софорозоліпідів, які можуть захистити шкіру від передчасного старіння. Також повідомля-

ють, що жирні кислоти можуть діяти як антиоксиданти, запобігаючи утворенню вільних радикалів під дією ультрафіолетового випромінювання [50–53].

Переваги біосурфактантів можна пояснити їх будовою. На відміну від хімічних ПАР, компоненти біосурфактантів, які входять до їх складу – цукри, ліпіди та білки, подібні до фосфоліпідів та білків, що містяться в мембрані клітин шкіри. Рух поживних або лікувальних речовин через мембрану клітин шкіри залежить від їх ліпофільності та поверхневої активності, а унікальна структура біосурфактантів забезпечує їм високу проникність через мембрану клітин шкіри [51, 54, 55]. Кілька досліджень *in vitro* продемонстрували, що рамноліпіди, софороліпіди, MEL і сурфактин сумісні зі шкірою людини [44, 51, 56].

Слід зазначити, що такі функції біосурфактантів, як емульгування, спінювання, зволоження та розчинення, роблять їх бажаними для використання в якості інгредієнтів у кремах, лосьйонах, пудрах, шампунях та інших основних косметичних продуктах, що наносяться на шкіру [57]. У ряді публікацій повідомляють про сучасні комерційні косметичні засоби та засоби догляду за шкірою, що містять мікробні біосурфактанти: RelipidiumTM (зволожувач для тіла та обличчя, виробництва BASF, Монхайм, Німеччина) [58], SopholianceTM S (дезодорант, засіб для очищення обличчя та гель для душу, виробництва Givaudan Active Beauty, Париж, Франція) [59], Kanebo skincare (зволожуючий, очищаючий і УФ-фільтр, виробництва Kanebo Cosmetics, Токіо, Японія) [60].

Широке застосування біосурфактантів в косметичних засобах потребує вирішенню ряду проблем: отримання штамів, які можуть бути впроваджені у виробництво; розробка промислових технологій отримання біосурфактантів; застосування біотехнологічних інновацій, а саме здобутків генної інженерії; отримання розумних систем доставки за допомогою міцел та наночастинок срібла, золота і міді тощо. Так повідомляють про створення у лабораторних умовах гелю для догляду за жирною шкірою, до складу якого входять наночастинок міді та олія амаранту, крему для догляду за старіючою шкірою з наночастинками золота та бальзаму для губ з антигерпетичною дією на основі наночастинок срібла і золота [61]. Дослідженнями наночастинок срібла, золота та міді займаються науковці всього світу, в тому числі і вітчизняні вчені. У нашому Відділенні також ведуться дослідження із

отримання колоїдних розчинів бікомпонентних наночастинок Ag/CuO, які стабілізовані рамноліпідом, та встановлення їх антимікробної активності. Наночастинки срібла (Ag-NPs), міді (Cu-NPs), оксиду міді (CuO-NPs) та біметалеві наночастинки Ag/CuO-NPs можуть застосовуватися для створення протимікробних препаратів. Такі наноматеріали можуть використовуватися як носії для доставки ліків до різних органів тощо. Багато праць присвячені ефективності таких наночастинок щодо широкого ряду аеробних та анаеробних бактерій, грибів, вірусів [62, 63].

Таким чином можна стверджувати, що використання біосурфактантів буде сприяти розширенню номенклатури інноваційних косметичних та мийних засобів. Застосування цих речовин корисно не лише для виробників косметичної і хімічної промисловості, але й важливо для споживачів, які роблять ставку на безпечні і екологічні товари у своєму повсякденному житті.

Біосурфактанти у медицині. Всі властивості біосурфактантів, що зазначені вище, роблять їх перспективними для розробки нових екологічно безпечних технологій і у медицині. Особливий інтерес має поєднання біоПАР у невеликих концентраціях з фітопрепаратами, мазями, кремами. Внесення біоПАР до косметичних та фармацевтичних препаратів дозволяє отримати продукти із стабільними функціональними властивостями та з м'яким терапевтичним і косметичним ефектом та покращеною біодоступністю. Засоби на основі біоПАР мають ряд переваг над традиційними, і в першу чергу є нешкідливими для людей і тварин. Здатність біосурфактантів до утворення піни, емульсії, мікроемульсії, регулювання стійкості дисперсних систем з рідким дисперсійним середовищем (водним і органічним). дозволяють стабілізувати функціональні властивості різних продуктів, у тому числі і фармпрепаратів.

Відомо, що майже всі на сьогодні фармацевтичні препарати являють собою певну дисперсну систему, яка складається з активних фармацевтичних інгредієнтів та різних допоміжних речовин, до яких відносять і біосурфактанти. Варто відмітити, що біоПАР підвищують розчинність важко розчинних (малорозчинних) лікарських субстанцій у воді; збільшують стабільність гомогенних і гетерогенних систем; продовжують термін дії лікарського засобу. Наявність у складі ліків поверхнево-активних речовин впливає на біодоступність і, відповідно, ефективність ліків [14, 64].

Біологічна дія лікарського засобу в значній мірі визначається особливостями його потрапляння в системний кровотік, а також у ті органи і тканини, в яких відбувається специфічна дія. Це властивість препаратів характеризує поняття біодоступності, що є одним із важливих критеріїв оцінки терапевтичної ефективності лікарського засобу. Допоміжні речовини у фармпрепараті по різному впливають на його біодоступність. При створенні лікарського засобу слід враховувати комплексну дію всіх інгредієнтів. В основному біологічна активність змінюється за рахунок хімічної взаємодії між інгредієнтами в системі «лікарська речовина – допоміжна речовина» з утворенням комплексів полімерів, міцел, асоціатів міцел, макромолекул високомолекулярних сполук (ВМС) та ін. Зв'язки, що утворюються, можуть бути дуже міцними чи, навпаки, слабкими, характеризуватися високою поверхневою активністю чи збалансованою енергією системи, підсилювати чи послабляти основну фармакологічну реакцію лікарської речовини [65, 66].

Допоміжні речовини впливають на резорбцію лікарських речовин з лікарських форм, підсилюючи її чи сповільнюючи, тобто при використанні допоміжних речовин можна регулювати фармадинамику лікарських речовин (сукупність ефектів, викликаних лікарською речовиною) і їхню фармакокінетику (зміни в часі концентрації лікарських речовин в органах і тканинах). Без цього неможлива ефективна лікарська терапія. Так, наприклад, мазі, що містять антибіотики і виготовлені на вазеліні, у силу поганої резорбції малоефективні.

Правильним підбором допоміжних речовин можна локалізувати дію лікарських засобів. Наприклад, для дії мазі на епідерміс шкіри використовують вазелін, тому що він не має здатність проникати в більш глибокі шари шкіри. Навпроти, для таких лікарських речовин, як гормони (адіурекін), калію йодид та ін., що повинні робити загальну дію на організм, необхідне їх проникнення через шкіру, підшкірну жирову клітковину в кров'яне русло. З цією метою як мазеву основу використовують відповідні речовини (найчастіше їхньою комбінацією), що підвищують проникність клітинних мембран [66]. Допоміжні речовини, у тому числі і біосурфактанти, можуть прискорювати чи сповільнювати всмоктування лікарських речовин з лікарських форм [14, 67, 68].

Також необхідно відзначити, що ПАР при створенні ліків виконують роль стабілізаторів та солюбілізаторів [65, 66]. Стабілізатори фізико-хімічних (дисперсних) систем в основному мають велике

значення для гетерогенних (неоднорідних) систем (суспензій і емульсій), досить часто використовуваних у медичній практиці завдяки цінним фармакокінетичним, терапевтичним властивостям: можливість виготовлення і використання лікарських препаратів із важкорозчинних чи практично нерозчинних лікарських сполук; продовження дії лікарських речовин; забезпечення різних способів введення, у тому числі й ін'єкційного; зниження подразнюючих властивостей і неприємного смаку; точність дозування цих лікарських форм. До стабілізаторів лікарських форм – гетерогенних дисперсних систем – можна віднести пектини, альгинати, бентонітові глини, аеросил, твіни і спени і ряд інших речовин. У технології лікарських форм в останні роки досить часто використовують комплекс стабілізаторів, що володіють синергічним ефектом. Одним з основних способів підвищення стійкості лікарських речовин є застосування ПАР і високо-молекулярних сполук (ВМС). При цьому стабілізуюча дія здійснюється шляхом міцелоутворення і зв'язування молекул лікувальної речовини з міцелами.

З метою збільшення розчинності важкорозчинних чи практично нерозчинних лікарських речовин застосовують ПАР, що мають високе значення ГЛБ, наприклад твін-80, жовчні кислоти. Ці речовини часто називають солюбілізаторами. Солюбілізація – процес мимовільного переходу нерозчинної у воді речовини в розведений водяний розчин ПАР з утворенням термодинамічно стійкої системи. З підвищенням ГЛБ поліпшуються гідрофільні властивості ПАР, що супроводжується зростанням їхньої розчинності у воді. Фізико-хімічні властивості ПАР: поверхнева активність, величина ККМ і ГЛБ, є визначальними для їхніх солюбілізуючих властивостей. Солюбілізатори використовують для виготовлення лікарських форм (частіше розчинів) для зовнішнього, внутрішнього й ін'єкційного введення. Застосування солюбілізатора дозволяє готувати лікарські форми з новими практично нерозчинними високоефективними лікарськими речовинами [64, 69].

Позитивним моментом при використанні розчинів солюбілізованих речовин, з погляду ефективності лікування, є швидка і повна резорбція лікарської речовини, що забезпечується високою її дисперсністю і впливом ПАР на мембранну проникність клітин. Це може привести і до зниження дозування лікарських речовин [64].

Таким чином, застосування солубілізаторів відкриває широкі технологічні можливості одержання вискоєфективних лікарських препаратів з більш зручним для хворого способом введення.

Широке застосування допоміжних речовин у технології лікарських форм засновано також і на їх поверхнево-активних властивостях: дифільності, величини гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) і поверхневої активності. Найбільше застосування останнім часом знаходять неіоногенні ПАР (НПАР), насамперед як сполуки, що володіють найменшою токсичністю і не роблять подразнюючої дії на слизові оболонки і тканини, а також мають ряд інших переваг. Групу НПАР складають окситильні похідні ряду органічних сполук, моноефіри сахарози, гліцериди високомолекулярних жирних кислот, ефіри жирних кислот і багатоатомних спиртів і їхні окситильні похідні, що одержали назву спенів та ін. [70, 71]. Серед різних груп ПАР катіоноактивні ПАР – найбільш сильні бактерицидні засоби. Завдяки поєднанню поверхнево-активних і бактерицидних властивостей вони є перспективними для застосування у фармацевтичній технології.

Під дією ПАР (у силу дифільної будови молекул) різко міняються молекулярні властивості тієї поверхні, на якій вони адсорбуються. Позитивна адсорбція молекул веде до зниження поверхневого чи міжфазного поверхневого натягу. З адсорбційною здатністю ПАР зв'язані їхні технологічні властивості. У розведених розчинах молекули ПАР піддаються максимальній гідратації, що сприяє утворенню справжнього розчину. З підвищенням ГЛБ поліпшуються гідрофільні властивості ПАР, що супроводжується зростанням розчинності у воді. Неполлярні групи молекул ПАР при підвищеній критичній концентрації міцелоутворення (ККМ) дегідратуються, з'єднуються один з одним під дією міжмолекулярної взаємодії і утворюють міцели. Збільшення довжини аліфатичного ланцюга сприяє міцелоутворенню (з цим зв'язана солубілізація олеофільних сполук). Сильно розведені розчини неіоногенних ПАР подібні звичайним електролітам. Однак при підвищенні концентрації до ККМ різко змінюються багато їхніх фізико-хімічних властивостей: електропровідність, осмотичний тиск, поверхневий натяг, солубілізуюча дія, в'язкість і ін [69].

Біофармацевтичні дослідження показали, що ПАР, змінюючи фізико-хімічні властивості лікарських форм, можуть робити також помітний вплив на терапевтичну ефективність лікарських препаратів. Низькі

концентрації ПАР збільшують всмоктування сульфаніламідів, барбітуратів, деяких ефірів кислоти саліцилової, гідрокортизону, і навпаки, високі концентрації багатьох ПАР знижують резорбцію лікарських речовин з розчинів. Залежність, що спостерігається, пояснюють зміною під дією ПАР проникності клітинних мембран і підвищенням розчинності лікарських речовин, міцелоутворенням, зниженням поверхневого натягу і коефіцієнта розподілу на границі розділу фаз [64, 69, 71].

Таким чином, використання ПАР у фармацевтичній технології дозволяє розробляти лікарські форми з необхідними фізико-хімічними властивостями, підвищувати агрегативну стійкість різних дисперсних систем і запобігати розкладання лікарських речовин, регулювати процеси їхнього вивільнення, розподілу і всмоктування при різних шляхах введення. На відміну від синтетичних ПАР біосурфактанти завдяки своїй м'якій дії на клітину і тканини можуть повністю замінити синтетичні аналоги у виробництві сучасних ліків з високою ефективністю, невеликою токсичністю і неалергенністю.

Фактично застосування біоПАР в Україні та інших країнах у технологіях виготовлення ліків та фітозасобів мало практикується, замість них використовують хімічні ПАР, які можуть підвищувати токсичність препаратів. На даний час у світі існує тенденція до відмови від використання високотоксичних ПАР [72], а лікарські засоби мають бути високоефективними, безпечними та якісними [73]. Як емульгатор у фармацевтиці застосовують синтетичний ПАР – Твін-80, який дозволений для використання у всьому світі [75]. Але Твін-80 може давати алергічні реакції, у деяких випадках досить важкі, які супроводжуються задухою, приступами астми, подразненням слизових і шкірних покривів людини. Він взаємодіє з антимікробними консервантами, знижуючи їх ефективність [73]. На відміну від Твін-80 біосурфактанти мають перспективу широкого використання у різних технологіях, в тому числі у фармації, завдяки своїм фізико-хімічним властивостям. Ці речовини є малочутливим до рН середовища та у концентраціях, що застосовуються, є безпечними для тварин і людини [14, 67].

Використання біосурфактантів для створення нових лікарських засобів базується на їхній здатності до адсорбції на поверхні твердих частинок із орієнтацією певним чином завдяки своїй дипольній молекулі; зниження міжфазного натягу на межі розділу фаз і відповідно зниження енергії Гібса; утворення захисної плівки (моно- і полімолекулярні

шари), сольватних шарів, подвійних електричних шарів; підвищення в'язкості розчину [69, 70]. Позитивний вплив біоПАР на біодоступність лікарської активної речовини можна пояснити здатністю біоПАР змінювати проникність клітинних мембран, регулювати ріст та метаболізм клітин, підвищувати активність ферментів [75, 76]. Так, зміну проникності біологічних мембран для різних речовин пов'язують із взаємодією біосурфактантів з мембранними білками та ліпідами. При цьому всмоктування лікарських засобів, як правило, значно зростає [71]. Таким чином, біоПАР у складі лікарських засобів спричиняє позитивний вплив на його біодоступність, що дозволяє підвищити ефективність ліків.

Сучасні дослідження науковців всього світу показують, що багато біосурфактантів володіють антимікробними властивостями, що також можна використати для створення нових лікарських засобів [77, 78, 79]: наприклад, рамноліпіди *P. aeruginosa* [80], софороліпіди *Starmerella bombicola* [56], ліпіди манозилеритриту родів *Ustilago* та *Pseudozyma*, сурфактин *Bacillus subtilis* [51, 81], та біосурфактанти *Lactobacillus* spp. [82, 83]. Антимікробна дія біосурфактантів включає антибактеріальну (бактеріостатичну або бактерицидну), протигрибкову, противірусну та антибіоплівкову дію [84, 85].

Антимікробна ефективність біосурфактантів залежить від їх структури, використовуваної концентрації та класу досліджуваних бактерій [77, 86]. Так автори [87] продемонстрували, що MEL-A з довжиною алкільного ланцюга у вісім і десять атомів вуглецю (C8 і C10) демонструє вищу антимікробну ефективність, ніж алкільні ланцюги з меншою (C6) і довшою (C12 і C14), і що антимікробна ефективність MEL сильно залежить від довжини їхнього алкільного ланцюга. Софороліпіди також виявляють антимікробну дію (бактерицидну) проти грампозитивних патогенних бактерій шкіри, таких як *S. aureus* і *C. acnes* [86, 88]. Бактерицидний ефект софороліпідів проти цих патогенних шкірних бактерій зробив їх бажаними для включення у фармацевтичні препарати для особистого догляду за шкірою для лікування різних дерматитів [89]. Між тим, була висунута гіпотеза, що синергія софороліпідів зі звичайними антибіотиками може збільшити швидкість проникнення антибіотиків через мембрану мікробних клітин, таким чином досягаючи більш високого антимікробного ефекту [90]. Juma et al. [78] продемонстрували, що синергетичне застосування софороліпідів з тетрацикліном, навіть при

субмінімальних концентраціях інгібування (суб-MIK), призводило до набряку та пошкодження клітинної поверхні MRSA, чого не спостерігалося для рамноліпідів. Подібно до софороліпідів, рамноліпіди ефективні проти широкого спектру грампозитивних бактерій, але менш ефективні проти грамнегативних бактерій [91]. Крім того, повідомляється, що антимікробна ефективність рамноліпідів проти грампозитивних бактерій залежить від рН і є кращою в кислих умовах [92].

Ще однією цінною антимікробною властивістю біосурфактантів є їх антибіоплівковий ефект [86]. Біоплівки – це мікробні комплекси, утворені одним або декількома мікроорганізмами на поверхнях для підвищення їх виживання та розмноження [93]. Шкірні інфекції, пов'язані з біоплівкою, включають атопічний дерматит, вульгарні вугри, хронічні рани та імпетиго [94]. В останні роки ефективність біоповерхнево-активних речовин у лікуванні біоплівок була широко досліджена і було продемонстровано, що вони перспективні для використання в кремах для загоєння ран і догляду за шкірою [95].

Кілька досліджень *in vitro* продемонстрували ефективність мікробних біоповерхнево-активних речовин у пригніченні утворення нових біоплівок, запобігаючи їх прилипанню до поверхонь [49, 96] і руйнуванню вже сформованих [98]. Повідомляють, що рамноліпіди можуть сприяти відшаруванню та розсіюванню біоплівки, внаслідок чого клітини стають більш чутливими до антимікробних агентів [99]. Однак статус патогенності *P. aeruginosa*, що продукує рамноліпіди, перешкоджає їх широкомасштабному виробництву та прийняттю для використання в продуктах харчування, косметичних і фармацевтичних продуктах через потенційні токсини, присутні в них [99]. Тим не менш, в даний час увагу привертає виробництво біосурфактантів з непатогенних мікроорганізмів, таких як бактерії, що продукують пробіотики та пребіотики [100, 101]. Також колектив авторів [102] показав, що однакова концентрація біосурфактанту пригнічує приблизно 95% росту біоплівки для *E. coli* ATCC 25922, 89% – для *P. aeruginosa* ATCC 15,442 і 83% – для *S. aureus* ATCC 6538. Таким чином, біоповерхнево-активні речовини, що виробляються пробіотичними бактеріями, можуть мати потенціал у фармацевтичній та терапевтичній промисловості як антимікробні агенти, враховуючи їх непатогенний статус та антимікробну дію [101].

Хоча сучасні дослідження підтверджують, що мікробні біосурфактанти є ефективними антимікробними агентами проти ряду патогенних бактерій, їхні конкретні механізми дії досі не з'ясовані. Існує припущення, що антимікробна дія біосурфактантів не залежить від одного механізму, а від сукупності різних механізмів: інтеркаляція між клітинними фосфоліпідними мембранами, накопичення на поверхні мембран, розпад мембрани, видалення ліпополісахаридів або руйнування мембранних білків [86, 87, 103, 104]. Наприклад, вважається, що антимікробна активність сурфактину зумовлена його накопиченням на поверхні мембран бактеріальних клітин до досягнення порогової концентрації, яка дозволяє їх проникненню в мембрану і, відповідно, викликає подальший клітинний розпад [105]. Крім того, існує гіпотеза, що деякі біоповерхнево-активні речовини вставляють свої гідрофобні фрагменти в мембрану бактеріальної клітини перекидним способом, утворюючи пори з подальшим витоком внутрішньоклітинного вмісту (клітини втрачають свою цілісність) [85]. Дійсно, більшість біосурфактантів більш ефективні проти грампозитивних бактерій, ніж грамнегативних [84]. Припускають, що саме будова зовнішньої мембрани у грамнегативних бактерій забезпечує їм додатковий захист [92].

Низький ступінь токсичності (здатність викликати постійне пошкодження клітин шкіри), який притаманний біосурфактантам, є основоположним для їх прийняття для використання у фармацевтичній та косметичній промисловості [39, 106]. Дослідження цитотоксичності кількох біоповерхнево-активних речовин були проведені з використанням моделей *in vivo* та *in vitro* [91, 107, 108, 109]. Повідомляється, що софороліпіди, рамноліпіди, MEL та сурфактин, є менш токсичними для клітин ссавців порівняно з їхніми хімічними аналогами.

Антибактеріальна, протигрибкова та антивірусна активності біосурфактантів вказують на їхню перспективу у застосуванні в лікарських засобах для боротьби із різними захворюваннями. Окрім того, антиадгезивна активність цих речовин дозволить створити на їх основі відповідні медичні засоби для боротьби із лікарняними інфекціями без використання синтетичних хімікатів [110, 111].

Отже, застосування біосурфактантів, в сучасних лікарських формах дозволить отримувати принципово нові високоефективні лікарські форми, зручні для застосування і з тривалими термінами придатності.

-
1. Marchant R., Banat I.M. Microbial biosurfactants: Challenges and opportunities for future exploitation. *Trends Biotechnol.* 2012. Vol. 30. P. 558–565.
 2. Abdel-Mawgoud A.M., Lépine F., Déziel E. Rhamnolipids: Diversity of structures, microbial origins and roles. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2010. Vol. 86. P. 1323.
 3. Sarubbo L.A., Da M., Silva G.C., José I., Durval B., Gercyane K., Bezerra O., Ribeiro B.G., Silva I.A., Twigg M.S. et al. Biosurfactants: Production, properties, applications, trends, and general perspectives. *Biochem. Eng. J.* 2022. Vol. 181. P. 108377.
 4. Roy A.A. Review on the Biosurfactants: Properties, Types and Its Applications. *J. Fundam. Renew. Energy Appl.* 2017. Vol. 8. P. 1000248.
 5. Winterburn J.B., Martin P.J. Foam mitigation and exploitation in biosurfactant production. *Biotechnol. Lett.* 2012. Vol. 34. P. 187–195.
 6. Akbari S., Abdurahman N.H., Yunus R.M., Fayaz F., Alara O.R. Biosurfactants-A new frontier for social and environmental safety: A mini review. *Biotechnol. Res. Innov.* 2018. Vol. 2. P. 81–90.
 7. Sharma D., Singh Saharan B. Functional characterization of biomedical potential of biosurfactant produced by *Lactobacillus helveticus*. *Biotechnol. Rep.* 2016. Vol. 11. P. 27–35.
 8. Wongsirichot P., Ingham B., Winterburn J. A review of sophorolipid production from alternative feedstocks for the development of a localized selection strategy. *J. Clean. Prod.* 2021. Vol. 319. P. 128727.
 9. Bhattacharya B., Ghosh T.K., Das N. Application of Bio-Surfactants in Cosmetics and Pharmaceutical Industry. *Sch. Acad. J. Pharm.* 2017. Vol. 6. P. 320–329.
 10. Nian Tan Y., Li Q. Microbial production of rhamnolipids using sugars as carbon sources. *Microb. Cell Fact.* 2018. Vol. 17. P. 89.
 11. Sandeep L., Rajasree S. Biosurfactant: Pharmaceutical Perspective. *J. Anal. Pharm. Res.* 2017. Vol. 4. P. 11–12.
 12. Shu Q., Lou H., Wei T., Liu X., Chen Q. Contributions of Glycolipid Biosurfactants and Glycolipid-Modified Materials to Antimicrobial Strategy: A Review. *Pharmaceutics* 2021. Vol. 13. P. 227.
 13. Perfumo A., Rancich I., Banat I.M. Possibilities and challenges for biosurfactants use in petroleum industry. *Adv. Exp. Med. Biol.* 2010. Vol. 672. P. 135–145.
 14. Banat I.M., Franzetti A., Gandolfi I., Bestetti G., Martinott, M.G., Fracchia L., Smyth T.J., Marchant R. Microbial biosurfactants production, applications and future potential. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2010. Vol. 87. P. 427–444.
 15. Jezierska S., Claus S., Van Bogaert I. Yeast glycolipid biosurfactants. *FEBS Lett.* 2018. Vol. 592. P. 1312–1329.

16. Wittgens A., Kovacic F., Müller M.M., Gerlitzki M., Santiago-Schübel B., Hofmann D., Tiso T., Blank L.M., Henkel M., Hausmann R. et al. Novel insights into biosynthesis and uptake of rhamnolipids and their precursors. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2017. Vol. 101. P. 2865.
17. Wittgens A., Rosenau F. Heterologous Rhamnolipid Biosynthesis: Advantages, Challenges, and the Opportunity to Produce Tailor-Made Rhamnolipids. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2020. Vol. 8. P. 1263.
18. Dolman B.M., Kaisermann C., Martin P.J., Winterburn J.B. Integrated sophorolipid production and gravity separation. *Process Biochem.* 2017. Vol. 54. P. 162–171.
19. Cho W.Y., Ng J.F., Yap W.H., Goh B.H. Sophorolipids - Bio-Based Antimicrobial Formulating Agents for Applications in Food and Health. *Molecules* 2022. Vol. 27. P. 5556.
20. Palanisamy S., Ahalliya R. M., Rathankumar A. K., Saikia K., Arasu M. V., Rajapandian V., Vellingiri M. Biosurfactants in Cosmetic Industry. In: Kumar, P., Dubey, R.C. (eds) *Multifunctional Microbial Biosurfactants*. Springer, Cham. 2023. P. 341-361.
21. Twigg M.S., Baccile N., Banat I.M., Déziel E., Marchant R., Roelants S., Van Bogaert I.N.A. Microbial biosurfactant research: Time to improve the rigour in the reporting of synthesis, functional characterization and process development. *Microb. Biotechnol.* 2021. Vol. 14. P. 147–170.
22. Adu S.A., Twigg M.S., Naughton P.J., Marchant R., Banat I.M. Characterisation of cytotoxicity and immunomodulatory effects of glycolipid biosurfactants on human keratinocytes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2023. Vol. 107. P. 137–152.
23. Rudden M., Tsauosi K., Marchant R., Banat I.M., Smyth T.J. Development and validation of an ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method for the quantitative determination of rhamnolipid congeners. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2015. Vol. 99. P. 9177–9187.
24. Callaghan B., Twigg M.S., Baccile N., Van Bogaert I.N.A., Marchant, R.; Mitchell, C.A.; Banat, I.M. Microbial sophorolipids inhibit colorectal tumour cell growth *in vitro* and restore haematocrit in Apcmin+/- mice. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2022. Vol. 106. P. 6003–6016.
25. Naughton P.J., Marchant R., Naughton V., Banat I.M. Microbial biosurfactants: Current trends and applications in agricultural and biomedical industries. *J. Appl. Microbiol.* 2019. Vol. 127. P. 12–28.
26. Marchant R., Banat I.M. Biosurfactants: A sustainable replacement for chemical surfactants. *Biotechnol. Lett.* 2012. Vol. 34. P. 1597–1605.
27. Maeng Y., Kim K.T., Zhou X., Jin L., Kim K.S., Kim Y.H., Lee S., Park J.H., Chen X., Kong M. et al. A novel microbial technique for producing high-quality

sophorolipids from horse oil suitable for cosmetic applications. *Microb. Biotechnol.* 2018. Vol. 11. P. 917–929.

28. Urzedo C.A., Freitas Q., Akemi V., Silveira I., Pedrine M.A., Celligoi C. Antimicrobial Applications of Sophorolipid from *Candida bombicola*: A Promising Alternative to Conventional Drugs. *Adv. Biotechnol. Microbiol.* 2018. Vol. 9. P. 555753.

29. Adu S.A., Twigg M.S., Naughton P.J., Marchant R., Banat I.M. Biosurfactants as Anticancer Agents: Glycolipids Affect Skin Cells in a Differential Manner Dependent on Chemical Structure. *Pharmaceutics*. 2022. Vol. 14. P. 360.

30. Oliveira M.R., Magri A., Baldo C., Camilios-Neto D., Minucelli T., Pedrine M.A., Celligoi C. Review: Sophorolipids A Promising Biosurfactant and its Applications. *Int. J. Adv. Biotechnol. Res.* 2015. Vol. 6. P. 161–174.

31. S. A. Adu, M. S. Twigg, P. J. Naughton, R. Marchant, I. M. Banat. Review. Glycolipid Biosurfactants in Skincare Applications: Challenges and Recommendations for Future Exploitation. *Molecules* 2023. Vol. 28. P. 4463.

32. Moldes A., Vecino X., Rodríguez-López L., Rincón-Fontán M., Cruz J. M. Chapter 8-Biosurfactants: the use of biomolecules in cosmetics and detergents. In *Book: New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering. Microbial Biomolecules: Properties, Relevance, and their Translational Applications*. 2020. P. 163-185.

33. Hirata Y., Igarashi K., Ueda A., Quan G.L. Enhanced sophorolipid production and effective conversion of waste frying oil using dual lipophilic substrates. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2021. Vol. 85. P. 1763–1771.

34. Dolman B.M., Wang F., Winterburn J.B. Integrated production and separation of biosurfactants. *Process Biochem.* 2019. Vol. 83. P. 1–8.

35. Eslami P., Hajfarajollah H., Bazsefidpar S. Recent advancements in the production of rhamnolipid biosurfactants by *Pseudomonas aeruginosa*. *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 34014–34032.

36. Manikkasundaram V., Baskaran A., Kaari M., Vignesh I., Gopikrishnan Venugopal A.I., Manikkam R. Production and characterization of glycolipid biosurfactant from *Streptomyces enissocaesilis* HRB1 and its evaluation for biomedical and bioremediation applications. *J. Surfactants Deterg.* 2024. Vol. 27 (5). P. 725-736.

37. Voulgaridou G.P., Mantso T., Anastopoulos I., Klavaris A., Katzastra C., Kiouisi D.E., Mantela M., Galanis A., Gardikis K., Banat I.M. et al. Toxicity profiling of biosurfactants produced by novel marine bacterial strains. *Int. J. Mol. Sci.* 2021. Vol. 22. P. 2383.

38. Ahmadi-Ashtiani H.R., Baldisserotto A., Cesa E., Manfredini S., Zadeh H.S., Gorab M.G., Khanahmadi M., Zakizadeh S., Buso P., Vertuani S. Microbial biosurfactants as key multifunctional ingredients for sustainable cosmetics. *Cosmetics*. 2020. Vol. 7. P. 46.

39. Seweryn A. Interactions between surfactants and the skin – Theory and practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 256. P. 242–255.
40. Corazza M., Lauriola M., Zappaterra, M., Bianchi A., Virgili A. Surfactants, skin cleansing protagonists. *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.* 2010. Vol. 24. P. 1–6.
41. Bujak T., Wasilewski T., Nizioł-Lukaszewski Z. Role of macromolecules in the safety of use of body wash cosmetics. *Colloids Surf. B Biointerfaces.* 2015. Vol. 135. P. 497–503.
42. Piret J, La Forest G, Bussi res M, Bergeron MG. Subchronic (26- and 52-week) toxicity and irritation studies of a novel microbicidal gel formulation containing sodium lauryl sulfate in animal models. *J Appl Toxicol.* 2008. Vol.28 (2). P. 164–74.
43. Bondi C. A. M., Marks J. L., Wroblewski L. B., Raatikainen H. S., Lenox S. R., Gebhardt K. E. Human and Environmental Toxicity of Sodium Lauryl Sulfate (SLS): Evidence for Safe Use in Household Cleaning Products. *Environmental Health Insights.* 2015. Vol. 9. P. 27-32.
44. Bouslimani A., da Silva R., Kosci lek T., Janssen S., Callewaert C., Amir A., Dorrestein K., Melnik A.V., Zaramela L.S., Kim J.-N. et al. The impact of skin care products on skin chemistry and microbiome dynamics. *BMC Biol.* 2019. Vol. 17. P. 47.
45. Akbari S., Abdurahman N.H., Yunus R.M., Fayaz F., Alara O.R. Biosurfactants - a new frontier for social and environmental safety: A mini review. *Biotechnol. Res. Innov.* 2018. Vol. 2. P. 81-90.
46. Holland K.T., Bojar R.A. Cosmetics What is Their Influence on the Skin Microflora. *J. Clin. Dermatol.* 2002. Vol. 3. P. 445–449.
47. Lee H.J., Jeong S.E., Lee S., Kim S., Han H., Jeon C.O. Effects of cosmetics on the skin microbiome of facial cheeks with different hydration levels. *Microbiologyopen.* 2018. Vol. 7. P. e00557.
48. Marchant R., Banat I.M. Biosurfactants: A sustainable replacement for chemical surfactants. *Pharmaceutics.* 2020. Vol.12. P. 15-21.
49. Banat I.M., De Rienzo M.A.D., Quinn G.A. Microbial biofilms: Biosurfactants as antibiofilm agents. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2014. Vol. 98. P. 9915–9929.
50. Timm C.M., Loomis K., Stone W., Mehoke T., Brensinger B., Pellicore M., Staniczenko P.P.A., Charles C., Nayak S., Karig D.K. Isolation and characterization of diverse microbial representatives from the human skin microbiome. *Microbiome.* 2020. Vol. 8. P. 58.
51. Vecino X., Cruz J.M., Moldes A.B., Rodrigues L.R. Biosurfactants in cosmetic formulations: Trends and challenges. *Crit. Rev. Biotechnol.* 2017. Vol. 37. P. 911–923.
52. Rocha M.A., Bagatin E. Skin barrier and microbiome in acne. *Arch. Dermatol. Res.* 2018. Vol. 310. P. 181–185.

53. Smith R., Russo J., Fiegel J., Brogden N. Antibiotic delivery strategies to treat skin infections when innate antimicrobial defense fails. *Antibiotics*. 2020. Vol. 9 (2). P. 56.
54. Heinrich K., Heinrich U., Tronnier H. Influence of different cosmetic formulations on the human skin barrier. *Skin Pharmacol. Physiol.* 2014. Vol. 27. P. 141–147.
55. Alonso C., Lucas R., Barba C., Marti M., Rubio L., Comelles F., Morales J.C., Coderch L., Parra J.L. Skin delivery of antioxidant surfactants based on gallic acid and hydroxytyrosol. *J. Pharm. Pharmacol.* 2015. Vol. 67. P. 900–908.
56. Lourith N., Kanlayavattanukul M. Natural surfactants used in cosmetics: Glycolipids. *Int. J. Cosmet. Sci.* 2009. Vol. 31. P. 255–261.
57. Gharaei-Fathabad E. Biosurfactants in pharmaceutical industry: A mini-review. *Am. J. Drug Discov. Dev.* 2011. Vol. 1. P. 58–69.
58. BASF's care creations. Available online:
<https://www.carecreations.basf.com/product-formulations/products/products-detail/RELIPIDIUMBC10096/307139450> (28 June 2020).
59. Sopholiance T.M.. Available online:
<https://www.givaudan.com/fragrances/active-beauty/products/sopholiance-s>
(accessed on 28 July 2020).
60. Sil J., Dandapat P., Das S. Health Care Applications of Different Biosurfactants: Review. *Int. J. Sci. Res.* 2015. Vol. 6. P. 41–50.
61. Білоус С. Б., Дибкова С. М., Резніченко Л. С. Дослідження з розробки косметичних засобів на основі наночастинок срібла, золота і міді. *Фармацевтичний часопис*. 2018. Т. 4. С. 27–34.
62. Базиляк Л., Кіця А., Лютий П., Кунтій О., Прокопало А., Карпенко О.. Синтез та антимікробна активність колоїдних розчинів бікомпонентних наночастинок Ag/CuO стабілізованих рамноліпідом. *Праці НТШ Хім. Науки*. 2022. Т. LXX. С. 159–168.
63. Bazylyak L.I., Kytsya A.R., Lyutyi P.Y., Korets'ka N.I., Pilyuk Ya.V., Kuntiy O.I. Silver nanoparticles produced via a synthesis using the rhamnolipid as a reducing agent and stabilizer. *Applied Nanoscience*. 2023. Vol. 13 (7). P. 5251–5263.
64. Калинюк Т.Г. Належні практики у фармації: практикум для студ. вищих мед. навч. закладів. Вінниця: Нова книга. 2013. 368 с.
65. Тихонов О.І., Ярних Т.Г. Аптечна технологія ліків. Харків: Оригінал, 1995. 600 с.
66. Тихонов О.І. Ярних Т.Г. Навчальний посібник з аптечної технології ліків. Х. Основа, 1998. 300 с.
67. Singh A., Hamme J.D., Ward O.P. Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. *Application aspects Biotechnology Advances*. 2007. Vol. 25. P. 99–121.

68. Salihu A., Abdulkadir L., Almustapha M. An investigation for potential development on biosurfactants. *Biotechnology and Molecular Biology Reviews*. 2009. Vol.3 (5). P.111-117.
69. Муммел К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М. 1980. 598 с.
70. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. 4-е изд., стер. – СПб. Издательство «Лань». 2008. 336с.
71. Калинюк Т.Г., Бошкан Є.В., Білоус С.Б., Гудзь Н.І., Рехлецька О.В., Чолій Л.Ф. Практикум з технології лікарських косметичних засобів: навч. посіб. К.: Медицина, 2008. 184 с.
72. Программа Организации Объединенных Наций по окружающей среде. Доклад Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей. Женева, 19-23 ноября 2007. 27 с.
73. Хмелевська С.С., Павличко С.С. Технологія виробництва лікарських засобів відповідно до правил GMP. *Медицина України*. 1996. Т. 4. С. 46-48.
74. Тихонов А.И., Ярных Т.Г. Технология лекарств: Учеб. Для фармац. вузов и фак.: Пер. с укр./ Под ред. А.И. Тихонова. Х.: Изд-во НФАУ; Золотые страницы, 2002. 704 с.
75. Ron E.Z., Rosenberg E. Natural roles of biosurfactants. *Environ. Microbiol.* 2001. Vol. 3. P. 229-236.
76. Haba E., Pinazo A., Jauregui O., Espuny M.J., Infante M.R., Manresa A. Physicochemical characterization and antimicrobial properties of rhamnolipids produced by *Pseudomonas aeruginosa* 47T2 NCBIM 40044. *Biotechnol Bioeng.* 2003. Vol. 81(3). P. 316-322.
77. Lydon H.L., Baccile N., Callaghan B., Marchant R., Mitchell C.A., Banat I.M. Adjuvant antibiotic activity of acidic sophorolipids with potential for facilitating wound healing. *Antimicrob. Agents Chemother.* 2017. Vol. 61. P. e02547-16.
78. Juma A., Lemoine P., Simpson A.B.J., Murray J., O'Hagan B.M.G., Naughton P.J., Dooley J.G., Banat I.M. Microscopic Investigation of the Combined Use of Antibiotics and Biosurfactants on Methicillin Resistant *Staphylococcus aureus*. *Front. Microbiol.* 2020. Vol. 11. P. 1477.
79. Anastopoulos I., Kiouisi D.E., Klavaris A., Galanis A., Salek K., Euston S.R., Pappa A., Panayiotidis M.I. Surface active agents and their health-promoting properties: Molecules of multifunctional significance. *Pharmaceutics*. 2020. Vol. 12. P. 688.
80. Zhao F., Shi R., Ma F., Han S., Zhang Y. Oxygen effects on rhamnolipids production by *Pseudomonas aeruginosa*. *Microb. Cell Fact.* 2018. Vol. 17. P. 39.
81. Saika A., Koike H., Fukuoka T., Morita T. Tailor-made mannosylerythritol lipids: Current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2018. Vol. 102. P. 6877–6884.

82. Sharma D., Saharan B.S., Chauhan N., Bansal A., Procha S. Production and Structural Characterization of *Lactobacillus helveticus*. Derived Biosurfactant. *Hindawi Publ. Corp.* 2014. P. 493548.
83. Satpute S.K., Mone N.S., Das P., Banpurkar A.G., Banat I.M. *Lactobacillus acidophilus* derived biosurfactant as a biofilm inhibitor: A promising investigation using microfluidic approach. *Appl. Sci.* 2018. Vol. 8. P. 1555.
84. Fernandes P.A.V., De Arruda I.R., Dos Santos A.F.A.B., De Araújo A.A., Maior A.M.S., Ximenes E.A. Antimicrobial activity of surfactants produced by *Bacillus subtilis* R14 against multidrug-resistant bacteria. *Braz. J. Microbiol.* 2007. Vol. 38. P. 704–709.
85. Gomaa E.Z. Antimicrobial activity of a biosurfactant produced by *Bacillus licheniformis* strain m104 grown on whey. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 2013. Vol. 56. P. 259–268.
86. Urzedo C.A., Freitas Q., Akemi V., Silveira I., Pedrine M.A., Celligoi C. Antimicrobial Applications of Sophorolipid from *Candida bombicola*: A Promising Alternative to Conventional Drugs. *Adv. Biotechnol. Microbiol.* 2018. Vol. 9. P. 555753.
87. Nashida J., Nishi N., Takahashi Y., Hayashi C., Igarashi M., Takahashi D., Toshima K. Systematic and Stereoselective Total Synthesis of Mannosylerythritol Lipids and Evaluation of Their Antibacterial Activity. *J. Org. Chem.* 2018. Vol. 83. P. 7281–7289.
88. Sohn E. Skin microbiota's community effort. *Nature* 2018. Vol. 563. P. S91–S93.
89. Varvaresou A., Iakovou K. Biosurfactants in cosmetics and biopharmaceuticals. *Lett. Appl. Microbiol.* 2015. Vol. 61. P. 214–223.
90. Borsanyiova M., Patil A., Mukherji R., Prabhune A., Bopegamage S. Biological activity of sophorolipids and their possible use as antiviral agents. *Folia Microbiol. (Praha)* 2016. Vol. 61. P. 85–89.
91. Bharali P., Das S., Ray A., Pradeep Singh S., Bora U., Kumar Konwar B., Singh C.B., Sahoo D. Biocompatibility natural effect of rhamnolipids in bioremediation process on different biological systems at the site of contamination. *Bioremediat. J.* 2018. Vol. 22. P. 91–102.
92. De Freitas Ferreira J., Vieira E.A., Nitschke M. The antibacterial activity of rhamnolipid biosurfactant is pH dependent. *Food Res. Int.* 2019. Vol. 116. P. 737–744.
93. Aleksic I., Petkovic M., Jovanovic M., Milivojevic D., Vasiljevic B., Nikodinovic-Runic J., Senerovic L. Anti-biofilm properties of bacterial di-rhamnolipids and their semi-synthetic amide derivatives. *Pharmaceutics*. 2020. Vol. 12. P. 18–21.
94. López D., Vlamakis H., Kolter R. Biofilms. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* 2010. Vol. 2. P. a000398.

95. Naughton P.J., Marchant R., Naughton V., Banat I.M. Microbial biosurfactants: Current trends and applications in agricultural and biomedical industries. *J. Appl. Microbiol.* 2019. Vol. 127. P. 12–28.
96. Rivardo F., Turner R.J., Allegron, G., Ceri H., Martinotti M.G. Anti-adhesion activity of two biosurfactants produced by *Bacillus* spp. prevents biofilm formation of human bacterial pathogens. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2009. Vol. 83. P. 541–553.
97. Elshikh M., Moya-Ramírez I., Moens H., Roelants S., Soetaert W., Marchant R., Banat I.M. Rhamnolipids and lactonic sophorolipids: Natural antimicrobial surfactants for oral hygiene. *J. Appl. Microbiol.* 2017. Vol. 123. P. 1111–1123.
98. Kim S.K., Lee J.H. Biofilm dispersion in *Pseudomonas aeruginosa*. *J. Microbiol.* 2016. Vol. 54. P. 71–85.
99. Uzoigwe C., Ennis C.J., Rahman P.K.S.M. Production of biosurfactants using eco-friendly microorganisms. In Environmental Sustainability: Role of Green Technologies. In book: *Environmental Sustainability*. Springer: New Delhi, India. 2015. pp. P. 185–204.
100. Sharma D., Saharan B.S., Kapil S. Biosurfactants of Probiotic Lactic Acid Bacteria, In book: *Biosurfactants of Lactic Acid Bacteria* . 2016. P. 17-29.
101. Ghasemi A., Moosavi-Nasab M., Setoodeh P., Mesbahi G., Yousefi G. Biosurfactant Production by Lactic Acid Bacterium *Pediococcus dextrinicus* SHU1593 Grown on Different Carbon Sources: Strain Screening Followed by Product Characterization. *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. P. 1–12.
102. Sharma D., Singh Saharan B., Chauhan N., Procha S., Lal S. Isolation and functional characterization of novel biosurfactant produced by *Enterococcus faecium*. *Springerplus*. 2015. Vol.4. P. 1–14.
103. Banat I.M., Franzetti A., Gandolfi I., Bestetti G., Martinotti M.G., Fracchia L., Smyth T.J., Marchant R. Microbial biosurfactants production, applications and future potential. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2010. Vol. 87. P. 427–444.
104. Kaczorek E., Pacholak A., Zdarta A., Smulek W. The Impact of Biosurfactants on Microbial Cell Properties Leading to Hydrocarbon Bioavailability Increase. *Colloids Interfaces*. 2018. Vol. 2. P. 35.
105. Ndlovu T., Rautenbach M., Vosloo J.A., Khan S., Khan W. Characterisation and antimicrobial activity of biosurfactant extracts produced by *Bacillus amyloliquefaciens* and *Pseudomonas aeruginosa* isolated from a wastewater treatment plant. *AMB Express* 2017. Vol. 7. P. 108.
106. Santos D.K.F., Rufino R.D., Luna J.M., Santos, V.A., Sarubbo L.A. Biosurfactants: Multifunctional biomolecules of the 21st century. *Int. J. Mol. Sci.* 2016. Vol. 17. P. 401.
107. Sahnoun R., Mnif I., Fetoui H., Gdoura R., Chaabouni K., Makni-Ayadi F., Kalle, C., Ellouze-Chaabouni S., Ghribi D. Evaluation of *Bacillus subtilis* SPB1

lipopeptide biosurfactant toxicity towards mice. *Int. J. Pept. Res. Ther.* 2014. Vol. 20. P. 333–340.

108. Hwang Y.-H., Park B.-K., Lim J.-H., Kim M.-S., Song I.-B., Park S.-C., Yun H.-I. Evaluation of Genetic and Developmental Toxicity of Surfactin C from *Bacillus subtilis* BC1212. *J. Heal. Sci.* 2008. Vol. 54. P. 101–106.

109. Maeng Y., Kim K.T., Zhou X., Jin L., Kim K.S., Kim Y.H., Lee S., Park J.H., Chen X., Kong M. *et al.* A novel microbial technique for producing high-quality sophorolipids from horse oil suitable for cosmetic applications. *Microb. Biotechnol.* 2018. Vol. 11. P. 917–929.

110. Simms A. Adu, Patrick J. Naughton, Roger Marchant and Ibrahim M. Banat. Review Microbial Biosurfactants in Cosmetic and Personal Skincare Pharmaceutical Formulations. *Pharmaceutics*. 2020. Vol. 12. P. 1-21.

111. Lígia Rodrigues, Ibrahim M. Banat, José Teixeira, Rosário Oliveira. Biosurfactants: potential applications in medicine. *J. of Antimicrobial Chemotherapy*, 2006. Vol. 57 (4). P. 609–618.

Розділ 17

БІОСУРФАКТАНТИ БАКТЕРІЙ РОДУ *RHODOCOCCLUS*

Наталія КОРЕЦЬКА, Олена КАРПЕНКО, Наталія ЩЕГЛОВА

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: office@physchem.lviv.ua*

Узагальнено відомості наукової літератури про біосурфактанти бактерій роду *Rhodococcus*: їхню структуру, синтез, способи виділення, властивості та перспективи практичного застосування. Підсумовано вклад науковців Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України у дослідження даної теми: описано вагомі результати та актуальні напрямки подальших досліджень.

Вступ

Бактерії роду *Rhodococcus* вважаються ґрунтовими бактеріями, хоча ці мікроорганізми були виділені з різних джерел, що охоплюють ґрунти, підземні води, комах, рослин, тварин, глибоководні та прибережні зони від Арктики до Антарктики [1, 2]. Ймовірно, завдяки особливостям будови клітинної стінки (містить міколові кислоти) родококам притаманна стійкість до висушування й голодування, екстремальних значень температури та рН, концентрації солей, токсичних речовин, механічного та ультразвукового руйнування. Також ці бактерії здатні трансформувати або деградувати широкий спектр хімічних речовин навколишнього середовища, в тому числі і поллютантів [1, 3, 4]. Ключову роль за екстремальних умов відіграють вторинні метаболіти родококів, до яких входять поверхнево-активні речовини, ферменти, полімери (екзополісахариди, клітинні полігідроксисилканоати), сидерофори [1].

Біосурфактанти бактерій роду *Rhodococcus*

Структура. Біосурфактанти (поверхнево-активні речовини, ПАР) бактерій роду *Rhodococcus* – це, як правило, гліколіпіди, а саме трегалозоліпіди (трегалозомоно- і дیاцилати, в тому числі трегалозомономіколати і трегалозодиміколати [5, 6]; сукциноіл трегалозоліпіди [7]. Також отримано сукциноіл трисахаридні ліпіди, каротиноїдні глікозиди, ліпопептиди та полімерні гліколіпіди [8]. Деякі з них наведено на рис. 17.1.

Переважаючі мікроорганізми виробляють поверхнево-активні речовини під час росту на гідрофобних джерелах вуглецю або під впливом умов, що обмежують ріст. Існує гіпотеза, що біосурфактанти відіграють важливу роль у поглинанні різних гідрофобних джерел вуглецю, завдяки чому поживні речовини стають біодоступними, а також підвищується стійкість бактерій до суворих умов навколишнього середовища [9]. Деякі біосурфактанти виявляють антимікробну дію, і розрізнення вторинних метаболітів як антибіотиків і біосурфактантів часто не є чітким [8].

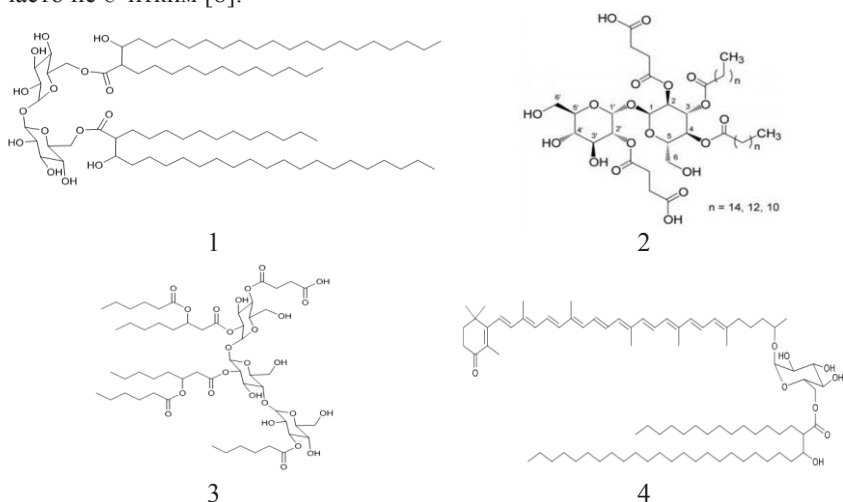


Рис. 17.1. Структурні формули деяких біосурфактантів бактерій роду *Rhodococcus*: 1 – трегалозодикоріноміколат бактерій *R. erythropolis* [8]; 2 – Сукциноіл трегалозоліпід, продуцент *Rhodococcus* sp. SD-74 [7]; 3 – Сукциноіл трисахаридний ліпід, продуцент *R. fascians* [8]; 4 – Каротиноїдний глікозид естерифікований міколовою кислотою, продуцент *R. rhodochrous* [8].

Біосурфактанти, порівняно з поверхнево-активними речовинами, отриманими хімічним шляхом, є біодеградабельними, а їх біосинтез проходить за низьких температур. Крім того, вони є менш токсичними, ефективними при низьких концентраціях та в широкому діапазоні рН, здатні підсилювати дію інших біологічно активних речовин [10]. Біогенні поверхнево-активні речовини можна застосовувати в різних галузях, таких як харчова, косметична, текстильна, лакофарбова, фармацевтична, гірничодобувна, нафтодобувна промисловість [11, 12], а також у медицині [13], рослинництві [14] та біоремедіації [11, 12].

Біосинтез сурфактантів. Групою вчених Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України досліджено 9 штамів *R. erythropolis* і 12 штамів *R. ruber* з Української колекції мікроорганізмів Інституту мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України [12, 16]. Встановлено їхню здатність синтезувати трегалозоліпідні ПАР (ТПАР) та обрано найбільш перспективні штами: *R. ruber* УКМ Ас-288 (при вирощуванні на середовищі зі гексадеканом отримано 2,42 г/л клітинно-зв'язаних ПАР, супернатант культуральної рідини (СКР) характеризувався емульгувальною активністю $E_{24} = 60,2\%$ та поверхневим натягом ПН – 52,5 мН/м) та *R. erythropolis* АУ-1 (1,77 г/л клітинно-зв'язаних ПАР, $E_{24} = 63,0\%$, ПН – 32,6 мН/м). Методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) визначено, що до складу комплексу клітинно-зв'язаних ПАР *R. erythropolis* АУ-1 входять: гліколіпіди, а саме трегалозоліпіди (трегалозо-6-міколати, трегалозо-6,6'-диміколати, трегалозо-6-ацилати, трегалозо-6,6'-діацилати), пептидоліпіди, а також неполярні ліпіди (цетиловий спирт, пальмітинова кислота, тригліцериди) [17]. Тоді як до клітинно-зв'язаних ліпідів штаму *R. ruber* УКМ Ас-288 входять трегалозоліпіди, жирні кислоти та спирти [16]. Особливістю штаму *R. erythropolis* АУ-1 є здатність до синтезу не тільки клітинно-зв'язаних, а й позаклітинних ПАР. Залежно від джерела вуглецю їх вихід становив від 0,45 г/л (на сахарозі) до 2,54 г/л (на ріпаковому фосфатидному концентраті). Встановлено, що до складу позаклітинних ТПАР входять трегалозоліпіди (трегалозомоно- і диміколати, трегалозомоно- і діацилати) та неполярні ліпіди (тригліцериди, цетиловий спирт, пальмітинова кислота) [18].

Вивчено синтез біосурфактантів при культивуванні штамів на поживних середовищах із різними джерелами вуглецю та азоту. Оскільки вибір раціонального субстрату для культивування бактерій є

важливою складовою вартості цільового продукту та впливає на вихід, склад та властивості отриманих біосурфактантів. Як джерела вуглецю використовували гексадекан, тетрадекан, сахарозу, гліцерин, етанол, вазелінову оливу, для здешевлення технології випробувано відходи олійної промисловості – ріпаковий і соєвий фосфатидні концентрати (ФК), соняшниковий та оливковий фузи, відпрацьовану (пересмажену) соняшникову оливу, технічний гліцерин). Показано, що практично всі випробувані вуглецеві субстрати (окрім технічного гліцерину для *R. erythropolis* Au-1) дозволяють отримати високі виходи біосурфактантів (1,4-2,6 г/дм³), а також екзополісахаридів (2,9-9,5 г/дм³). Водночас при використанні відходів олійної промисловості у складі біосурфактантів збільшувалася кількість фосфатидів і жирних кислот, підвищувався поверхневий натяг СКР у порівнянні із гексадеканом як джерелом вуглецю; отримано вищий вихід екзополісахаридів, ніж на сахарозі, проте в їх складі зростає вміст ліпідів (на 17,3%) і білків (на 2%) [18, 19]. Такі біотехнологічні продукти, отримані на відходах олійної промисловості є ефективними та перспективними для застосування у галузях промисловості, які не потребують високої чистоти препаратів, зокрема у рослинництві.

Як джерела азоту використовували NaNO₃, NH₄NO₃, CO(NH₂)₂, (NH₄)₂SO₄, пептон, дріжджовий екстракт. Доцільними джерелами азоту для синтезу біосурфактантів бактеріями роду *Rhodococcus* є дріжджовий екстракт, пептон, нітрат натрію і сечовина. Проте через високу вартість субстратів для біосинтезу трегалозоліпідних ПАР пропонується використовувати нітрат натрію або сечовину [16, 19]. Також вивчено синтез ПАР штамом *R. ruber* УКМ Ас-288 на поживних середовищах зі зниженим вмістом сечовини, джерело вуглецю – гексадекан (20 г/л). Визначено, що за концентрації сечовини 0,5 г/л вміст клітино-зв'язаних ПАР був максимальним і становив 3,87 г/л [16]. Таким чином, синтез ПАР інтенсифікувався при лімітуванні вмісту азоту. Наявні також дані, що у присутності фумарату (0,2%) та цитрату (0,1%) синтез біосурфактантів штамом *R. erythropolis* ЕК-1, вирощеним на етанолі, підвищувалися на 40–100 % [20].

Способи виділення трегалозоліпідних біосурфактантів. Важливим питанням є хімічна чистота біосурфактантів, оскільки вартість цільових продуктів можна суттєво знизити, якщо замість очищених трегалозоліпідів використовувати малоочищені біосурфактанти або

супернатант культуральної рідини, який є найбільш технологічно та економічно доступним. Як правило, процеси виділення та очистки цільових продуктів становлять до 50-80% від загальної собівартості виробництва [21]. Отже, залежно від сфери застосування вартість і форма цільових продуктів буде відрізнятися. Найбільш поширеним методом отримання клітинно-зв'язаних трегалозоліпідних ПАР є відділення біомаси з подальшою екстракцією біосурфактантів (позаклітинні трегалозоліпіди, як правило, залишаються поза увагою через невисокий їх вміст у культуральній рідині). Як правило, як екстрагент використовують суміш Фолча (хлороформ-метанол 2:1) [5, 22]. Також високу ефективність показали суміші хлороформ-ізопропанол 2:1 [16], хлороформ-метанол-1 М НСІ 4:3:2 [20]. Методом екстракції отримують «сирий» екстракт трегалозоліпідних ПАР. Для застосування в галузях з вимогами високої чистоти (медична, косметологія, фармація, тощо), отримані ТПАР необхідно очистити методом колонкової хроматографії [22].

У Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України проведено підбір оптимальних екстрагентів клітинно-зв'язаних та позаклітинних ПАР бактерій роду *Rhodococcus* методом лінійних багатопараметрових рівнянь. Екстракцію проводили із біомаси бактерій *R.ruber* УКМ Ас-288, а також із постферментаційної культуральної рідини штаму *R. erythropolis* Au-1, використовуючи розчинники різної природи. Визначено, що оптимальними екстрагентами для ПАР з біомаси штаму *R.ruber* УКМ Ас-288 є полярні розчинники з відносно високою молекулярною масою – вищі спирти, вищі кетони і, ймовірно, карбонові кислоти [23]. Водночас оптимальними екстрагентами ПАР із постферментаційної культуральної рідини штаму *R. erythropolis* Au-1 є розчинники, які проявляють високу поляризуючу здатність (діетиловий ефір, ізобутанол) [24].

Для отримання позаклітинних сурфактантів штаму *R. erythropolis* Au-1 розроблено нові способи їх виділення за допомогою сорбентів: натрій альгінату або багаточарових магніточутливих композитних адсорбентів (типу «ядро-оболонка») на основі оксидів перехідних металів (CuO, CoO, MnO). Обрані носії дозволяють ефективно сорбувати трегалозоліпідні ПАР. Сорбенти відділяють з супернатанту культуральної рідини центрифугуванням або за допомогою зовнішнього магнітного поля, біосурфактанти екстрагують з носіїв етанолом. Найбільш селективне виділення трегалозоліпідних ПАР досягнуто за сорбції композитом з CuO – отримано 0,88 г/л трегалозоліпідів [19, 25]. Запро-

понований спосіб привертає увагу до позаклітинних трегалозоліпідних ПАР бактерій роду *Rhodococcus* як цільових продуктів біотехнології, оскільки дозволяє підвищити їх вихід та знизити вартість процесу виділення.

Фізико-хімічні властивості. Встановлено, що трегалозоліпідні ПАР штаму *R. erythropolis* Au-1 є ефективними поверхнево-активними речовинами. Так, поверхневий натяг розчинів клітинно-зв'язаних ТПАР (0,5 г/л) становить 35 мН/м, позаклітинних – 36 мН/м; критична концентрація міцелоутворення – 0,317 г/л і 0,521 г/л відповідно. ТПАР є термічно стійкими до 130°C. ТПАР покращують змочування поверхонь різних матеріалів (кути змочування оргскла, фторопласту, сталі на 10-27% менші порівняно з водою). Визначено, що серед складників ТПАР, отриманих методом колонкової хроматографії, найбільш ефективними є фракції трегалозоліпідів. Поверхневий натяг їх розчинів (0,5 г/л³) становив 30,5-40,2 мН/м [17].

Біологічні властивості. Група вчених Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України працює над вивченням біологічних властивостей ПАР бактерій роду *Rhodococcus*. Результати проведених досліджень показали, що ці біосурфактанти є регуляторами проникності клітинних мембран мікроорганізмів і рослин [10, 14]; є низько токсичними речовинами у порівнянні з синтетичними ПАР і рамноліпідами – цитотоксична доза ТПАР *R. erythropolis* Au-1 становить 0,477-0,541 г/л [19]. Завдяки впливу трегалозоліпідних ПАР на проникність клітин мікроорганізмів і рослин біосурфактанти повинні підсилювати дію біологічно активних речовин. Ця властивість стала основою для створення ефективних композицій за участі біоПАР.

Встановлено, що трегалозоліпідні ПАР сприяють підвищенню антибактеріальної та фунгіцидної дії тіосульфатів: в композиції із 0,05 г/л ТПАР *R. erythropolis* Au-1 мінімальні інгібувальні і біоцидні концентрації тіосульфатів щодо тестових бактерій знижувались на 20-50%, діаметри зон інгібування росту тестових грибів зростали на 30-70% [10]. Такий підхід дозволяє значно зменшити активні дози біоцидів у композиційних препаратах з ТПАР.

Показано, що ТПАР підвищують антиоксидантну активність похідних 1,4-нафтохінону, при чому самі проявляють прооксидантну дію [26]. Як наслідок, запатентовано спосіб одержання композиційного

препарату на основі трегалозоліпідів, що виявляє антиоксидантну активність та включає взаємодію трегалозоліпідів штаму *R. erythropolis* Au-1 та похідного 1,4-нафтохінону [27].

Трегалозоліпідні ПАР підсилюють дію фітогормону ауксинової природи – індоліл-3-оцтової кислоти. У біотестах на відрізках колеоптилів пшениці (оцінка активності ауксинових фітогормонів) встановлено підсилення дії індоліл-3-оцтової кислоти (ІОК) за впливу ТПАР. Для композиції ІОК (10^{-4} М) з ТПАР (0,05 г/дм³) приріст відрізків колеоптилів був на 19 % більшим, ніж у варіанті без ТПАР, і наближувався до дії ІОК (10^{-3} М). На основі результатів експериментів запропоновано комплексний регулятор росту рослин на основі індоліл-3-оцтової кислоти з ТПАР, що дозволяє зменшити дозу фітогормону у 10 разів [10].

Біосурфактанти бактерій роду *Rhodococcus* для рослинництва.

Бактерії роду *Rhodococcus* є одними із видів мікроорганізмів, які асоційовані із рослинами [28, 29]. Вони здатні покращувати стійкість рослин до хворіб, пригнічуючи патогенні мікроорганізми, синтезувати фітогормони (стимулюють ріст рослин), біосурфактанти (покращують якість ґрунту – посилюють біодеградацію пестицидів, детоксикацію та видалення важких металів; підвищують доступність та поглинання поживних речовин рослинами), і як наслідок, сприяють росту рослин [30, 31].

У лабораторних та польових дослідниках Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України доведено ефективність практичного застосування біосурфактантів *R. erythropolis* Au-1 у рослинництві. Визначено, що ТПАР (0,05 г/л) стимулювали схожість та ріст бобових і злакових рослин при допосівному обробленні насіння: надземна маса сої і пшениці зростала у середньому на 25%, а коренева – на 33% щодо контролю [19, 32, 33]. В умовах виробничого дослідження підтверджено підвищення урожайності культур на 20% (табл. 17.1, рис. 17.2).

Таблиця 17.1. Вплив ТПАР на урожайність сої і пшениці

Рослина	Варіанти оброблення насіння	Маса 1000 насінин, г	Урожайність	
			т/га	%
Соя сорту Іванка	Контроль (Вода)	140,6±5,0	1,46±0,09	100,0
	ТПАР 0,05 г/л	156,1±5,8	1,73*±0,11	118,2
Пшениця сорту Золотоколоса	Контроль (Вода)	46,3±1,1	2,87±0,17	100,0
	ТПАР 0,05 г/л	50,6±1,3	3,48*±0,21	121,3

Примітки: ТПАР – трегалозоліпідні ПАР; * – результати достовірні за $p \leq 0,05$ [19].



а

б

Рис. 17.2. Апробація ефективності трегалозоліпідних ПАР при вирощуванні сої в умовах виробничого досліді на полях Інституту сільського господарства Карпатського регіону НААН України (2013-2014 рр): а – контрольний варіант; б – соя за передпосівного оброблення ТПАР (0,05 г/л) [19].

Важливим лімітуючим фактором для широкого застосування ТПАР як рістстимулюючого препарату є його вартість. Пошук економічно доступніших препаратів трегалозоліпідів виявив доцільність використання безклітинної культуральної рідини (супернатант культуральної рідини, СКР) у рослинництві. Відомо, що у СКР бактерій роду *Rhodococcus* присутні трегалозоліпідні ПАР у концентраціях вище 0,05 г/л (попередньо визначена як найбільш доцільна для допосівного оброблення насіння), а також інші метаболіти (екзополісахариди, фітогормони ауксинової природи, тощо), залишки компонентів поживного середовища [17, 19].

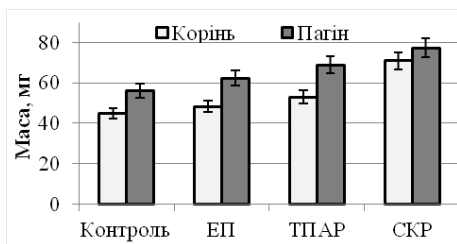


Рис. 17.3. Вплив метаболітів *R. erythropolis* Au-1 на ростові показники пшениці: контроль – вода; СКР – супернатант культуральної рідини (1:10, на сахарозі); ТПАР – трегалозоліпідні сурфактанти, 0,05 г/л; ЕП – екзополісахариди, 0,5 г/л. [19].

Проведені дослідження показали, що СКР є препаратом з найбільшою рістстимулювальною дією для пшениці: надземна й коренева маса рослин були відповідно на 15% і 26% більшими, ніж за впливу ТПАР, та на 28% і 50% – за дії екзополісахаридів (рис. 17.3).

Такі результати можна пояснити синергічною дією компонентів супернатанту культуральної рідини, зокрема, трегалозоліпідних ПАР, екзополісахаридів, ауксинових фітогормонів [10]. Тож СКР є доступним, ефективним, а отже, перспективним екологічним ріст регулювальним препаратом для рослинництва.

Антикорозійні властивості метаболітів бактерій *Rhodococcus*.

В останні роки увага численних дослідників у галузі захисту від корозії була зосереджена на створенні та дослідженні нових методів, які спрямовані на пом'якшення екологічних проблем, а також на збільшення залишкового терміну служби обладнання. За таких умов значні зусилля спрямовані на розробку «зелених» інгібіторів корозії. Перш за все, це потрібно для захисту від корозії водооборотних систем, зниження рівня агресивності пластових вод у свердловинах тощо [34].

«Зелені» інгібітори корозії розробляються в кількох напрямках, а саме: синергетичні композиції на основі екстрактів рослинної сировини [35], з використанням продуктів життєдіяльності мікробних організмів [36], і в результаті синтезу органічних аналогів природних матеріалів [37]. Кожен із напрямків має свої практичні переваги, проте для широкого впровадження потребує детальнішого вивчення. Так, досвід експлуатації інгібіторів з відходів переробки рослинної сировини свідчить про їхню високу ефективність у кислих середовищах, тоді як їх захисну здатність в нейтральних середовищах необхідно підвищувати за рахунок екологічно безпечних синергістів [37, 38]. Спосіб цілеспрямованого синтезу природних аналогів, наприклад, дубильних речовин, глікозидів тощо є менш рентабельним, проте дозволяє оперувати більш чистими речовинами, що полегшує визначення механізмів захисної дії інгібіторів такого типу [37].

Методом мікробного синтезу екологічно безпечних інгібіторів можна отримувати високоєфективні продукти, але в цьому випадку необхідно враховувати зниження їх антикорозійних властивостей внаслідок їх можливої передчасної деградації. Тому такі препарати вимагають додавання консервантів, які також мають бути екологічно безпечними. Багаторічний досвід співпраці Відділення ФХГК ІнФОВ

НАН України з Фізико-механічним інститутом ім. Г.В. Карпенка, НАН України, дав змогу дослідити перспективні групи біоінгібіторів, отриманих шляхом мікробного синтезу, а також розробити нові синергетичні композиції на їх основі [36, 39].

В рамках співпраці досліджувалися антикорозійні властивості метаболіти бактерій роду *Rhodococcus*. Здатність препаратів до інгібування корозії металів вивчали гравіметричним методом [37] та методом потенціодинамічної поляризації [40, 42].

Вперше встановлено, що метаболіти штаму *R. erythropolis* Au-1 володіють антикорозійними властивостями. Показано, вони інгібують корозію вуглецевої сталі та алюмінієвого сплаву в 0,1% розчині NaCl, синтетичному кислому дощі, пластовій воді, ступінь захисту – 45-97% [40, 41]. За результатами квантово-хімічних розрахунків механізмом інгібування корозії, ймовірно, є адсорбція молекул біосурфактантів на поверхні металу з утворенням бар'єрної плівки. Встановлено, що у корозійних середовищ трегалозоліпідні ПАР проявляють синергічну дію разом з іншими інгібіторами. Так, інгібуюча композиція «ксантанова камедь + ТПАР» була ефективнішою, ніж кожний з інгібіторів окремо, що підтверджено даними оптичної мікроскопії [39]. Розроблено і запатентовано синергічні антикорозійні композиції на основі метаболітів штаму *R. erythropolis* Au-1 з синтетичним інгібітором цинк фосфатом [42]. Встановлено, що розроблені композиції є ефективними і безпечними для довкілля інгібіторами корозії, вони забезпечують високий ступінь захисту вуглецевої сталі за різних температур у пластовій воді – 88-95%.

Проведені експерименти показали, що найефективнішим інгібітором корозії є супернатант культуральної рідини, до складу якого входять трегалозоліпідні ПАР, екзополісахариди, сліди компонентів поживного середовища. Показано, що ступінь захисту Z сталевих пластинок від корозії розчинами екзополісахаридів, трегалозоліпідних ПАР знаходився в межах 75-90%. тоді як супернатанту культуральної рідини – 93-97%. Досліджено також вплив вихідного поживного середовища для культивування мікроорганізмів (містить фосфати, які як відомо, є інгібіторами корозії) на корозію сталевих пластинок – $Z=78\%$ [19]. Ймовірно, такий ефект захисту досягається синергетичним впливом усіх компонентів.

Таким чином, метаболіти бактерій роду *Rhodococcus* мають значні перспективи як екологічно безпечні інгібітори корозії. Важливою перевагою є можливість застосування економічно доступного супернатанту культуральної рідини, який забезпечує високий ступінь захисту матеріалів і водночас, є безпечним для довкілля.

Бактерії роду *Rhodococcus* у біоремедіації. Біоремедіація за допомогою бактерій роду *Rhodococcus* є перспективною технологією. Встановлено, що ці бактерії здатні покращити якість води, повітря та ґрунту [43]. Насамперед завдяки особливостям будови клітинної стінки (присутність міколевої кислоти сприяє високій стійкості до екотоксикантів) та наявності відповідних ферментних систем (забезпечують високу ефективність дезактивації полютантів різної природи) бактерії роду *Rhodococcus* мають значний біоремедіаційний потенціал [44]. Вони здатні до деструкції органічних і неорганічних сполук, таких як поліароматичні вуглеводні [45], фенольні сполуки [46], фунгіциди [47], фталати [48], стероїди [49], барвники [50], важкі метали [51]. Крім того, *Rhodococcus* були іммобілізовані в різних матеріалах для виконання біосорбції забруднень із рідкої та газової фаз [52-54]. Важливо, що рід *Rhodococcus* містить невелику кількість умовно-патогенних видів і патогенів, що є перевагою з точки зору безпеки [43].

Натепер у технологіях ремедіації широке застосування знаходять біосурфактанти, зокрема трегалязополіпідні ПАР [55]. Спосіб дії біоПАР в очистці як від органічних полютантів, так і від важких металів схожий: збільшити розчинність забруднюючих речовин, для полегшення їх видалення шляхом біодеградації або промивання. Завдяки своїм емульгувальним властивостям біоПАР утворюють міцели з забруднюючими речовинами, збільшують їх розчинність і рухливість, таким чином підвищуючи біодоступність вуглеводнів для мікроорганізмів та прискорюючи біодеградацію забруднень [56]. Щодо мікроорганізмів (особливо бактерій), біосурфактанти також підвищують індекс піноцитозу вуглеводнів [57]. Видалення важких металів за допомогою біоПАР ґрунтується на основі механізмів сорбції, десорбції та комплексоутворення [58].

Отже, на бактерій роду *Rhodococcus*, а також їхні поверхнево-активні метаболіти потрібно звернути увагу при розробці шляхів ремедіації навколишнього середовища, яке зазнає масштабної шкоди під час війни в Україні. У Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України роз-

горнуто дослідження, які спрямовані на найбільш доцільне використання потенціалу бактерій роду *Rhodococcus* для відновлення довкілля.

Висновки

Біосурфактанти бактерій роду *Rhodococcus* – як правило, гліколіпіди, а саме трегалозоліпіди. Разом з тим, описано також синтез сукциноіл трисахаридних ліпідів, каротиноїдних глікозидів, ліпopeптидів та полімерних гліколіпідів. Переважна більшість штамів синтезує клітинно-зв'язані біосурфактанти, водночас, наявно достатньо даних про синтез цих сполук у культуральну рідину. У Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України досліджено синтез трегалозоліпідних ПАР різними штамми бактерій роду *Rhodococcus*, встановлено фізико-хімічні та біологічні властивості цих сполук. Вивчено доцільні шляхи виділення біосурфактантів та запропоновано різні форми препаратів ТПАР для застосування у промисловості чи сільському господарстві – показано їх перспективність як рістстимулюючих засобів для рослинництва та інгібіторів корозії металів. Важливою сферою використання бактерій роду *Rhodococcus* та їхніх метаболітів є біоремедіація навколишнього середовища. Враховуючи масштабний негативний вплив бойових дій на довкілля в останні роки, цей напрямок визначено одним із пріоритетних для вивчення у Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України у найближчий період.

1. Bell K. S., Philip J. C., Aw D.W.J., Christofi N. The Genus *Rhodococcus*. *J. Appl. Microbiol.* 1998. V. 85. P. 195-210.

2. Carvalho C. C., Fonseca M. M. The remarkable *Rhodococcus erythropolis*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2005. V. 67 (6). P. 715-26.

3. Singh A., Van Hamme J. D., Ward O. P. Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Applications aspects. *Biotechnology Advances*. 2007. V. 25. P. 99-121.

4. Stancu M. M. Response of *Rhodococcus erythropolis* strain IBB_{P01} to toxic organic solvents. *Braz J Microbiol.* 2015. V. 46 (4). P. 1009-1018.

5. Rapp P., Bock H., Wray V., Wagner F. Formation, isolation and characterisation of trehalose dimycolates from *Rhodococcus erythropolis* grown on n-alkanes. *Journal of General Microbiology*. 1979. V. 115 (12). P. 491-503.

6. Kretschmer A., Bock H., Wagner F. Chemical and physical characterization of interfacial-active lipids from *Rhodococcus erythropolis* grown on n-alkanes. *Applied and Environmental Microbiology*. 1982. V. 4. P. 864–870.

7. Tokumoto Y., Nomura N., Uchiyama H., Imura T., Morita T., Fukuoka T., Kitamoto D. Structural characterization and surface-active properties of a succinoyl trehalose lipid produced by *Rhodococcus* sp. SD-74. *J Oleo Sci.* 2009. V. 58 (2). P. 97-102.
8. Kügler J. H., Le Roes-Hill M., Syltatk, C., Hausmann R. Surfactants tailored by the class Actinobacteria. *Frontiers in microbiology*. 2015. 6.P.212.
9. Patel P., Patel R., Mukherjee A., Munshi N.S. Microbial Biosurfactants for Green Agricultural Technology. In: Singh N., Chattopadhyay A., Lichtfouse E. (eds). *Sustainable Agriculture Reviews*. 2023. V. 60. Springer, Cham.
10. Корецька Н.І., Карпенко О.В., Баранов В.І., Лубенець В.І., Ногіна Т.М. Біологічні властивості поверхнево-активних метаболітів *Rhodococcus erythropolis* Au-1 та їх перспективи для рослинництва. *Innov Biosyst Bioeng*. 2019. Т. 3 (2). С. 144–148.
11. Franzetti A., Gandolfi I., Bestetti G., Smyth T., Banat I. Production and application of trehalose lipid biosurfactants. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2010. V. 112 (6). P. 617 – 627.
12. Drakontis C. E., Amin S. Biosurfactants: Formulations, properties, and applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2020. V. 48. P. 77-90.
13. Sudo T., Zhao X., Wakamatsu Y., Shibahara M., Nomura N., Nakahara T., et al. Induction of the differentiation of human HL-60 promyelocytic leukemia cell line by succinoyl trehalose lipids. *Cytotechnology*. 2000. V. 33. Т. 259–264.
14. Koretska N., Karpenko I., Karpenko O., Midyana H., Baranov V. Trehalose lipid and rhamnolipid surfactants as plant growth regulators. *J Microbiol Biotech Food Sci*. 2020/21. V.10 (3). P. 405-408.
15. Пристай М.В., Карпенко О.В., Петріна Р.О., Ногіна Т.М. Пошук нових ефективних продуцентів біосурфактантів і каротиноїдів серед представників родів *Rhodococcus* і *Gordonia*. Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». 2007. Т. 590. Р. 138-142.
16. Пристай М. В. Біотехнологія поверхнево-активних речовин бактерій родів *Gordonia* і *Rhodococcus*. Дисертація канд. техн. наук, НТУ України “КПІ ім. Ігоря Сікорського”. Львів. 2012. 150 с.
17. Semeniuk I., Koretska N., Kochubei V., Lysyak V., Pokynbroda T., Karpenko E., Midyana H. Biosynthesis and characteristics of metabolites of *Rhodococcus erythropolis* AU-1 strain. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*. 2022. V. 11(4). e4714.
18. Koretska N.I., Prystay M.V., Karpenko E.V. Rape phosphatide concentrate in the technologies of surfactants production by the *Actinobacteria*. *Ukrainian food journal*. 2014. V. 3(3). P. 429-436.
19. Корецька Н.І. Біотехнологія поверхнево-активних продуктів штаму *Rhodococcus erythropolis* AU-1, властивості та застосування: автореферат дис.

канд. техн. наук.: 03.00.20 – біотехнологія. НУ КІП ім. Ігоря Сікорського. Київ. 2020. 160 с.

20. Pirog T.P., Korzh Y.V., Shevchuk T.A. et al. Peculiarities of C₂ metabolism and intensification of the synthesis of surface-active substances in *Rhodococcus erythropolis* EK-1 grown in ethanol. *Microbiology*. 2008. V. 77. P. 665–673.

21. Okoliegbe I. N., Agarry O. O. Application of microbial surfactant. *Scholarly Journal of Biotechnology*. 2012. V. 1. P. 15–23.

22. Smyth T. J. P., Perfumo A., Marchant R., Banat I. M. Isolation and analysis of low molecular weight microbial glycolipids. In *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Timmis K. N., eds. Springer: Berlin Heidelberg, 2010. P. 3705–3723.

23. Карпенко Е.В., Пристай М.В., Макитра Р.Г., Пальчикова Е.Я. Оптимизация процесса экстракции биосурфактантов, синтезированных бактериями рода *Rhodococcus*. *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія*. 2011. Т. 17(187). С.124 – 128.

24. Корецька Н.І., Мідяна Г.Г., Карпенко О.В. Оптимізація екстракції трегалозоліпідних поверхнево-активних речовин штаму *Rhodococcus erythropolis* Au-1. *Innov Biosyst Bioeng*. 2018. Т. 2(4). С. 246–251.

25. Makido O.Yu., Khovanets' G.I., Shcheglova N.S., Koretska N.I. Magnetically sensitive multilayer nanostructured composites as adsorbents for isolation extracellular trehalose lipid surfactants. *Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» and Workshop «Nanostructures and Nanomaterials in Medicine: Challenges, Tasks and Perspectives»*. Kyiv, 26-27 May 2021. 99 p.

26. Polish N., Yaremkeyych O., Marintsova N., Zhurakhivska, L., Koretska N., Pokynbroda T., Liubas N., Lubenets V., Karpenko E. In vitro antioxidant activity of compositions based on biosurfactants and amino-containing heterocyclic derivatives of 1,4-naphthoquinone. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*. 2023. e9771.

27. Патент України на корисну модель. № 155370 від 21.02.2024. Спосіб одержання композиційного препарату на основі трегалозоліпідів, що виявляє антиоксидантну активність. Поліш Н. В., Марінцова Н. Г., Журахівська Л. Р., Ярмкевич О. С., Корецька Н. І., Карпенко О. В., Лубенець В. І.

28. Francis I.M., Vereecke D. Plant-Associated *Rhodococcus* Species, for Better and for Worse. In: Alvarez H. (eds) *Biology of Rhodococcus*. Microbiology Monographs, 2019. V. 16. Springer. Cham.

29. Oubohssaine M., Sbabou L. Aurag J. Potential of the plant growth-promoting rhizobacterium *Rhodococcus qingshengii* LMR356 in mitigating lead stress impact on *Sulla spinosissima* L.. *Environ Sci Pollut Res*. 2024. V. 31. P. 46002–46022.

30. Sachdev D. P., Cameotra S. S. Biosurfactants in agriculture. *Int J Appl Microbiol Biotechnol.* 2013. V. 97. P. 1005–1016.
31. Singh R., Glick B. R., Rathore D. Biosurfactants as a biological tool to increase micronutrient availability in soil: A review. *Pedosphere.* 2018. V. 28 (2). P. 170–189.
32. Корецька Н.І., Баранов В.І., Пристай М.В., Карпенко О.В. Вплив метаболітів бактерій роду *Rhodococcus* на ростові показники проростків пшениці. *Вісник НУ «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування.* 2013. Т. 761. С.128–132.
33. Корецька Н.І., Пристай М.В., Карпенко О.В. Біосинтез та властивості поверхнево-активних речовин штаму *Rhodococcus erythropolis* Au-1. *Вісник НУ «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування.* 2014. Т. 787. С. 258–263.
34. Klymchyn O. M. Problems of application and protection of regional water resources. *Statyst. Ukr.* 2001. Т. 1 (12). С. 43–47.
35. Amitha Rani B. E., Basu B. B. J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview. *Int. J. Corros.* 2012. ID380217. P. 1–15.
36. Карпенко О, Покин'брод Т., Семенюк І, Корецька Н., Мідяна Г., Лисяк В. Поверхнево-активні продукти біотехнології для захисту металів від біокорозії і корозії. *Надійність і довговічність матеріалів, конструкцій, обладнання та споруд: Збірник наукових статей за результатами, отриманими в 2016–2020 рр. Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України.* Київ. 2020. С. 249–254.
37. Slobodyan Z., Khaburs'kyi Ya., Horak Yu. Oak bark extracts as 'green' corrosion inhibitors for medium-carbon steels in neutral and acid media. *Visn. TNTU.* 2012. V. 4 (68). P. 73–80.
38. Raja P. B., Seturaman M. G. Natural products as corrosion inhibitors for metals in corrosive media. *Mater. Lett.* 2008. V. 62, 113–116.
39. Pokhmurs'kyi V. I., Zin' I. M., Tymus' M. B., Kornii S. A., Karpenko O. V., Khlopyk O. P., Korets'ka N. I. Inhibition of the corrosion of carbon steel by xanthan biopolymer. *Materials Science.* 2020. V. 55 (4).
40. Slobodyan Z.V., Mahlatyuk L.A., Kupovych R.B., Koretska N.I., Zin' Y.I. Influence of the Supernatant of Trehalose-Lipid Culture Liquid on the Corrosion of 20 Steel and Aluminum in Chloride Solutions. *Materials Science.* 2020. V.55(5). P. 640–647.
41. Zin I. M., Karpenko O. V., Pokyn'broda T. Ya., Korets'ka N. I., Tymus' M. B., Kwiatkowski L., Kornii S. A. Inhibition of the corrosion of carbon steels by trehalose lipid surfactants. *Materials Science.* 2019. V. 54 (4). P. 477–484.
42. Патент України на корисну модель № 136578 від 27.08.2019. Інгібіторна композиція. Зін' І.М., Похмурський В.І., Карпенко О.В., Слободян

З.В., Тимусь М.Б., Корній С.А., Хлопик О.П., Корецька Н.І., Покинйброда Т.Я., Ногіна Т.М., Хоменко Л.А.

43. Nazari M. T., Simon V., Machado B. S., Crestani L., Marchezi G., Concolato G., Piccin J. S. *Rhodococcus*: A promising genus of actinomycetes for the bioremediation of organic and inorganic contaminants. *Journal of Environmental Management*. 2022. V. 323. 116220.

44. Alvarez A., Saez J. M., Costa J. S. D., Colin V. L., Fuentes M. S., Cuozzo S. A., Amoroso M. J. Actinobacteria: current research and perspectives for bioremediation of pesticides and heavy metals. *Chemosphere*. 2017. V. 166. P. 41-62.

45. Subashchandrabose S. R., Venkateswarlu K., Naidu R., Megharaj M. Biodegradation of high-molecular weight PAHs by *Rhodococcus wratislaviensis* strain 9: Overexpression of amidohydrolase induced by pyrene and BaP. *Science of the Total Environment*. 2019. V. 651. P. 813-821.

46. Barik M., Das C. P., Verma A. K., Sahoo S., Sahoo N. K. Metabolic profiling of phenol biodegradation by an indigenous *Rhodococcus pyridinivorans* strain PDB9T N-1 isolated from paper pulp wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2021. V. 158, 105168.

47. Bai N., Wang S., Abuduaini R., Zhang M., Zhu X., Zhao Y. Rhamnolipid-aided biodegradation of carbendazim by *Rhodococcus* sp. D-1: Characteristics, products, and phytotoxicity. *Science of the Total Environment*. 2017. V. 590. P. 343-351.

48. Zhao H. M., Hu R. W., Chen X. X., Chen X. B., Lü H., Li Y. W., Wong M. H. Biodegradation pathway of di-(2-ethylhexyl) phthalate by a novel *Rhodococcus pyridinivorans* XB and its bioaugmentation for remediation of DEHP contaminated soil. *Science of The Total Environment*. 2018. V. 640, P. 1121-1131.

49. Ye X., Peng T., Feng J., Yang Q., Pratush A., Xiong G., Hu Z. A novel dehydrogenase 17 β -HSDx from *Rhodococcus* sp. P14 with potential application in bioremediation of steroids contaminated environment. *Journal of Hazardous Materials*. 2019. V. 362. P. 170-177.

50. Maniyam M. N., Ibrahim A. L., Cass A. E. Decolourization and biodegradation of azo dye methyl red by *Rhodococcus* strain UCC 0016. *Environmental technology*. 2020. V. 41(1). P. 71-85.

51. Goswami L., Arul Manikandan N., Pakshirajan K., Pugazhenth G. Simultaneous heavy metal removal and anthracene biodegradation by the oleaginous bacteria *Rhodococcus opacus*. *3 Biotech*. 2017. V. 7. P. 1-9.

52. Dobslaw D., Engesser K. H. Biodegradation of gaseous emissions of 2-chlorotoluene by strains of *Rhodococcus* sp. in polyurethane foam packed biotrickling filters. *Science of the Total Environment*. 2018. V. 639. P. 1491-1500.

53. Carvajal P., Dinamarca M. A., Baeza P., Camú E., Ojeda J. Removal of sulfur-containing organic molecules adsorbed on inorganic supports by *Rhodococcus rhodochrous* spp. *Biotechnology letters*. 2017. V. 39. P. 241-245.

54. Nie H., Nie M., Diwu Z., Wang L., Yan H., Bai X. Immobilization of *Rhodococcus qingshengii* strain FF on the surface of polyethylene and its adsorption and biodegradation of mimic produced water. *Journal of Hazardous Materials*. 2021. V. 403. 124075.

55. Szulczyńska J. The influence of surface active compounds synthesized by microorganisms on the environment – an overview. *World Scientific News*. 2017. V. 70 (2). P. 550-557.

56. Mahjoubi M., Cappello S., Souissi Y., Jaouani A., Cherif A. Microbial Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Marine Environments. In *Recent Insights in Petroleum Science and Engineering* IntechOpen: London. 2018.

57. Patel S., Homaei A., Patil S., Daverey A. Microbial biosurfactants for oil spill remediation: pitfalls and potentials. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2019. V. 103 (1). P. 27-37.

58. Mulligan C. N., Yong R. N., Gibbs B. F., James S., Bennett H. P. Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin. *Environ Sci Technol*. 1999. V. 33 (21). P. 3812-3820.

Розділ 18

МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ СУМІШЕЙ ДОДЕЦИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ ТА БЕНЗЕТОНІЙ ХЛОРИДУ

Наталія БРОДИК¹, Анастасія САЧКО¹, Віктор ЗАКОРДОНСЬКИЙ²

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, м. Чернівці, 58002, Україна
e-mail: an.sachko@chnu.edu.ua

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005, Україна

Вивчено вплив міжмолекулярної взаємодії на фізико-хімічну поведінку змішаних розчинів протилежно заряджених йонних ПАР – аніонного додецилбензолсульфонату натрію (ДБСН) та катіонного бензетоній хлориду (БТХ). Показано, що міжмолекулярна взаємодія в змішаних розчинах протилежно заряджених йонних супроводжується утворенням нерозчинних у воді асоціатів та мікрофазовим розділенням системи. Досліджені системи характеризуються нелінійним характером концентраційної залежності поверхневих та об'ємних властивостей. Запропоновано схему, яка описує процес взаємодії в системах БТХ–ДБСН. Зроблено припущення про формування в системах БТХ–ДБСН бішарових везикулярних структур, ядро яких заповнене водою. Стабілізація таких везикул відбувається за рахунок гідрофобних взаємодій між вуглеводневими "хвостами" ПАР.

Вступ

Суміші катіонних та аніонних поверхнево-активних речовин (ПАР) привернули увагу дослідників у другій половині XX століття, коли було виявлено, що їхня взаємодія може суттєво змінювати властивості розчинів. Перші дослідження зосереджувалися на вивченні фазової поведінки та утворенні нерозчинних комплексів, оскільки змішу-

вання таких ПАР часто призводить до появи опалесценції або утворенні осаду. Згодом було встановлено, що за певних умов можливо отримати стабільні мікро- та наносистеми з покращеними властивостями змочування, піноутворення та емульгування. На сучасному етапі дослідження спрямовані на розробку багатокомпонентних систем для мийних засобів, косметичних та фармацевтичних препаратів, де контрольовані взаємодії між катіонними та аніонними ПАР використовуються для регулювання реологічних і поверхневих властивостей [1-4].

Взаємодії між катіонними та аніонними ПАР реалізуються поєднанням специфічної сильної електростатичної взаємодії між протилежно зарядженими йонами та неспецифічної гідрофобної взаємодії їх неполярних вуглеводневих ланцюгів [5]. Утворення міжмолекулярних асоціатів супроводжується не лише появою опалесценції та помутніння, а й зміною всього комплексу поверхневих та об'ємних властивостей таких систем [3]. Розмір та структура таких утворень залежать від молярного співвідношення компонентів [4], загальної концентрації та природи ПАР, а також від температури [6] та інших факторів. Багато робіт присвячено розгляду впливу різних факторів на критичну концентрацію міцелоутворення ПАР [3, 6] та дослідженню закономірностей їх адсорбції з сумішей на міжфазних поверхнях різної природи [4, 7]. Загалом, особливістю поведінки сумішей ПАР є поява вираженого синергетичного ефекту, що проявляється у посиленні взаємного впливу компонентів на фазову структуру, поверхневі та об'ємні властивості бінарних сумішей [1, 5].

З огляду на це було проведено дослідження фазової поведінки та фізико-хімічних властивостей водних сумішей модельних протилежно заряджених поверхнево-активних речовин аніонного додецилбензолсульфонат натрію (ДБСН) та катіоногенного бензетонію хлориду (БТХ).

Матеріали та методи

Поверхнево активні речовини додецилбензолсульфонат натрію ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$, 98%, Merc) та бензетонію хлорид ($C_{27}H_{42}ClNO_2$, 97 %, Aldrich) використовували без попередньої обробки. В якості спектральної мітки використовували спиртовий розчин пірену ($C_{16}H_{10}$, 99 %, Aldrich). Всі розчини виготовляли на бідистильованій воді. З метою стабілізації властивостей розчини після приготування витримувались за кімнатної температури впродовж 24 год.

Поверхневий натяг вимірювали за класичним методом Ребіндера в термостатованій чарунці при 25 °С. Спектральні дослідження проводили на спектрофотометрі UV 1200.

Результати та обговорення

Сильна взаємодія між молекулами протилежно заряджених ПАР (причому не лише електростатична, а в комбінації з ван-дер-ваальсовими та гідрофобними взаємодіями) робить змішані розчини нестабільними, що сильно перешкоджає застосуванню таких систем [8]. Таким чином характерною ознакою протікання асоціативних процесів в розчинах ПАР є поява опалесценції, помутніння, а інколи і фазове розділення сумішей [9, 10]. Причиною цього є утворення в результаті міжмолекулярної взаємодії міжмолекулярних асоціатів (агрегатів, комплексів) гідрофобної природи, які характеризуються зниженою розчинністю у воді. Структура таких асоціатів залежить від природи ПАР та їхнього концентраційного співвідношення в розчині. В деяких випадках ці асоціати відповідають стехіометричному співвідношенню вихідних компонентів, хоча переважно міжмолекулярні ПАР-ПАР асоціати є нестехіометричними утвореннями [11, 12].

Фазове розділення системи найчастіше простежується для сумішей іонних ПАР з протилежно зарядженими іонами, оскільки в цьому випадку рушійною силою міжмолекулярної взаємодії є сильна електростатична взаємодія протилежно заряджених іонів.

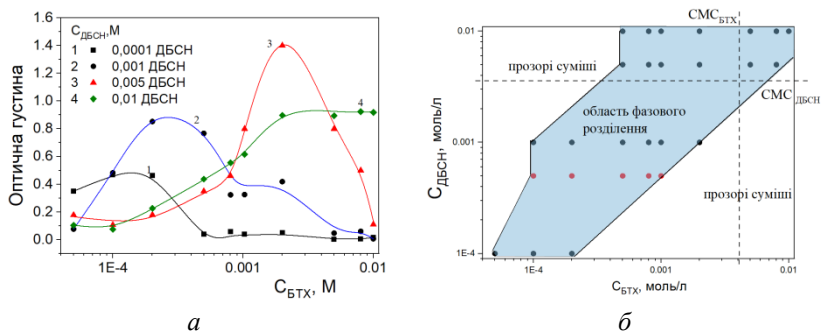


Рис. 18.1. а - залежність оптичної густини систем БТХ–ДБСН від концентрації БТХ при $C_{\text{ДБСН}}$ (моль/л): 1 – 0,0001; 2 – 0,001; 3 – 0,005; 4 – 0,01. б - діаграма мікрофазового розділення псевдотернарної системи ДБСН–БТХ–вода.

Залежність оптичної густини сумішей БТХ–ДБСН від концентрації компонентів має складний характер (рис. 18.1 а). При $C_{\text{БТХ}}=0,0001\text{--}0,001\text{ М}$ – це криві з максимумом, який попадає в область доміцелярних концентрацій обидвох ПАР. Положення максимуму світлопоглинання зміщується в бік вищих концентрацій БТХ при збільшенні $C_{\text{ДБСН}}$ в суміші. Мультипіковий характер концентраційної залежності оптичної густини від складу змішаних розчинів може свідчити про кооперативний характер міжмолекулярної взаємодії компонентів системи і вказує на залежність фазової структури системи від її складу (рис. 18.1 б). Мікрофазове розділення в системі починається при концентраціях, що є меншими за ККМ досліджуваних ПАР. Аналогічні ефекти спостерігались іншими авторами, причому було показано, що ККМ катіонної суміші часом є меншою за значення ККМ її поверхнево-активних компонентів [3, 9]. При переході в область концентрованих розчинів, системи знов стають оптично прозорими [5].

Показані зміни оптичних властивостей систем мають вплинути на їх поверхневі властивості. Ізотерми поверхневого натягу катіоногенного БТХ та аніоногенного ДБСН мають форму, характерну для класичних ПАР (рис. 18.2): з яскраво вираженою залежністю поверхневого натягу від концентрації та виходом в область “плато” при $C_{\text{БТХ}}=0,01\text{ М}$ зі значенням поверхневого натягу $\sigma=37,5\text{ мДж/м}^2$ та при $C_{\text{ДБСН}}=2\times 10^{-3}\text{ М}$ зі значенням поверхневого натягу $\sigma=35,7\text{ мДж/м}^2$, відповідно.

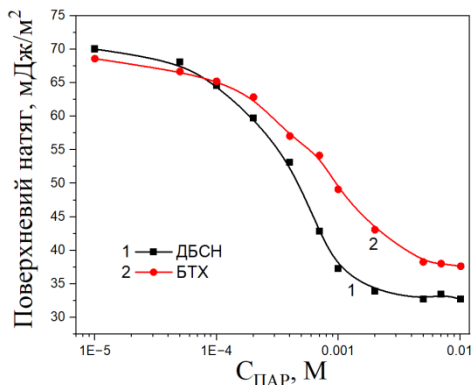


Рис. 18.2. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів ДБСН (1), БТХ (2).

Розраховані на основі ізотерм значення ККМ становлять $1,32 \cdot 10^{-3}\text{ М}$ для бензетоній хлориду та $C_{\text{ККМ}}=3,4 \times 10^{-3}\text{ М}$ для додецилбензолсульфо-

нату. Те, що ізоТЕРМИ поверхневого натягу зміщенні відносно концентраційної осі та характеризуються різним нахилом перехідної ділянки, свідчить про різну поверхневу активність досліджених ПАР. Кількісною мірою поверхневої активності розчину ПАР є поверхнева концентрація (поверхневий надлишок) Γ^σ речовини на межі розчин – повітря.

Зазвичай, для розрахунку Γ^σ використовують фундаментальне рівняння адсорбції Гіббса, яке в випадку розбавлених розчинів йонних ПАР ($< 10^{-2}$ моль/дм³) матиме вигляд [13]:

$$\Gamma^\sigma = -\frac{C}{2RT} \frac{d\sigma}{dC} = -\frac{1}{2RT} \frac{d\sigma}{d \ln C} = -\frac{1}{4.606RT} \frac{d\sigma}{d \log C} \quad (18.1)$$

Значення похідної $\frac{d\sigma}{d \log C}$ можна визначити графічно як тангенс кута нахилу ізоТЕРМИ поверхневого натягу в напівлогарифмічних координатах $\sigma - \log C$. Результати розрахунку поверхневого надлишку Γ^σ досліджених ПАР на межі розчин–повітря подано в табл. 18.1. Розрахунок проведено для перехідної ділянки ізоТЕРМИ поверхневого натягу, для якої $\frac{d\sigma}{d \log C} = \max$. Відповідно, значення Γ^σ у цьому

випадку є максимальним $\Gamma^\sigma = \Gamma_{\max}^\sigma$. Величина $\Gamma_{\max}^\sigma$ зазвичай є мірою адсорбційної ефективності речовини на межі розчин–повітря і характеризує максимальну величину адсорбції, яка відповідає формуванню рівноважного поверхневого шару зі щільно упакованих молекул адсорбованої речовини. В табл. 18.1 наведено також мінімальні значення площі S_0 (нм²), яку займає молекула ПАР на межі розчин–повітря. Значення S_0 (нм²) обчислюємо за рівнянням:

$$S_0 = \frac{10^{18}}{\Gamma_{\max}^\sigma N_A}, \quad (18.2)$$

Таблиця 18.1. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ), поверхневий надлишок ($\Gamma_{\max}^\sigma$), мінімальна площа S_0 досліджених ПАР

ПАР	ККМ*10 ³ , моль/дм ³	$\Gamma_{\max}^\sigma$ *10 ⁶ , моль/м ²	S_0 , нм ²
ДБСН	1,32	2.875	0.577
БТХ	3,40	1.775	0.935

Ізотерми поверхневого натягу сумішей БТХ–ДБСН – криві з чітко окресленим максимумом. Якщо для кривих 1,2 (рис. 18.3) характерним є різке зменшення поверхневого натягу при збільшенні концентрації БТХ в області розведених розчинів, то криві 3,4 (рис. 18.3) мають форму не характерну для класичних ПАР, з максимумом, що зміщується в бік вищих концентрацій БТХ при збільшенні вмісту ДБСН. Ці результати можна пояснити з позицій хімічного моделювання розподілу протилежно заряджених ПАР на міжфазній границі [4]: суміш ПАР формує густіший молекулярний шар, ніж окремі сурфактанти, причому в кінцевому підсумку розподіл ПАР в міжфазному просторі має наближатись до еквімолярного.

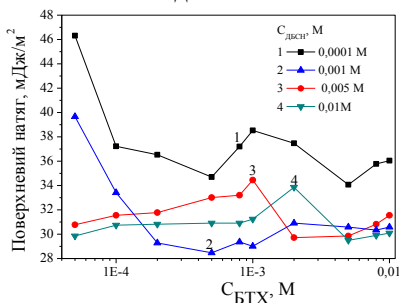


Рис. 18.3. Залежності поверхневого натягу систем БТХ–ДБСН від концентрації БТХ при $C_{\text{ДБСН}}$ (моль/л): 1 – 0,0001; 2 – 0,001; 3 – 0,005; 4 – 0,01.

Зі сказаного вище очевидно, що ККМ суміші може відрізнятись від ККМ окремих компонентів. На основі псевдофазної моделі для розрахунку ККМ неідеальної бінарної суміші ПАР Джоном Клінтом було запропоноване наступне співвідношення [14]:

$$\frac{1}{\text{ККМ}} = \frac{y_1}{\text{ККМ}_1} + \frac{y_2}{\text{ККМ}_2}, \text{ де } y_i = \frac{C_i}{C_1 + C_2} \quad (18.3)$$

де y_i – відносна мольна частка ПАР в суміші; C_i – молярна концентрації i -ї ПАР в розчині. Для спрощення прийнято, що коефіцієнт активності ПАР в міцелі дорівнює одиниці.

Використавши для розрахунків таке рівняння одержано, що при еквімолярних співвідношеннях БТХ та ДБСН в сумішах $\text{ККМ}_{\text{суміші}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Схожий результат було отримано [6]: для системи доцещилсульфат натрію та цетилтриметиламоній бромід ККМ суміші лежить між величинами ККМ індивідуальний ПАР.

Проте псевдофазна модель розрахунку ККМ має багато обмежень, одним з яких є нехтування внеску електростатичного фактору та зміни енергії Гіббса при перенесенні іона ПАР з об'єму розчину на заряджену поверхню міцели та інші. Частіше для розрахунку ККМ сумішей ПАР використовують теорію регулярних розчинів [15,16].

В сумішах БТХ–ДБСН спостерігається чітко виражений синергізм поверхневого натягу сумішей. Так, в інтервалі концентрацій (0,0001–0,01) М БТХ та (0,001–0,01) М ДБСН значення поверхневого натягу сумішей ПАР коливаються в межах (28–34) мДж/м²; в той час, як мінімальні значення поверхневого натягу індивідуальних компонентів становлять: $\sigma=37,5$ мДж/м² при $C_{БТХ} \geq 0,01$ М та $\sigma=35,78$ мДж/м² при $C_{ДБСН}=2 \times 10^{-3}$ М

Відомо, що спектри поглинання в ультрафіолетовій області (УФ-спектри) надають цінну інформацію про процеси взаємодії в системах на основі ПАР різної природи. Нами було проведено УФ-спектрометричне дослідження сольобілізації пірену в системах БТХ–ДБСН та в розчинах окремих компонентів. Пірен дає чіткий, добре розділений спектр в ультрафіолеті і чутливий до полярності мікосередовища, тому його часто використовують для дослідження фазової поведінки та структури розчинів ПАР. Системи ПАР–пірен ($C_{\text{пірен}}=1,25 \cdot 10^{-3}$ М) для проведення УФ-досліджень виготовляли шляхом додавання аліквоти концентрованого етанольного розчину пірену в розчин ПАР відповідної концентрації.

Розчини катіоногенного бензетоній хлориду поглинають в ультрафіолеті в області довжин хвиль 250–300 нм, що зумовлено наявністю в молекулі бензольного кільця та четвертинного атома азоту. Найбільш чітко вираженими є піки, які відповідають довжинам хвиль 265, 269, 275 та 282 нм. Розчини аніоногенного ДБСН, в свою чергу, поглинають в області довжин хвиль 200–275 нм, що характерне для бензольного кільця, зв'язаного з угрупованням SO_3^- . В області довжин хвиль, де спостерігається поглинання пірену, розчини обидвох ПАР можна вважати оптично прозорими.

На УФ спектрах сумішей ДБСН–пірен в області 300–350 нм ідентифікується тріада піків, характерних для пірену: 308, 322 та 338 нм (рис. 18.4 а, вставка). Інтенсивність цих піків різко зростає в області міцелярних розчинів ДБСН ($C_{\text{ДБСН}} = 0,005$ моль/дм³), що свідчить про покращення розчинності неполярного пірену в системі, спричинене

солюбілізацією в гідрофобних ядрах міцел, і, відповідно, збільшенням його ефективної концентрації в системі.

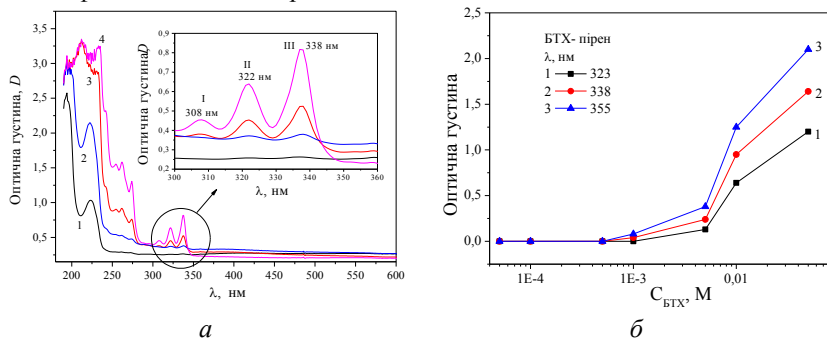


Рис. 18.4. а – УФ спектри сумішей ДБСН-пірен при концентраціях ДБСН: 1 – 0,0001 М; 2 – 0,001 М; 3 – 0,005 М та 4 – 0,01 М; б – УФ спектри сумішей ДБСН-пірен від концентрації БТХ при довжинах хвилі, що відповідають максимумам поглинання пірену.

Аналогічні результати отримані для розчинів БТХ. На рис. 18.4 б показана залежність оптичної густини системи БТХ–пірен від концентрації БТХ при 323, 338, 355 нм, що відповідають максимумам поглинання пірену. В системах БТХ–пірен оптична густина практично не змінюється в області низьких концентрацій ПАР ($C_{\text{БТХ}} \leq 1 \cdot 10^{-3}$ М). При досягненні ККМ та подальшому збільшенні концентрації БТХ спостерігається різке зростання поглинання систем, спричинене солюбілізацією нерозчинного у воді пірену в гідрофобних ядрах міцел, відповідно, збільшенням його концентрації в сумішах.

Очевидно, що в катіоногенному БТХ (рис. 18.4 б) піки пірену мають вищу інтенсивність, ніж в розчинах ДБСН (рис. 18.4 а) і є батохромно зсунуті, що може бути пов'язано із молекулярним оточенням спектральної мітки.

З метою вивчення впливу сильної електростатичної взаємодії протилежно заряджених катіонного БТХ та аніонного ДБСН на асоціативні процеси та фазову структуру змішаних розчинів досліджених ПАР методом УФ-спектроскопії досліджено солюбілізацію пірену в бінарних розчинах БТХ-ДБСН в залежності від складу системи. В якості ілюстрації на рис. 18.5 наведені УФ-спектри досліджених систем в залежності від концентрації БТХ за сталої концентрації ДБСН в розчині : 0,0001 М (рис. 18.6) та 0,005 М (рис. 18.7). Варто зауважити,

що збільшення вмісту обох ПАР в розчині ДБСН-БТХ супроводжується замітним підвищенням інтенсивності УФ-поглинання.

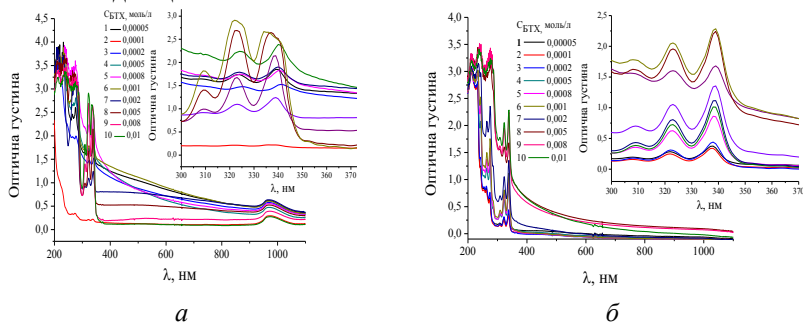


Рис. 18.5. УФ-спектри систем БТХ– 0, 0001 М ДБСН (а) та БТХ–0, 005 М ДБСН (б)

Цей ефект найбільш яскраво проявляється в області характерних піків поглинання пірену, що свідчить про покращення солюбілізаційної здатності бінарної суміші ПАР по відношенню до пірену. Враховуючи, що неполярний пірен розчиняється переважно в гідрофобизованих областях міжмолекулярних утворень ДБСН-БТХ, то підвищення його розчинності зі збільшенням концентрації ПАР однозначно вказує на посилення вкладу гідрофобної взаємодії, а отже і гідрофобної складової у структуру міжмолекулярних надміцелярних асоціатів обох ПАР. При цьому варто зауважити, що основним чинником, який визначає інтенсивність поглинання пірену є, очевидно, сумарна об'ємна концентрація ПАР розчину, а вплив концентраційного співвідношення ДБСН/БТХ в системі є менш визначальним.

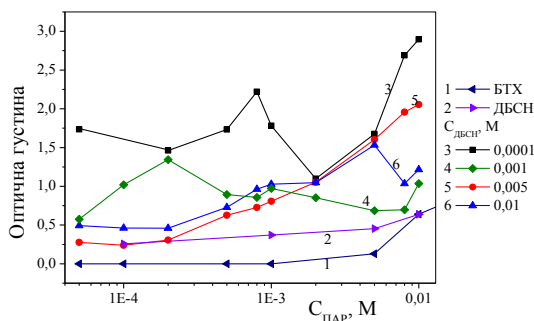


Рис. 18.6. Інтенсивність УФ-поглинання системи БТХ–ДБСН–пірен

Вищесказане підтверджується залежністю інтенсивності УФ-поглинання від складу бінарних розчинів для значення $\lambda=323$ нм (рис. 18.6).

Це дозволяє зробити висновок про формування, поряд зі струкурами міцелярної природи обох ПАР, міжмолекулярних утворень нестехіометричної природи, вклад яких в солюбілізацію пірену, по мірі збільшення концентрації обох ПАР в розчині, зростає. Як впливає з наведених даних, (рис. 18.6) солюбілізаційна здатність змішаних систем є вищою за солюбілізаційну здатність розчинів окремих компонентів, що однозначно вказує на формування міжмолекулярних асоціатів, які можуть ефективніше розчиняти гідрофобну речовину.

Порівнюючи рис. 18.6 та рис. 18.1 а можна побачити, що максимуми поглинання систем БТХ–ДБСН–пірен співпадають із областями мікрофазового розшарування систем. В змішаних розчинах йонних ПАР з протилежно зарядженими йонами – аніонного Na- додецилбензол-сульфонату та катіонного бензетоній хлориду відбувається сильна міжмолекулярна взаємодія за механізмом іонообмінної реакції, яка супроводжується утворенням нерозчинних у воді міжмолекулярних асоціатів гідрофобної природи і мікрофазовим розділенням системи у вигляді опалесценції, помутніння, а у випадку стехіометричного співвідношення компонентів суміші – утворення осаду.

В діапазоні концентрації БТХ 10^{-3} – 10^{-2} М спостерігається зменшення оптичної густини систем (рис. 18.1 а, криві 1–3), а на фазовій діаграмі (рис. 18. 1 б) в цьому концентраційному інтервалі відповідає широка область гомогенності: поверхневі та об'ємні властивості змішаних розчинів ДБСН-БТХ практично не залежать від концентрації ДБСН.

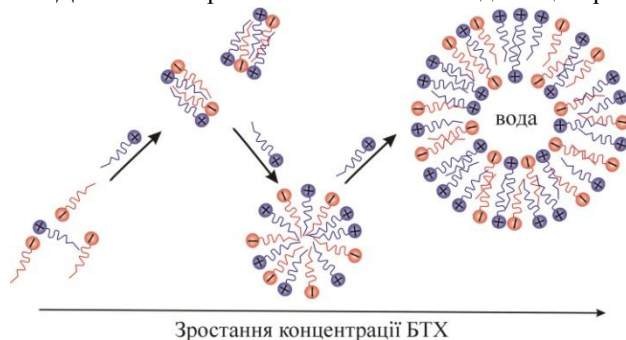


Рис. 18.7. Ідеалізована схема взаємодії БТХ–ДБСН.

На основі результатів проведених нами досліджень фізико-хімічних властивостей водних систем БТХ–ДБСН побудовано схематичну модель асоціативних процесів в сумішах протилежно заряджених БТХ та ДБСН (рис. 18.7). Підвищення оптичної густини та сольобілізаційної здатності систем при концентраціях, нижчих за ККМ індивідуальних ПАР, свідчить про утворення міжмолекулярних асоціатів неміцелярної природи – йонні пари, які, проте, здатні сольобілізувати молекули пірену. Стабілізація таких структур можлива за рахунок гідрофобної взаємодії між "хвостами" молекул БТХ та ДБСН. Міцели в області концентрацій БТХ 10^{-4} – 10^{-3} М можуть співіснувати із невеликими міжмолекулярними агрегатами з попередньої стадії. Подальше зростання концентрації БТХ призводить до утворення змішаних міцел, до складу яких входять іони обидвох ПАР. Здатність такої суміші сольобілізувати пірен є вищою, аніж у міцелярних розчинів індивідуальних ПАР. Ці факти вказують на можливість утворення бішарових везикулярних структур, ядро яких заповнене водою. Схожі результати були одержані в роботах [17–20].

Висновки

Методами тензіометрії, УФ-спектроскопії та вимірювання оптичної густини досліджено вплив міжмолекулярної взаємодії протилежно заряджених БТХ та ДБСН на фізико-хімічні властивості змішаних розчинів цих ПАР.

Показано, що міжмолекулярна взаємодія в змішаних розчинах протилежно заряджених йонних супроводжується утворенням нерозчинних у воді асоціатів та мікрофазовим розділенням системи, що проявляється в опалесценції та помутнінні систем. Запропоновано схему, яка описує процес взаємодії в системах БТХ–ДБСН. Зроблено припущення про формування в системах БТХ–ДБСН бішарових везикулярних структур, ядро яких заповнене водою. Додаткова стабілізація таких везикул відбувається за рахунок гідрофобних взаємодій між вуглеводневими "хвостами" ПАР.

-
1. Закордонський В., Сачко А., Солтис М., Сеньків Н., Голод Т. Міжмолекулярна взаємодія й агрегативна стійкість діоксиду титану в змішаних розчинах поліметакрилової кислоти та додецилбензолсульфонату натрію // *Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім.* 2012. Вип. 53. С. 276–284.
 2. Zhang U., Xing Y., Xia Y., Guo F., Ding S., Tan J., Che T., Meng F., Gui, X. Synergistic Adsorption Mechanism of Anionic and Cationic Surfactant Mixtures on Low-Rank Coal Flotation. *ACS Omega*. 2020. Vol. 5(32). P. 20630.
 3. Zhou W., Jiang L., Liu X., Hu Y., Yan, Y. Molecular insights into the effect of anionic-nonionic and cationic surfactant mixtures on interfacial properties of oil-water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. Vol. 637.
 4. Cai L., Chang Z., Dang H., Ma S., Liu W., Hassane M. A., Wei D. Effects of interfacial molar ratios of anionic/cationic surfactant mixtures on properties at the gas-liquid interface: a molecular dynamics study. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2023. Vol. 44(11). P. 2023–2033.
 5. Закордонський В., Кос Р., Бурка О., Солтис, М. Фазова поведінка та реологія сумішей додецилсульфату натрію та бензетоній хлориду у водних розчинах. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2015. Вип. 56 (Ч2). С.399-407.
 6. Mahbub, S., Rub, M. A., Hoque, M. A., Khan, M. A., & Kumar, D. Micellization behavior of cationic and anionic surfactant mixtures at different temperatures: Effect of sodium carbonate and sodium phosphate salts. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2019. Vol. 32(9). P. e3967.
 7. Hou Z., Li Z., Wang H. Interaction between poly(ethylene oxide) and sodium dodecyl sulfonate as studied by surface tension, conductivity, viscosity, electron spin resonance and nuclear magnetic resonance. *Colloid and Polymer Science*. 1999. Vol. 277(11). P. 1011–1018.
 8. Isogai N., Narita T., Chen L., Hirata M., Gong J. P., Osada Y. Polymer–surfactant interactions: their cooperativity and stoichiometry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999. Vol. 147(1–2). P. 189–202.
 9. Langevin D. Complexation of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants in aqueous solutions. A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 147–148(C), P. 170–177.
 10. Yaremko Z., Petryshyn R., Burka O., Fedushynska L. особливості формування поверхневих шарів у бінарних водних розчинах поверхнево-активних речовин та поліметакрилової кислоти. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2021. Вип. 62. С. 227-235.
 11. Merta J., Stenius P. Interactions between cationic starch and mixed anionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999. Vol. 149(1–3). P. 367–377.

12. Shiao B. J., Harwell J. H., Scamehorn J. F. Precipitation of Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants: III. Effect of Added Nonionic Surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1994. Vol. 167(2). P. 332–345.
13. Hua X. Y., Rosen M. J. Calculation of the coefficient in the Gibbs equation for the adsorption of ionic surfactants from aqueous binary mixtures with nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 87(2). P. 469–477.
14. Clint J. H. Micellization of mixed nonionic surface active agents. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1982. Vol. 71(0). P. 1327–1334.
15. Rubingh D. N. Mixed Micelle Solutions. *Solution Chemistry of Surfactants*. 1979. P. 337–354.
16. Загордонський В., Сачко А. Міжмолекулярна взаємодія у роз-чи-нах бінарних сумішей поверхнево-активних речовин. *Shevchenko Sci. Soc. Chem. Biochem*. 2011. Vol. 28. C. 84–104.
17. Kaler E. W., Herrington K. L., Miller D. D., Zasadzinski J. A. N. Phase Behavior of Aqueous Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants Along a Dilution Path. *Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution*. 1992. P. 571–577.
18. Kaler E. W., Murthy A. K., Rodriguez B. E., Zasadzinski J. A. N. Spontaneous vesicle formation in aqueous mixtures of single-tailed surfactants. *Science (New York, N.Y.)*. 1989. 245(4924). P. 1371–1374.
19. Lioi S. B., Wang X., Islam M. R., Danoff E. J., English D. S. Catanionic surfactant vesicles for electrostatic molecular sequestration and separation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. Vol. 11(41). P. 9315–9325.
20. Schubert B. A., Kaler E. W., Wagner N. J. The Microstructure and rheology of mixed cationic/ anionic wormlike micelles. *Langmuir*. 2003. Vol. 19(10). P. 1–6.

Розділ 19

ВИКОРИСТАННЯ СИСТЕМИ ФЕНТОНА НА ОСНОВІ ГЕТЕРОГЕННОГО БАГАТОШАРОВОГО КАТАЛІЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ОРГАНОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД РІЗНОГО ПОХОДЖЕННЯ

**Олена МАКІДО¹, Галина ХОВАНЕЦЬ¹, Оксана КУРИЛЕЦЬ²,
Маркіян ДЗЯДИК²**

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: khovanets_galyna@ukr.net*

²*Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери 12, м. Львів 79013, Україна*

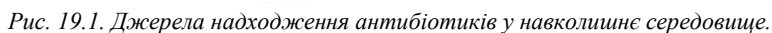
Проблема чистої води у світі стоїть дуже гостро. Значної шкоди водоймам завдають організовмісні стоки, зокрема, стоки з вмістом барвників, молокопереробних заводів та залишків антибіотиків. Для вирішення цієї проблеми і зараз актуальним залишається питання розроблення нових методів тонкого доочищення таких стоків. Для очищення організовмісних стічних вод нами пропонується використання системи Фентона на основі каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ та кисню повітря як окиснювача. Метод був апробований на модельних стоках, де в якості органічного забруднювача використано барвник метиленовий синій (МС), молочні стічні води та антибіотики. В усіх дослідженнях отримано позитивні результати. Так, ступінь деструкції МС у водному розчині досягає близько 90% за 60 хв. процесу, для системи «молочні стоки : O_2 : $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ » за 30 хв. ступінь окиснення досягає 92%, а залишкове ХСК становить $9,6 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, ступінь очищення стоків від антибіотика (амоксациліну) становить майже 60% за 60 хв. Отримані результати вказують на перспективність нового методу тонкого очищення організовмісних стічних вод різного походження і потребу у подальшому його вдосконаленні.

Вступ

У зв'язку з обмеженою кількістю запасів прісної води на Землі (запас доступної прісної води на планеті становить всього 5 – 6 тис. м³ на одиницю населення) проблема охорони гідросфери невпинно загострюється, хоча для її вирішення людство прикладає чималих зусиль. Незважаючи на значний поступ у захисті гідросфери (розроблення та впровадження сучасних хімічних та біологічних технологій очищення стоків, боротьба за чисті води великих рік, проведення активної природоохоронної кампанії серед населення), життєво важливих викликів багато і зволікати з їхнім вирішенням неприпустимо [1, 2]. Зокрема, постала проблема очищення стічних вод від органічних сполук, які особливо небезпечні, як забруднювачі навколишнього середовища, унаслідок комплексного впливу і непрогнозованості наслідків. Шкідлива дія органічних речовин, що потрапляють у водойми, посилюється за рахунок кумулятивного ефекту (прогресуюче збільшення вмісту шкідливих сполук у кожній наступній ланці трофічного ланцюга) [2]. Серед таких забруднювачів чільне місце займають органічні барвники, які широко застосовують у різних галузях економіки та в побуті [3], відходи підприємств харчової промисловості, зокрема молочних виробництв [4]. Окремою проблемою можна виділити забруднення антибіотиками, що потрапляють до стічних вод через скидання необроблених залишків ліків та некоректну утилізацію лікарських препаратів у медичних і ветеринарних установах, а також через викиди з фармацевтичних підприємств та побутових джерел [5].

Природні води все частіше забруднюють відходами фармацевтичних препаратів, що зумовлено в першу чергу недостатнім або неефективним їх вилученням в очисних спорудах (рис. 19.1).

Забруднення стічних вод органічними сполуками різного походження є серйозною проблемою, зокрема, через їхню токсичність та складність розкладу [6, 7]. А наявність антибіотиків у стічних водах може мати негативний вплив на довкілля та здоров'я людей через появу резистентності до них, що ускладнює боротьбу з різними захворюваннями [5]. В інтерв'ю The Guardian колишній головний лікар Великобританії професор Dame Sally Davies наголосила, що через резистентність до антибіотиків смертність серед населення планети до 2050 року може зрости вдвічі [8].



Хімічне очищення стічних вод за участі окиснювачів, а саме реагентною відновно-окиснюючою, електрохімічною та електрокаталітичною деструкцією базуються на глибоких перетвореннях органічних молекул через їх редокс-потенціали. Ці методи характеризуються високою ефективністю і технологічністю, але основними недоліками можна назвати невисокий ступінь окиснення

хімічно стійких органічних речовин, у результаті чого можливе утворення більш токсичних речовин, а також складність апаратурного оформлення та великої затрати електроенергії. Окрім того, введення класичних окиснювачів, таких як Cl_2 , KMnO_4 , ClO_2 тощо сприяє вторинному забрудненню і погіршує якість води, що потребує доочищення.

Вдосконалені методи, до яких відносять сорбцію на активованому вугіллі та макропористих іонітах та інших видах сорбентів, зворотний осмос, ультрафільтрацію [2, 7, 9], забезпечують високий ступінь очищення стічних вод, але мають певні обмеження використання у кислому і нейтральному середовищах (pH 2÷7), чутливі до завислих речовин, а значне набрякання сорбента ускладнює його видалення та регенерацію після використання.

Біологічне очищення, яке найчастіше використовують для вилучення органовмісних забруднювачів, є екологічно безпечним та стабільним методом, адже воно спирається на природний процес біодеградації. Однак, ефективність біологічного очищення залежить від концентрації забруднювачів, типу та активності мікроорганізмів, а також від умов навколишнього середовища. Такі схеми є громіздкими, не завершеними і потребують впровадження, як завершального етапу, тонкого доочищення.

Одним із ефективних методів очищення стічних вод від органічних забруднювачів є їх каталітичне окиснення до двооксиду карбону [10]. Процес Фентона базується на утворенні активних гідроксильних радикалів у результаті взаємодії H_2O_2 з іонами перехідних металів, які характеризуються високими окисними потенціалами (за різними літературними даними 2,73-3,06 В) [11–13] та ініціюють радикальні ланцюгові реакції, що приводять до глибокого окиснення органічних сполук [14]. Застосування пероксиду водню в якості окиснювача дає можливість проводити процес за атмосферного тиску та низьких температур (нижче 100°C), а сам H_2O_2 відноситься до недорогих та екологічних реагентів.

Використання у системі Фентона як гомогенних каталізаторів розчинних солей заліза вимагає додаткового етапу вилучення іонів металу у вигляді дрібнодисперсних нерозчинних сполук після окиснення, що збільшує тривалість та вартість процесу очищення в цілому [15]. Гетерогенні каталізатори на основі перехідних металів

дозволяють ефективно проводити процес окиснення та одночасно спрощують процес вилучення каталізатора по завершенні процесу [16, 17]. Для покращення характеристик каталізаторів запропоновано створення каталітичних систем на основі нанодисперсних порошків змішаних оксидів металів типу «ядро – оболонка», які характеризуються магнітними властивостями, що дає змогу легкого вилучення їх з реакційного середовища для подальшої регенерації [18–20].

Для вирішення проблем тонкого доочищення стічних вод від органічних забруднювачів різного походження за допомогою системи Фентона був розроблений у Відділі хімії окислювальних процесів Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України магніточутливий багатошаровий каталізатор типу «ядро – оболонка» на основі оксиду купруму. Дана робота присвячена практичному використанню одержаного нами гетерогенного каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ та проведенню на його основі дослідження процесу окиснення органічних забруднювачів різного походження у системі Фентона.

Результати досліджень та обговорення

Наноструктуровані магніточутливі композити $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ були отримані за багатостадійною схемою [21], яка проходить у три етапи (рис. 19.2): синтез часточок CoFe_2O_4 , які формують магніточутливе ядро; нанесення стабілізуючого шару SiO_2 золь-гель технологією; формування зовнішнього шару CuO , який володіє каталітичними властивостями.

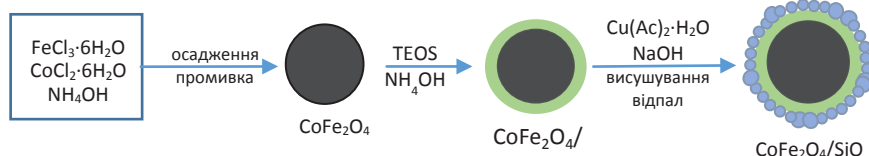


Рис. 19.2. Спрощена схема одержання частинок каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$.

Фізико-хімічні властивості одержаних композитів характеризувалися з використанням методів FTIR, XRD та HRTEM, що підтвердило формування однофазної кубічної структури шпінелі фериту кобальту, моноклінної структури оксиду купруму та наявності аморфного шару SiO_2 [21–22].

Проведені дослідження на модельному розчині барвника метиленового синього показали, що розроблений каталізатор за участі оксиду міді ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$) має хорошу активність у системі Фентона [21]. За оптимальної кількості каталізатора ступінь деструкції МС у розчині досягає близько 90% за 60 хв. процесу, що вказує на перспективність його використання для очищення води від органічних сполук.

Крім того, завдяки нанесеному стабілізуючому шару пористого SiO_2 , композит показав хороші адсорбційні властивості та спорідненість до барвника метиленового синього, що є важливою властивістю для каталізаторів [22].

Однак механізм окиснення органічних сполук у системі Фентона є складним і залежить від ряду факторів. Одним із вузьких місць автори [23] називають наявність кисню в реакційному середовищі, оскільки саме він впливає на протікання проміжних реакцій, які відповідають за руйнування структури органічних молекул.

Для визначення впливу кисню на процес окиснення органічних сполук за використання системи Фентона були проведені дослідження на молочних стоках. Процес проводили на модельному розчині стічних вод молочних виробництв із початковим значенням хімічного споживання кисню (ХСК) $100 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ з використанням апарату барботажного типу – фільтру Шота, через який із заданою продуктивністю пропускали повітря. Такий вибір реактора дав змогу вирішити одразу дві задачі: введення кисню у реакційну зону, а також ефективне перемішування реакційної гетерогенної суміші.

Об'єм молочних стоків становив 50 мл, маса каталізатора 0,139 г (в перерахунку на CuO – $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль). Пероксид водню у систему вводили у кількості, еквівалентній кількості вмісту органічних речовин у молочних стоках. Витрата повітря, яке барботували через розчин, становила 250 мл/хв. Реакційну суміш до, після і в процесі перебігу очищення аналізували на вміст органічних забруднювачів за хімічним споживанням кисню (ХСК), на вміст O_2 , окисно-відновний потенціал (ОВП) та рН середовища.

Як показали результати, введення кисню у систему Фентона з використанням каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ впливає на механізм протікання процесу окиснення органічних сполук (рис. 19.3).

Так, для системи «молочні стоки : O_2 : $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ » (крива 4, рис. 19.3) за 30 хв. ступінь окиснення досягає 92%, а залишкове ХСК

становить 9,6 мгО₂/дм³, що вказує на високу ефективність процесу. В той же час, в класичній системі Фентона «молочні стоки : О₂ : СоFe₂О₄/SiO₂/CuO : Н₂О₂» (рис. 19.3, крива 1) спостерігається зростання значення величини ХСК, яка набуває свого максимуму на 60 хв. процесу, а ступінь окиснення по завершенню процесу досягає 63% (рис. 19.3, табл. 19.1). Це можна пояснити утворення додаткових пероксидних сполук, наявність яких впливає на результати аналізу.

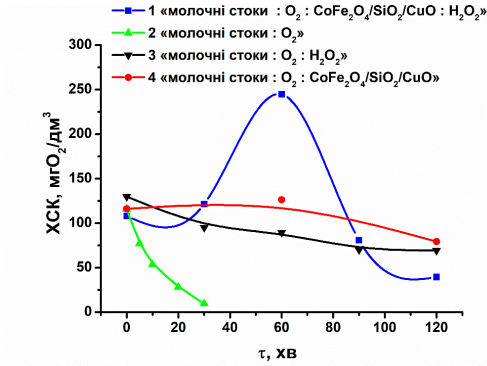


Рис. 19.3. Кінетика зміни ХСК у системах 1, 2, 3, 4.

Таблиця 19.1. Порівняльний аналіз результатів систем «молочні стоки : кисень повітря : каталізатор : перекис водню» (1) та «молочні стоки : кисень повітря : каталізатор» (4)

Система (4) «молочні стоки : О ₂ : CoFe ₂ O ₄ /SiO ₂ /CuO»					Система (1) «молочні стоки : О ₂ : CoFe ₂ O ₄ /SiO ₂ /CuO : Н ₂ О ₂ »				
τ, хв	ОВП, mV	С _{Н2О2} , г/дм ³	pH	α, %	τ, хв	ОВП, mV	С _{Н2О2} , г/дм ³	pH	α, %
0	368		6,15	0	0	300	2,98	7,30	0
5	398	0,073	—	33	30	389	3,40	—	-12
10	400	0,102	—	52	60	349	3,23	—	-126
20	398	0,128	—	76	90	368	2,55	—	25
30	407	0,102	3,12	92	120	388	3,23	3,85	63

Йодометричний аналіз підтвердив наявність активних проміжних пероксидних сполук, які продукує каталізатор CoFe₂O₄/SiO₂/CuO у

системі «молочні стоки : O_2 : $CoFe_2O_4/SiO_2/CuO$ ». Максимальна їх кількість – $0,128 \text{ г/дм}^3$ спостерігається через 20 хв. від початку процесу і потім вона повільно знижується до $0,102 \text{ г/дм}^3$, ймовірно, за рахунок витрат на процес окиснення органічних забруднювачів (табл. 19.1). Концентрація виявлених пероксидних сполук є незначною, однак її вистачає для ефективного протікання процесу окиснення. Зміна ОВП та рН середовища у обидвох системах вказує на перехід систем у окисне середовище, що повністю узгоджується із рештою результатів.

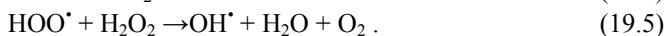
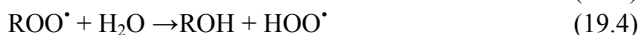
Механізм дії пероксидного радикалу на органічну сполуку можна описати рівнянням [24]:



За присутності кисню в реакційному середовищі органічний радикал використовується на взаємодію з ним [24]



з утворенням пероксоорганічного радикалу, який сам може ініціювати наступні реакції [24, 25]



Це підтверджує припущення, що окиснення органічних речовин в даній системі відбувається при взаємодії саме з пероксидними сполуками, появу яких можна пов'язати із процесами, що протікають на поверхні каталізатора під дією кисню. Ці активні частинки каталізатор надсилає у реакційний простір і саме вони ідентифікуються йодометрично. Тобто, мова йде про змішаний тип каталізу – гомогенно-гетерогенний. При цьому наявність пероксиду водню у реакційному середовищі може гальмувати протікання реакції (19.4), що сповільнює процес утворення пероксоорганічного радикалу (система 19.3).

Таким чином, було визначено, що заміна пероксиду водню у системі Фентона на кисень повітря дає змогу гетерогенний процес очищення перевести у змішаний – гомогенно-гетерогенний процес, внаслідок чого процес окиснення органічних сполук значно інтенсифікується.

Для підтвердження даного висновку були проведені дослідження окиснення антибіотика амоксициліну у системі Фентона з використанням гетерогенного каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$, в якій як окиснювач використовували кисень повітря.

Дослідження проводили на модельних розчинах антибіотика з різною початковою концентрацією (табл. 19.2, рис. 19.4). Процес проводили з використанням фільтра Шотта, куди вносили досліджувані стоки об'ємом 50 мл та каталізатор $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ масою 0,19 г (вміст CuO – $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль). Витрата повітря, яке барботували через розчин, становила 250 мл/хв. Тривалість експерименту 60 хв. Реакційну суміш до, після і в процесі перебігу процесу аналізували на вміст органічних забруднювачів за ХСК та рН середовища.

Таблиця 19.2. Зміна параметрів модельних розчинів антибіотика

№	τ, хв	ХСК, $\text{мгO}_2 / \text{дм}^3$	рН	α, %
$C_1 = 288 \text{ мг/дм}^3$				
1	0	472,00	6,19	0
2	10	453,12	6,12	4
3	20	434,24	6,05	8,4
4	60	358,72	5,92	24
$C_2 = 144 \text{ мг/дм}^3$				
1	0	207,68	6,05	0
2	10	197,76	5,96	4,8
3	20	187,84	5,85	9,6
4	60	154,8	5,72	25,5
$C_3 = 72 \text{ мг/дм}^3$				
1	0	136,88	5,73	0
2	10	110,91	5,67	19
3	20	84,94	5,58	38
4	60	60,38	5,41	55,9

Отримані результати (рис. 19.4) свідчать, що використання системи Фентона за участі гетерогенного каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ з використанням як окиснювача кисню повітря є перспективним. Для всіх початкових концентрацій розчину антибіотика спостерігається зменшення значення ХСК, що вказує на протікання процесу окиснення. Зменшення концентрації антибіотика у розчині

приводить до зростання ступеня вилучення, який становить 55,9% за 60 хвилин процесу (рис. 19.4, крива 3).

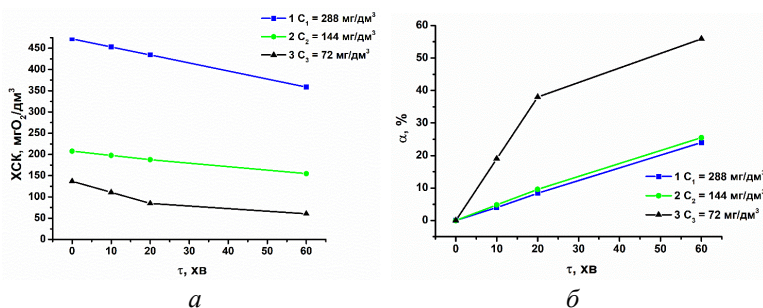


Рис. 4. Кінетика зміни ХСК (а) та ступеня окиснення (б) розчинів амоксициліну з початковими концентраціями:

$$C_1 = 288 \text{ мг/дм}^3; C_2 = 144 \text{ мг/дм}^3; C_3 = 72 \text{ мг/дм}^3$$

Лімітуючою стадією процесу, ймовірно, є мала площа контактування каталізатора з реакційним середовищем, зокрема киснем повітря, і, як наслідок, продукування недостатньої кількості окисних частинок–радикалів, про що свідчить різниця характеру залежностей для розчинів з різною концентрацією антибіотика (рис. 19.4). При збільшенні співвідношення каталізатор : антибіотик ефективність процесу зростає. Таким чином, змінюючи умови та тривалість процесу, можна досягнути більш повного вилучення антибіотика з розчинів, що стане об'єктом наших подальших досліджень.

Отже, використання системи Фентона за участі гетерогенного магніточутливого багаточастикового каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ при заміні окиснювача перексиду водню на кисень повітря є перспективним для окиснення органічних забруднювачів стічних вод різного походження. Ця технологія може ефективно використовуватися як завершальна стадія для тонкого доочищення стоків перед скиданням їх у довкілля, а сама система апаратурно проста і економічно доступна.

Висновки

Визначено, що система Фентона за участі каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ та кисню повітря як окиснювача є ефективною для тонкого очищення стічних вод від органічних забруднювачів різного походження – барвників, молочних стоків та розчинів антибіотиків.

Використання як каталізатора композиту $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ у системі Фентона дає можливість замінити окиснювач пероксид водню на кисень повітря без втрати ефективності процесу. Встановлено, що при подачі кисню повітря у реакційне середовище на каталізаторі відбувається утворення органопероксидних сполук, що відповідають за повноту окиснення органічних забруднювачів. Заміна пероксиду водню на кисень повітря та можливість легкого вилучення каталізатора з реакційного середовища завдяки його магніточутливості значно спрощує та здешевлює процес тонкого доочищення стічних вод.

1. Стадник М. Є. Прісноводна безпека: суть, загрози та способи їх подолання. *Науковий вісник Львівського державного університету внутрішніх справ: Серія економічна*, 2010. № 2. С. 145–155.

2. Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами: підручник. Під ред. Астреліна І.М. та Ратнавіри Х. Проект «Водна Гармонія», К.: Ніка-центр, 2015. 614 с.

3. Gusmão K. A. G., Gurgel L. V. A., Melo T. M. S., Gil L. F. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions – kinetic and equilibrium studies. *Dyes and Pigments*, 2012. Vol. 92, Iss. 3. P. 967–974.

4. Kolev Slavov A. General Characteristics and Treatment Possibilities of Dairy Wastewater – A Review. *Food Technology and Biotechnology*, 2017. Vol. 55, № 1. P. 14–28.

5. Samrot A. V., Wilson S., Sanjay Preeth R. S. et al. Sources of Antibiotic Contamination in Wastewater and Approaches to Their Removal – An Overview. *Sustainability*, 2023. Vol. 15, № 16. Sp. 12639. 25 p.

6. Ali A. F., Kovo A. S., Adetunji S. A. Methylene blue and brilliant green dyes removal from aqueous solution using agricultural wastes activated carbon. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 2017. Vol. 7, № 2. P. 95–107.

7. Sinha S., Srivastava A., Mehrotra T., Singh R. A Review on the Dairy Industry Waste Water Characteristics, Its Impact on Environment and Treatment Possibilities. In: *Emerging Issues in Ecology and Environmental Science*. SpringerBriefs in Environmental Science: Springer Cham, 2019. P. 73–84.

8. Antibiotic emergency ‘could claim 40 million lives in next 25 years’, 2025. Sci. ed. by Robin McKie. <https://www.theguardian.com/society/2025/jan/05/antibiotic-emergency-could-claim-40-million-lives-in-next-25-years>.

9. Kurylets O., Helesh A., Vasiichuk V. et al. Coagulation treatment of effluent from milk-processing enterprises with waste FeSO_4 . *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2022. Vol. 1, № 10(115). P. 17–23.

10. Atalay S., Ersöz G. Novel Catalysts in Advanced Oxidations of Organic pollutants. SpringerBriefs in Molecular Science: Springer Cham, 2016. 60 p.
11. Fogueira N. R., Oliveira M. C., Paterlini W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 2005. Vol. 66, Iss. 1. P. 86–91.
12. De Souza S. M., Bonilla K. A., de Souza A. A. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. Vol. 179, Iss. 1–3. P. 35–42.
13. Hofmann J., Freier U., Weeks M., Hohmann S. Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H_2O_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. Vol. 70, Iss. 1–4. P. 447–451.
14. Савиных Д. С., Конькова Т. В., Либерман Е. Ю. и др. Синтез и исследование катализаторов для жидкофазного окисления органических веществ. *Успехи в химии и химической технологии*, 2008. Т. XXII, № 9. С. 87–91.
15. Sina M. A., Mohsen M. Advances in Fenton and Fenton-Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control – A Review. *International Journal of Environmental Science & Nature Resources*, 2017. Vol. 2, Iss. 4. P. 115–132.
16. Aleksić M., Kušić H., Koprivanac N. et al. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs. *Desalination*, 2010. Vol. 257, Iss. 1–3. P. 22–29.
17. Makido O. Yu., Medvedevskikh Yu. G., Khovanets G. I. Investigation into the adsorption of methylene blue on the surface of a «core-shell» type catalyst for the Fenton system. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2020. № 6. P. 91–98.
18. Martínez F., Molina R., Pariente M. I. et al. Low-cost Fe/SiO₂ catalysts for continuous Fenton processes. *Catalysis Today*, 2017. Vol. 280, Part 1. P. 176–183.
19. Yang S.-T., Zhang W., Xie J. et al. Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles as a high-performance Fenton-like catalyst in a neutral environment. *RSC Advances*, 2015. Iss. 5. P. 5458–5463.
20. Vu A.-T., Xuan T.N., Lee C.-H. Preparation of mesoporous Fe₂O₃·SiO₂ composite from rice husk as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of organic dyes. *Journal of Water Process Engineering*, 2019. Vol. 28. P. 169–180.
21. Makido O., Khovanets' G., Kochubei V., Yevchuk I. Nanostructured Magnetically Sensitive Catalysts for the Fenton System: Obtaining, Research, Application. *Chemistry & Chemical Technology*, 2022. Vol. 16, № 2. P. 227–236.
22. Medvedevskikh Yu., Makido O., Khovanets G. et al. Investigation of the Adsorption Properties of a New Composite Catalyst for the Fenton System. *Chemistry & Chemical Technology*, 2024. Vol. 18, № 4. P. 474–484.
23. Zhao N. N., Ding L., Bei H. F. et al. The role of dissolved oxygen in Fenton system. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018. Vol. 191. Sp. 012084. 7 p.

24. Siés I., Brillas E., Oturan M. A. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014. Vol. 21, № 14. P. 8336–8367.

25. Utset B., Garcia J., Casado J. et al. Replacement of H_2O_2 by O_2 in Fenton and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, 2000. Vol. 41, Iss. 8. P. 1187–1192.

Розділ 20

ПОЛІМЕРНІ ТА ОРГАНО/НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ З ПРОТОНОПРОВІДНИМИ ТА АДСОРБЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Ірина ЄВЧУК, Марія ЖИГАЙЛО, Оксана ДЕМЧИНА

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: Zhygaylo@nas.gov.ua*

Сьогодні в умовах складних геополітичних викликів, пов'язаних із зростаючою залежністю економік країн від постачання сировини, необхідні якісно нові вирішення енергетичних та екологічних проблем. Тому актуальними для сталого розвитку суспільств є дослідження, спрямовані на створення нових матеріалів із заданими функціональними властивостями, які дозволять у певній мірі вирішувати ці завдання. Зокрема, електроактивні полімерні і орґано/неорґанічні матеріали використовуються як тверді електроліти в альтернативних джерелах струму [1-4], хімічних та газових сенсорах [5, 6], як медичні препарати [7]. Матеріали із певними функціональними групами застосовують як адсорбенти для очистки забруднених вод, покриття та ін. [8, 9].

Метою нашої роботи було розроблення полімерних і орґано/неорґанічних матеріалів з протонопровідними та сорбційними властивостями, які можуть бути використані в паливних елементах і в процесах очистки стічних вод. Для синтезу таких матеріалів були вибрані акрилові мономери, які є комерційно доступними та порівняно недорогими, що важливо для комерціалізації технологій на базі отриманих продуктів. Більшість функціональних полімерних та орґано/неорґанічних матеріалів, про які повідомляється в літературі, одержують шляхом термічної полімеризації. Вибір акрилових мономерів дозволяє застосувати УФ техніку, яка є швидкісним і зручним способом полімеризації.

Синтез полімерів проводили методом УФ-ініційованої кополімеризації суміші акрилових мономерів: акрилонітрилу (АН), акрилової кислоти (АК), 2-акриламідо-2-метил-пропансульфонової кислоти (АМПС) з використанням зшивального агента *N,N'*-метилена-*bis*-криламіду (МБА) у присутності фотоініціатора полімеризації 2,2-диметокси-2-фенілацетофенону (ДМФА) (IRGACURE 651). Розчин водорозчинних мономерів готували у деіонізованій воді. Після цього розчин змішували з відповідною кількістю АН, що містить ДМФА, при постійному перемішуванні (500 об/хв) протягом 30 хв.

Наступний етап синтезу полягав у тому, що композиції мономерів з фотоініціатором поміщали у скляні форми і піддавали УФ-опроміненню (365 нм, інтенсивність опромінення складала $15 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$), використовуючи мультіламповий прилад BIO-LINK® (BLX-365, Witec AG, Швейцарія), що містить у своєму складі 5 УФ-ламп потужністю 8 Вт. Для запобігання інгібувальному впливу кисню на процес полімеризації форми накривали тонким склом.

Після впливу УФ-опромінення одержані матеріали відшаровували від скляних форм, багаторазово промивали для видалення реагентів, що не прореагували, і сушили при 50°C до постійної ваги. Синтезовані матеріали були прозорими, еластичними та гнучкими, товщина складала до 150 мкм.

У результаті УФ-ініційованої радикальної полімеризації вихідних композицій утворюються зшиті кополімери статистичної структури (рис. 20.1).

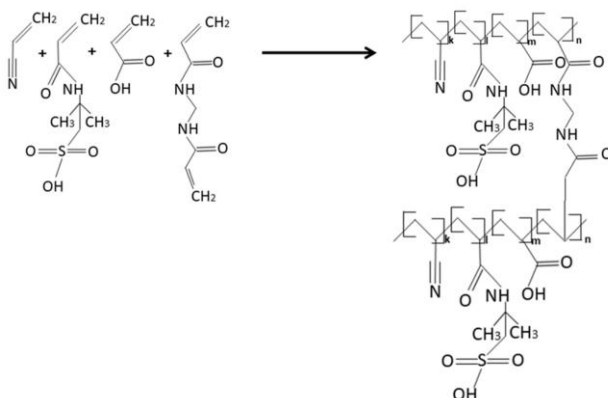


Рис. 20.1. Схема синтезу поліакрилату.

Сульфогрупи, що входять до складу сульфовмісного мономера АМПС, є функціональними групами, які забезпечують протонопровідні та адсорбційні властивості синтезованих матеріалів. Гомополімер АМПС може утворювати лише гелі, тому для його перетворення у тверду фазу потрібна кополімеризація з іншими мономерами або щільне зшивання. АМПС легко кополімеризується з акрилонітрилом (АН) – практично гідрофобним функціональним мономером.

Органо/неорганічні нанокompозити синтезували на основі даної полімерної матриці. Для синтезу органо/неорганічних матеріалів була застосована золь-гель технологія: наночастинки неорганічного наповнювача – кремнезему – формувалися під час полімеризації мономерів *in situ* із введеної у полімеризаційну суміш золь-гель системи. Оскільки матеріали для композитного синтезу золь-гель методом знаходяться у рідкому стані, досягається чудова гомогенізація системи, а отримані гібридні композитні матеріали мають високий ступінь структурної однорідності. Золь-гель систему готували на основі алкоксисиланів: тетраетоксисилану (ТЕОС) і 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану (МАПТМС). Молярне співвідношення ТЕОС : МАПТМС становило 3:1.

Проведені експерименти дозволили підібрати кілька складів полімеризаційної суміші (табл. 20.1).

Таблиця 20.1. Вихідний склад полімеризаційної композиції

Тип мембран	АН	АМПС	АК	МБА*
	Масова частка, %			
НСА-613	60	30	10	3
НСА-612		25	15	3
НСА-622		20	20	3
НСА-621		15	25	3

* від маси мономерів.

Розрахована еквівалентна маса синтезованих зразків знаходиться в межах 724 – 1500 залежно від вмісту АМПС.

Органо/неорганічні нанокompозитні матеріали були синтезовані з різним вмістом неорганічного компонента (вміст доданої золь-гель системи класу до 50 ваг. %).

Оскільки протонна провідність мембран у паливних елементах безпосередньо впливає на їхню робочу напругу, то з точки зору застосування протонна провідність є основним параметром, що використовується для оцінки ефективності мембран. Транспортування заряду відбувається за рахунок переносу протонів, що утворюються у результаті дисоціації сульфо- та карбоксильних груп. Під дією зовнішнього електричного поля протони рухаються вздовж полімерного ланцюга, переносючи заряд.

Протонна провідність синтезованих полімерних і орґано/неорґанічних матеріалів різного складу була виміряна у паливній комірці з контрольованою температурою та вологістю при чотирьох температурах (30°C, 50°C, 70°C, 90°C) та відносній вологості 95 %. Результати вимірювання наведено на рис. 20.2.

Встановлено, що протонна провідність полімерних матеріалів залежить від вмісту сульфокислоти. Найвищі значення провідності зафіксовані для синтезованого матеріалу НСА-613, який містить найбільший відсоток АМПС (30 мас. %). Порівняно з синтезованим матеріалом НСА-621 (вміст АМПС 15 мас. %) протонна провідність даної мембрани більша ~ у 3 рази. Відомо, що протонна провідність мембран залежить від протонопровідних груп, у нашому випадку це функціональні групи $-COOH$ та $-SO_3H$. Протонна провідність синтезованих полімерних мембран значно більше пов'язана із сульфогрупами, що входять до складу АМПС, ніж з карбоксильними групами, які входять до складу АК, оскільки сульфогрупи мають сильнішу здатність до дисоціації з утворенням протона.

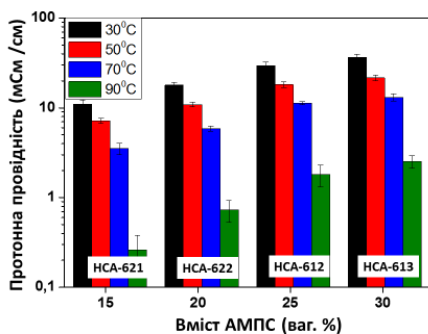


Рис. 20.2. Протонна провідність полімерних мембран з різним вмістом АМПС (час встановлення рівноваги при кожній температурі – 2 год).

Протонну провідність мембран полі(АН-ко-АМПС-ко-АК)/SiO₂ вимірювали залежно від вмісту неорґанічного компонента

(розраховували за вмістом доданої золь-гель системи – 0 – 50 %). Експериментальні результати вимірювання протонної провідності у паливному елементі при різних температурах наведено на рис. 20.3.

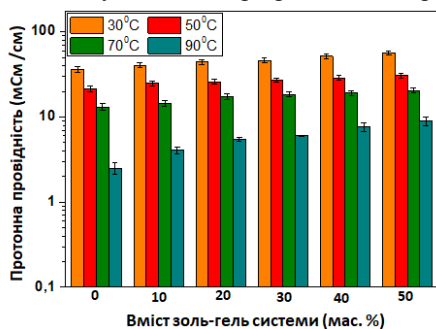


Рис. 20.3. Протонна провідність мембран з різним вмістом нанонаповнювача при різних температурах; ВВ 95 % (час встановлення рівноваги при кожній температурі - 2 год).

У всіх синтезованих орґано/неорґанічних матеріалах спостерігається незначне зростання величини протонної провідності порівняно із полімерним матеріалом при температурі 30°C – від $3,65 \pm 0,25$ мСм/см для полімерного матеріалу НСА-613 до $4,14 \pm 0,29$ мСм/см для орґано/неорґанічного НСА-613-ЗГС50. Варто зазначити, при високих температурах (70-90°C) значення протонної провідності були вищими для орґано/неорґанічних матеріалів із більшим вмістом нанонаповнювача. Такий результат дозволяє стверджувати, що синтезовані орґано/неорґанічні матеріали забезпечені ефективними каналами для безперервного перенесення протонів: гідрофільний кремнезем, вбудований у полімерну матрицю, покращує затримування води всередині мембран і полегшує утворення протонопровідних шляхів через мембрану.

Синтезовані нами матеріали містять гідрофільні карбоксильні та сульфокислотні групи і тому мають високу спорідненість до води. Під час дослідження водопоглинання мембран на основі АМПС було встановлено, що дані матеріали мають достатньо високі значення водопоглинальної здатності – ≈ 100 -150 мас. %, що забезпечує хорошу дифузію води всередину синтезованого матеріалу. Тому було вирішено проаналізувати перспективу застосування синтезованих матеріалів як адсорбентів для видалення солей кобальту з водних розчинів.

Автори [10] представили, що сульфовмісні поліакрилатні мембрани демонстрували найбільшу адсорбційну активність до іонів Со(II) при значеннях рН 4 – 7. У міру збільшення рН спорідненість до

зв'язування металів зростала, отож, мембрани показали високі значення адсорбційної активності.

Результати дослідження адсорбційних властивостей полімерних та органо/неорганічних матеріалів HCA-613, HCA-613-3ГC20, HCA-612 і HCA-612-3ГC20 по відношенню до іонів Co(II) наведено на рис. 20.4. Виявлено, що досліджувані полімерні та органо/неорганічні мембрани характеризуються достатньо високою швидкістю адсорбції. Взаємодія іонообмінних груп з іоном металу відбувається достатньо швидко, оскільки ступінь набрякання мембран є оптимальним для дифузії іона металу в пори матеріалу, а іонообмінні групи мають високу спорідненість з іонами металів. Як видно із наведених даних, максимальні значення алсорбції досягаються протягом перших 25 - 30 хв. контакту мембрани з розчином іонів металу. Після цього процес видалення іонів металу Co(II) приходить до рівноважного стану.

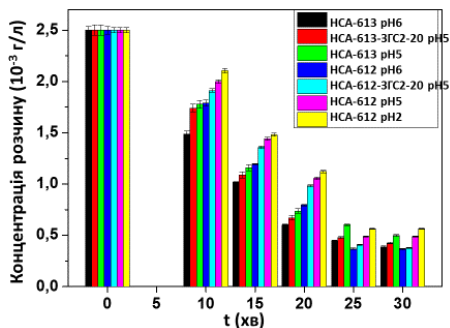


Рис. 20.4. Зміна концентрації Co(II) у водних розчинах як функція часу контакту із мембранами.

Встановлено, що максимальні значення адсорбційної активності відносно іонів Co(II) мають мембрани складу HCA-613 порівняно з мембранами HCA-612. Органо/неорганічні мембрани адсорбують іони Co(II) краще, ніж полімерні. Таке явище спостерігаємо як у випадку мембрани HCA-613-3ГC20, так і у випадку мембрани HCA-612-3ГC20. Це можна пояснити наявністю нанопористої структури, яка утворилась у результаті золь-гель процесу прекурсорів.

Зазначимо, що чітко простежується збільшення видалення іонів Co (II) із підвищенням рН ($6 > 5 > 2$). Таку закономірність можна пояснити тим, що висока концентрація H_3O^+ при низькому рН (2) зменшила кількість доступних активних центрів зв'язування іонів металу, оскільки кислотні групи знаходяться у протонізованому стані, а це, відповідно, зменшило адсорбційну здатність синтезованого матеріалу.

Результати дослідження ефективності адсорбції іонів Co(II) з водних розчинів синтезованими мембранами представлені у табл. 20.2.

Таблиця 20.2. Ефективність адсорбції іонів Co(II) мембранами

	HCA-613	HCA-613-3ГС20	HCA-613	HCA-612	HCA-612-3ГС20	HCA-612	HCA-612
pH	6	5	5	6	5	5	2
E, %	91,8± 0,30	90,2± 0,34	87,2± 0,38	85,4± 0,25	84,4± 0,32	80,8± 0,28	77,2± 0,22

Для розуміння процесів адсорбційної активності було проведено СЕМ-дослідження мембран після насичення їх іонами Co(II). У результаті аналізу поверхні і поперечного перерізу полімерної мембрани HCA-612 після проведення адсорбції при pH 5 виявлено, що у процесі експерименту іони Co (II) просочилися та “зайшли” в полімерну мембрану по всьому перерізу мембрани та наявні також на поверхні зразка. Встановлено, що іони Co (II) практично рівномірно розподілені, як по перерізу зразка мембрани, так і на його поверхні (табл. 20.3).

Таблиця 20.3. Вміст Co(II) у мембрані HCA-612

Елемент мас. %	Частини перерізу зразка			Поверхня зразка
	верхня	середня	нижня	
Co	1,81 ± 0,12	1,97 ± 0,14	1,99 ± 0,13	1,91 ± 0,12

Отже, синтезовані нами полімерні та органо/неорганічні матеріали володіють достатньо високою протонною провідністю, що робить перспективним застосування їх як мембран у паливних елементах. Водночас дані полімерні та органо/неорганічні матеріали продемонстрували високу ефективність як адсорбенти іонів Co(II) у процесі очистки стічних вод.

1. Zhang Y. Chapter 12. Nanomembranes in fuel cells. Nanotechnology in Fuel Cells. *Micro and Nano Technologies*. 2022. P. 285-347.

2. Jiao K., Xuan J., Du Q., Bao Zh., Xie B., Wang B., Zhao Y., Fan L., Wang H., Hou Zh., Huo S., Brandon N.P., Yin Y., Guiver M.D. Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells. *Nature*. 2021. 595. P. 361-369.

3. Olabi A.G., Wilberforce T., Abdelkareem M.A. Fuel cell application in the automotive industry and future perspective. *Energy*. 2021. 214. P. 118955.
4. Matsushita S., Kim J-D. Organic solvent-free preparation of electrolyte membranes with high proton conductivity using aromatic hydrocarbon polymers and small cross-linker molecules. *Solid State Ionics*. 2018. V. 316. P. 102-109.
5. Lange U., Roznyatovskaya N.V., Mirsky V.M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Analytica Chimica Acta*. 2008. 614. P. 1-26.
6. Holthoff E.L., Bright F.V. Molecularly templated materials in chemical sensing. *Analytica Chimica Acta*. 2007. 594. P. 147-161.
7. Guimard N.K., Gomez N., Schmidt C.E. Conducting polymers in biomedical engineering. *Prog. Polym. Sci.* 2007. 32. P. 876-921.
8. Morales D.V., Rivas B.L. Poly(2-acrylamidoglycolic acid-co-2-acrylamide-2-methyl-1-propane sulfonic acid) and poly(2-acrylamidoglycolic acid-co-4-styrene sodium sulfonate): synthesis, characterization, and properties for use in the removal of Cd(II), Hg(II), Zn(II), and Pb(II). *Polym. Bull.* 2015. 72. P. 339-352.
9. Zahabi S.R., Ravandi S.A.H., Allafchian A. Removal of nickel and cadmium heavy metals using nanofiber membranes functionalized with (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (TMPTMS). *J. Water Health*. 2016. 14 (4). P. 630-639.
10. Rivas B.L., Pereira E., Cid R., Geckeler K. E. Polyelectrolyte-assisted removal of metal ions with ultrafiltration. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. 95(5). P. 1091-1099.

Розділ 21

МЕТАЛОВМІСНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ

**Олег ПОМІРКО, Анастасія КУЧЕРЕНКО,
Володимир МОРАВСЬКИЙ**

*Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери 12, м. Львів 79013, Україна
e-mail: volodymyr.s.moravskyi@lpnu.ua*

Вступ

Металовмісні композити представляють собою матеріали, які отримані поєднанням полімеру і металевого наповнювача, тобто полярно протилежних матеріалів на шкалі провідності. Наприклад, провідність металів лежить в межах $6,25 \cdot 10^7 - 4,8 \cdot 10^6$ См/м, тоді як провідність полімерів складає близько $10^{-12} - 10^{-14}$ См/м, таким чином різниця в електричній провідності є дуже великою.

Таке поєднання полімеру з металом має за мету отримати нові матеріали, які мають значний потенціал практичного використання, оскільки характеризуються задовільними провідністю і механічними властивостями та високопродуктивними методами переробки, які є типовими для галузі переробки полімерів. Використання металевих наповнювачів дозволяє отримати матеріали, які можна використовувати як антистатичні матеріали, гнучкі нагрівачі, захисні покриття від електромагнітного випромінювання, електроди, клеми, і т.д. [1].

Металовмісні композити містять в полімерній матриці певну кількість металевого наповнювача у вигляді дисперсного порошку, лусок, рублених або суцільних волокон, тощо. Оптимальне поєднання полімеру і металевого наповнювача для досягнення високих експлуатаційних характеристик вимагає врахування об'ємного співвідношення полімер – металевий наповнювач, природи металу, форми і характеру розподілу його частинок і взаємодії на границі розділу полімер – метал. Традиційні методи одержання металовмісних композитів вимагають використання високоефективного змішуючого

обладнання, тому пошук шляхів створення нових методів введення в полімерну матрицю металевих наповнювачів є актуальним.

Розроблення технології металізації полівінілхлоридного пластикату

Для одержання металовмісних композитів було запропоновано технологію введення металевого наповнювача в полімерну матрицю шляхом металізації поверхні вихідної полімерної сировини, для чого необхідно розробити високоефективну технологію металізації полімерної поверхні, яка б відрізнялась простотою, ефективністю і універсальністю.

Перевірка класичної технології металізації для можливості одержання металізованого полівінілхлоридного пластикату показала її низьку ефективність. Крім того класична технологія металізації полімерів відзначається багатостадійністю і включає в себе стадії обезжирення поверхні, її травлення, сенсibilізації, активування і власне стадію осадження металу [2–7].

Металізацію полівінілхлоридного пластикату з використанням класичної технології здійснюється за схемою представленою на рис. 21.1.

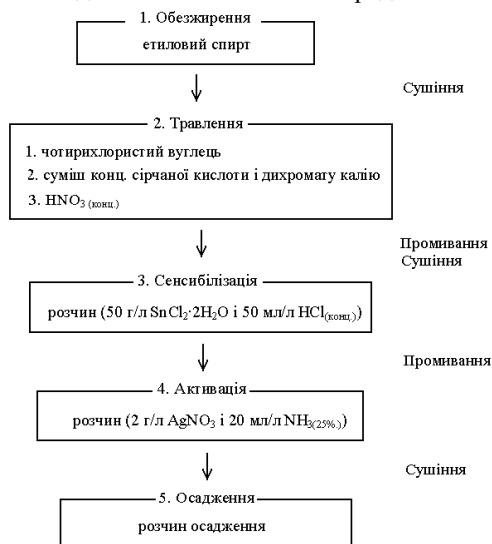


Рис. 21.1. Схема металізації полівінілхлоридного пластикату за класичною технологією

Згідно цієї схеми на першій стадії виконували обезжирювання поверхні гранул полівінілхлоридного пластикату етиловим спиртом при перемішуванні на протязі 30 хв. Після висушування обезжиренні гранули пластикату піддавали травленню в чотирехлористому вуглеці, хромовій суміші або киплячій концентрованій азотній кислоті, час травлення в CCl_4 становив 30 хв, в хромовій суміші і азотній кислоті – 10 хв. Після промивання дистильованою водою і сушіння протравленні гранули обробляли в розчинні сенсibilізації (кислий розчин хлориду олова) при перемішуванні на протязі 2 хв.

Гранули пластикату після розчинну сенсibilізації відразу промивались гарячою дистильованою водою. Внаслідок такого промивання сорбовані на поверхні сполуки олова гідролізуються з утворенням малорозчинних продуктів $\text{Sn}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$, які міцно закріплюються на оброблюваній поверхні. Наступною стадією є активація, яка полягає в обробці сенсibilізованої поверхні розчином каталітично активного металу, в нашому випадку було використано аміачний розчин нітрату срібла. Час перебування гранул пластикату в розчинні активування складав 5 хв. Після сенсibilізації і активації поверхні гранули пластикату знову висушувались, що згідно рекомендацій [8], підвищує міцність зчеплення металу з полімером.

Завершальною стадією було власне міднення активованих гранул полівінілхлоридного пластикату в розчинні осадження, склад якого наведений в табл. 21.1.

Таблиця 21.1. Склад розчину хімічного міднення (г/л)

Компоненти	Вміст
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	12
Трилон Б	25
NaOH	8-10
Формалін (40%-ний), мл/л	25

Одержані результати металізації за класичною технологією у випадку використання в якості травильного агента чотирехлористого вуглецю показали, що в даному випадку не вдається надати поверхні пластикату каталітичних властивостей і осадження міді відбувається лише на незначних ділянках (рис. 21.2 а).

Кращі результати металізації гранул полівінілхлоридного пластикату були одержані при використанні в якості травильного агента хромової суміші (рис. 21.2 б). Використання хромової суміші дозволяє сформувати мідне покриття на значній поверхні гранули, хоча швидкість осадження міді, як і випадку CCl_4 , залишається низькою. Схожі результати металізації полівінілхлоридного пластикату, як і у випадку хромової суміші, були одержані і при використанні в якості травильного агенту киплячої концентрованої азотної кислоти. Покриття формувалось на незначній поверхні з низькою швидкістю.



Рис. 21.2. Фотографії гранул ПВХ пластикату після металізації за класичною технологією. Травильний агент: а) чотирихлористий вуглець, б) хромова суміш.

Таку особливість металізації полівінілхлоридного пластикату з використанням класичної технології можна пояснити присутністю в пластикаті добавок (дибутилфталат, соєва олія, стеарат кальцію, крейда) більшість з яких є гідрофобними речовинами. Для успішного проведення металізації полімерній поверхні необхідно надати гідрофільних властивостей для забезпечення хорошої змочуваності поверхні розчинами активації і осадження. В класичній технології металізації за надання гідрофільності поверхні відповідає стадія сенсibiliзації з наступним промиванням в результаті якого на поверхні утворюються гідроксиди олова [8–10]. Додатки, які входять в склад полівінілхлоридного пластикату знижують ефективність стадії сенсibiliзації в результаті чого поверхня залишається гідрофобною і є малоактивною.

Таким чином, одержані результати показали непридатність класичної технології металізації для формування на полівінілхлоридному пластикаті мідного покриття і наступного одержання

металовмісних композитів. Крім того класична технологія металізації відзначається необхідністю використання дорогіших металів є багатостадійною і вимагає багаторазового промивання та сушіння матеріалу.

З метою здешевлення та підвищення універсальності процесу металізації було запропоновано новий спосіб надання поверхні полівінілхлоридного пластикату каталітичних властивостей. Активацію поверхні пластикату проводили в результаті обробки вихідних гранул пластикату в кульовому млині порошком активного металу (по відношенню до Cu), в даному випадку Zn, з наступним промиванням водою. Така спільна обробка в кульовому млині дозволяє одержати поверхню насичену частинками каталітично активного металу, які міцно закріплені на поверхні пластикату (рис. 21.3).

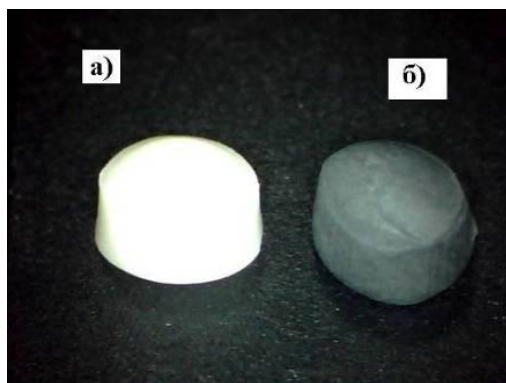


Рис. 21.3. Фотографії вихідних гранул ПВХ пластикату (а) і після обробки в кульовому млині в присутності порошку цинку (б).

Проведенні мікроскопічні дослідження з використанням растрового електронного мікроскопу (рис. 21.4) підтверджують присутність на поверхні полівінілхлоридного пластикату частинок цинку.

Дослідження виконані на растровому електронному мікроскопі в режимі контрасту по середньому атомному номеру (рис. 21.5) і детектуванні спектру характеристичного рентгенівського випромінювання поверхні (рис. 21.6) дозволили ідентифікувати склад поверхні полівінілхлоридного пластикату після обробки в кульовому млині.

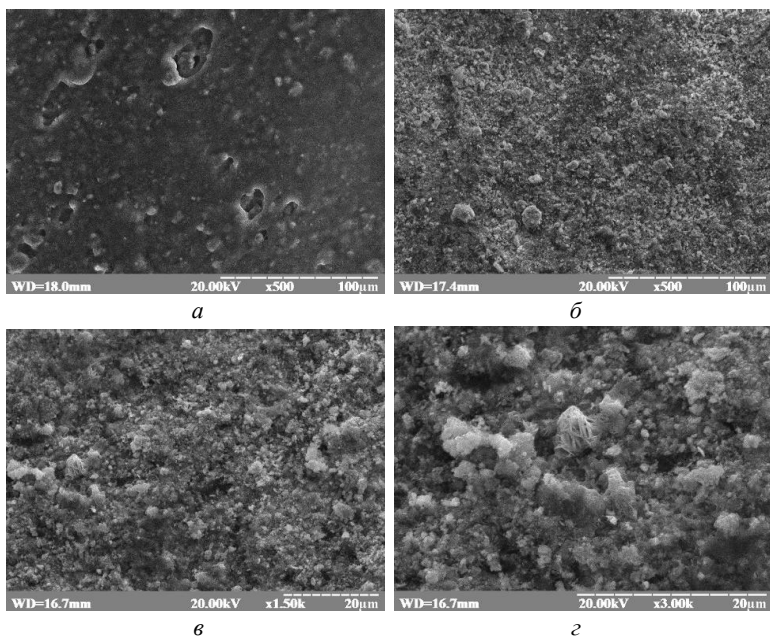


Рис. 21.4. Мікрофотографії поверхні вихідного ПВХ пластикату (а) і поверхні одержаної після обробки в кульовому млині в присутності порошку цинку (б-г).

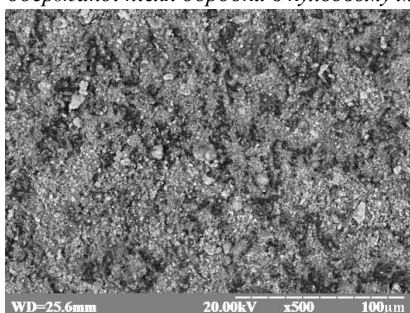


Рис. 21.5. Мікрофотографії поверхні ПВХ пластикату одержанні в режимі контрасту по середньому атомному номеру.

Як бачимо (рис. 21.5), на мікрофотографіях виконаних в режимі контрасту на поверхні полівінілхлоридного пластикату в значній кількості присутній цинк (світлі області), поряд з цим є області з меншим вмістом цинку (темні) хоча їх площа є незначною. Підтвердженням цього є спектр характеристичного рентгенівського випромінювання поверхні (рис. 21.6) на якому присутні окрім піків

цинку, піки хлору, кисню, кальцію, вуглецю, які належать елементам вихідної полівінілхлоридної композиції.

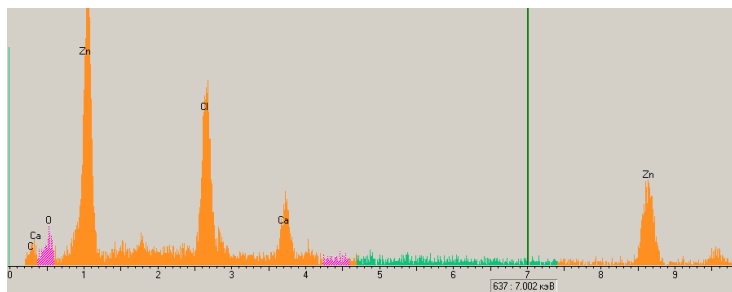


Рис. 21.6. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання поверхні ПВХ пластикату одержаної після обробки в кульовому млині в присутності порошку цинку.

Таким чином, запропонована технологія активації поверхні полівінілхлоридного пластикату є значно простішою, не вимагає використання небезпечних і дорогих речовин та дозволяє значно скоротити тривалість підготовчих стадій металізації.

Для хімічного осадження міді на активованій поверхні полівінілхлоридного пластикату було використано уже описаний розчин осадження (табл. 21.1). Швидкість осадження міді на гранулах полівінілхлоридного пластикату оцінювали за приростом маси 100 г активованого полівінілхлоридного пластикату (рис. 21.7).

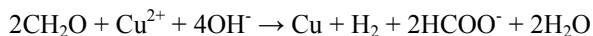


Рис. 21.7. Фотографії гранул ПВХ пластикату після обробки в кульовому млині в присутності порошку цинку (а) і після металізації (б).

Вивчення закономірностей відновлення іонів міді формальдегідом показали значну залежність швидкості осадження міді від рН розчину хімічного осадження, а також зміну самого рН розчину хімічного осадження в ході реакції. Встановлено, що в початковий

момент часу (рН=12) швидкість осадження міді на активовані полівінілхлоридні гранули становить 1,8 г/год.

Зміну рН розчину осадження в процесі хімічного міднення показано на рис. 8. Як бачимо, в процесі хімічного міднення рН розчину осадження зменшується, що пояснюється витратою луку в реакції відновлення міді формальдегідом, яке відбувається по реакції:



Таким чином на 1 моль відновленої міді витрачається 4 молі луку.

Залежність швидкості осадження міді від рН розчину хімічного осадження показана на рис. 21.9. Швидкість осадження міді суттєво залежить від рН розчину осадження. Так до рН $\approx 11,5$ швидкість міднення залишається високою (1,7-1,8 г/100 г пластикату), зниження рН розчину нижче 11,5 приводить до значного сповільнення швидкості осадження міді, яка при рН=10 зменшується у 2,5 рази. Таку залежність швидкості осадження від рН розчину можна пояснити зниженням відновних властивостей формальдегіду з підвищенням кислотності розчину [8].

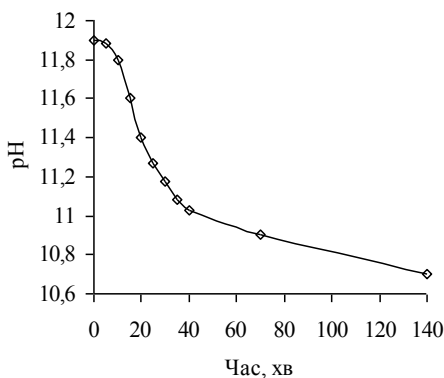


Рис. 21.8. Зміна рН розчину осадження в процесі хімічного міднення. Маса завантаження активованого пластикату 100 г/л.

Проведені дослідження з впливу рН середовища на швидкість осадження міді і зміни рН розчину осадження в процесі хімічного міднення дозволяють проводити процес металізації полівінілхлоридного пластикату в контрольованих умовах з максимально високою швидкістю.

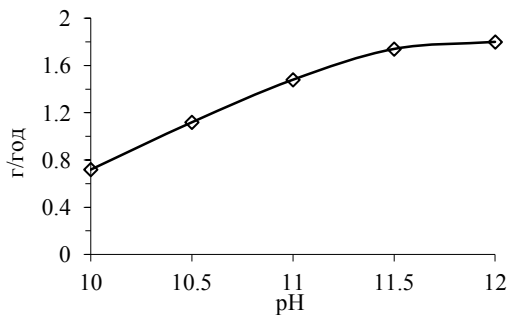


Рис. 21.9. Залежність швидкості осадження міді від рН розчину. Маса завантаження активованого пластикату 100 г/л.

Дослідження металізованої поверхні полівінілхлоридного пластику методом електронної мікроскопії показало, що поверхня рівномірно покрита шаром міді (рис. 21.10–21.12).

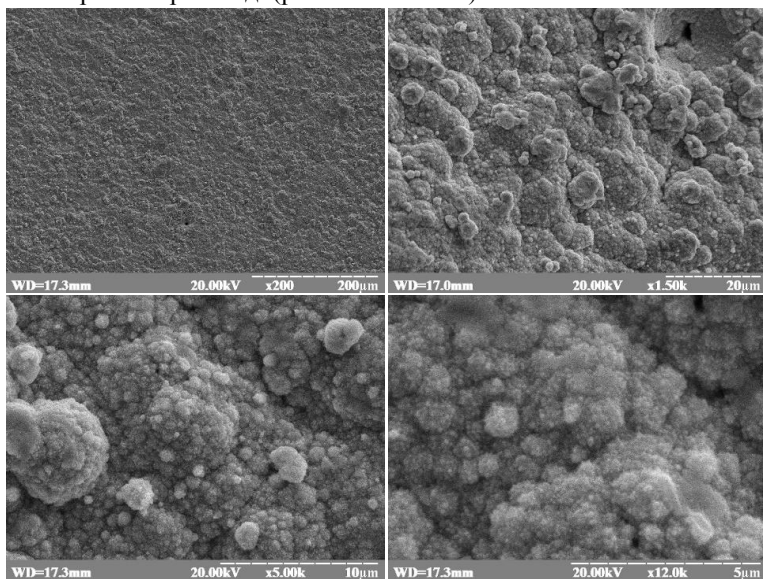


Рис. 21.10. Мікрофотографії поверхні мідненого ПВХ пластикату

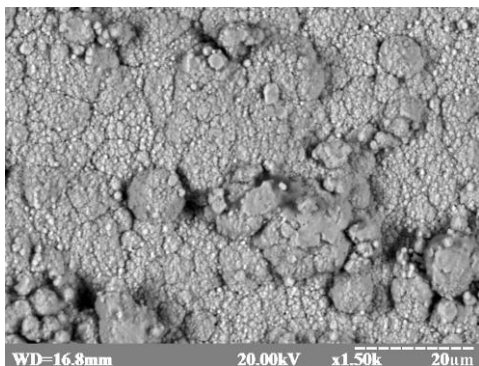


Рис. 21.11. Мікрофотографії поверхні мідненого ПВХ пластикату одержанні в режимі контрасту по середньому атомному номеру.

Результати дослідження металізованої поверхні полівінілхлоридного пластикату в режимі контрасту (рис. 21.11) показують, що мідь під час осадження з розчину утворює суцільне, щільне покриття на поверхні полімеру. Підтвердженням цього є вигляд спектру характеристичного рентгенівського випромінювання (рис. 21.12) металізованої поверхні.

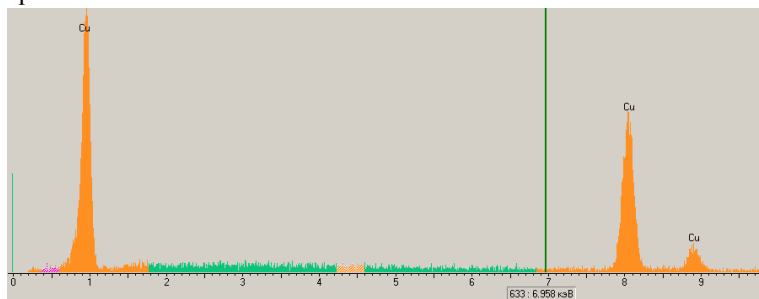


Рис. 21.12. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання мідненого полівінілхлоридного пластикату.

Як бачимо, при ідентифікованні складу металізованої поверхні на спектрі присутні лише характеристичні лінії міді, що підтверджує суцільність сформованого покриття (відсутні лінії елементів, що входять в склад початкової ПВХ композиції), а також відсутність в покритті оксидів міді.

Для дослідження фазового складу сформованого мідного покриття було проведено його рентгеноструктурний аналіз (рис. 21.13).

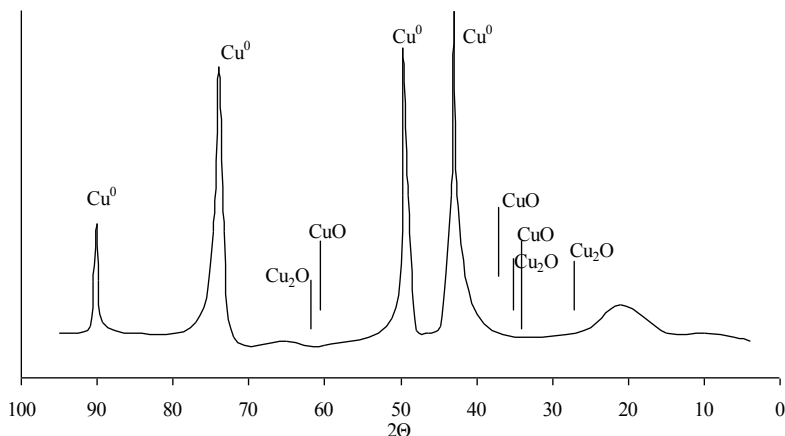


Рис. 21.13. Рентгенограма мідного покриття одержаного хімічним відновленням.

Аналіз рентгенограми показав, що в одержаному мідному покритті присутні лише рефлекси, які відповідають фазі металічної міді (43°, 50°, 74°, 91°) і відсутні рефлекси, що відповідають фазам CuO (35°, 38°, 61°) і Cu₂O (29°, 36°, 61°). Таку особливість сформованого покриття можна пояснити відсутністю пасивації міді в трилонових розчинах металізації, що було відмічено і іншими дослідниками [8].

Таким чином, використана технологія активації полімерної поверхні з наступною її металізацією дозволяє:

- не проводити попередню трудомістку підготовку полімерної поверхні;
- спростити процес міднення, виключивши багатостадійні операції травлення, підвищення змочуваності полімерної поверхні, активації і сенсibilізації поверхні коштовними реагентами, багаточисленні промивання і сушіння;
- пришвидшити процес міднення та скоротити загальну тривалість процесу;
- зробити процес економічнішим за рахунок виключення коштовних реагентів.

Технологічні та експлуатаційні властивості металонаповнених полівінілхлоридних композитів

В процесі розроблення нових композиційних матеріалів необхідно знати вплив доданків на технологічні та експлуатаційні властивості одержаних композиційних матеріалів з метою вибору, як раціональних режимів переробки, так і визначення можливих сфер та умов експлуатації розроблених матеріалів.

Металонаповнений полівінілхлоридний композит одержували безпосередньо в процесі формування виробів на литтєвій машині шляхом переробки одержаних мідних гранул полівінілхлоридного пластикату. Температура по зонах матеріального циліндра становила 150, 170, 185°C. Вміст металу в кінцевому композиті визначався вмістом металу на гранулах після металізації.

Мікрофотографії металонаповнених полівінілхлоридних композитів з різним вмістом міді приведені на рис. 21.14.

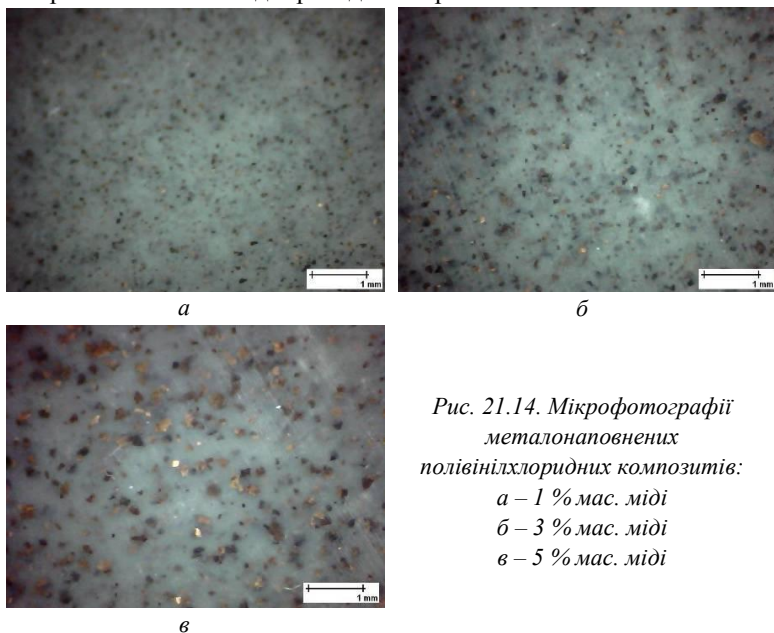


Рис. 21.14. Мікрофотографії металонаповнених полівінілхлоридних композитів:
а – 1 % мас. міді
б – 3 % мас. міді
в – 5 % мас. міді

Як бачимо, одержані металокомпозити відзначаються рівномірним розподілом міді в полімерній матриці. Розмір частинок міді в полімерній матриці зростає із збільшенням її вмісту в полімері, таку залежність

можна пояснити різною товщиною сформованого мідного покриття на полімерній поверхні. Оскільки розмір вихідних гранул полівінілхлоридного пластикату був однаковим для введення більшої кількості металу в полімерну композицію на поверхні гранули необхідно сформувати більш товсте покриття, яке має більшу міцність і в меншій мірі буде подрібнюватись під час переробки на литтєвій машині.

Однією з найважливіших технологічних властивостей композиційних матеріалів на основі полімерів є їх реологічні властивості. Інформація про реологічні властивості розроблених металокомпозитів необхідна для вибору оптимальних умов переробки, проектування формувального оснащення, контролю механічних і фізичних властивостей виробів.

Реологічні властивості одержаних металонаповнених полівінілхлоридних композитів оцінювали за значенням показника текучості розтопу, залежність якого від вмісту металу наведена на рис. 21.15.

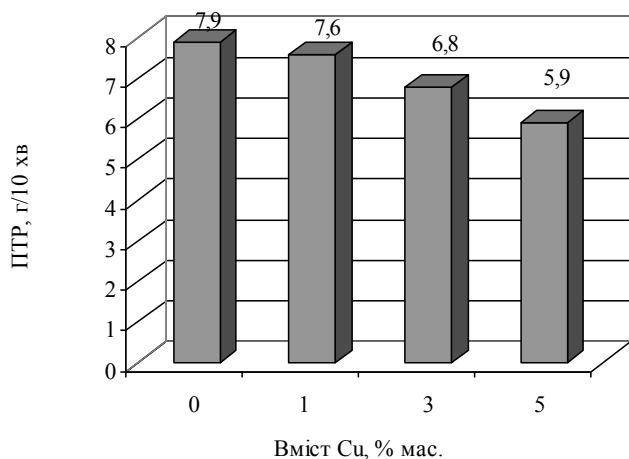


Рис. 21.15. Залежність показника текучості розтопу металонаповнених полівінілхлоридних композитів від вмісту металу.

Показник текучості розтопу закономірно знижується із збільшення вмісту металу, а значить в'язкість металонаповнених композитів зростає. Такий характер впливу металевого наповнювача на в'язкість композиції можна пояснити наступним. Оскільки металонаповненні композити переробляються при температурах, які є набагато нижчими

за температуру плавлення міді, металевий наповнювач утворює окрему тверду фазу, яка перешкоджає течії полімеру і підвищує його в'язкість. Також в'язкість розтопу буде підвищуватись внаслідок руйнування і подрібнення частинок металу на що витрачається частина енергії течії. Крім того, під час течії, в системі можливі зіткнення окремих частинок металу і втрати енергії на їх взаємне тертя, що також підвищуватиме в'язкість системи. З підвищенням вмісту металу в композиції вплив цих факторів буде збільшуватись і в'язкість матеріалу закономірно зростає.

Дослідження впливу кількості металу на фізико-механічні властивості металовмісних композитів (табл. 21.2) показав, що при вмісті міді в композиті 1-3 % мас. міцність при розриванні залишається практично незмінною, в цей же час відносне видовження зменшується. Для композиції з 5% мас. міді поряд з подальшим зменшенням значення відносного видовження, також знижується і міцність при розриванні. Такі залежності міцності при розриванні і відносного видовження від вмісту металу в композиті можна пояснити зростанням гетерогенності системи, що в першу чергу впливає на відносне видовження.

В цей же час, вплив кількості металу на твердість за Брінеллем композитів проявляється у її поступовому зростанні при збільшенні кількості металу, що можна пояснити загальним збільшення в композиції компоненту з більшою твердістю (міді).

Таблиця 21.2. Фізико-механічні властивості металонаповнених полівінілхлоридних композитів

№	Вміст міді, % мас.	σ_p , МПа	ε_p , %	НВ, Н/мм ²
1	0	18,8	255	10,4
2	1	18,9	234	10,9
3	3	18,2	200	11,2
4	5	17,5	186	12,9

σ_p – міцність при розриванні, ε_p – відносне видовження, НВ – твердість за Брінеллем

Під час дослідження теплофізичних властивостей металовмісних полівінілхлоридних композитів (рис. 21.16) не вдалося встановити границі фазових переходів. Вихідний полівінілхлоридний пластикат і одержані на його основі металовмісні композити є типовими еластомерами для яких характерні високі зворотні деформації в області кімнатних

температур. Необхідно відмітити, що введення у вихідний пластикат міді в області низьких температур практично не впливає на еластичність композиції. В загальному металевий наповнювач зміщує термомеханічні криві в область вищих температур, що пояснюється зростанням в композиції інертного при температурах досліджуваного компоненту.

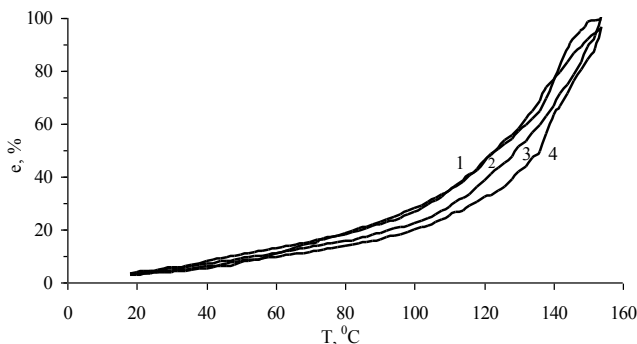


Рис. 21.16. Термомеханічні криві металовмісних полівінілхлоридних композитів.
Вміст міді, % мас.: 1- 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5.

Дослідження електричних властивостей одержаних металовмісних композитів показує, що присутність в композиційному матеріалі міді впливає на їх питомий об'ємний (ρ_v) і поверхневий (ρ_s) електричний опір (табл. 21.3).

Таблиця 21.3. Електричні властивості металонаповнених полівінілхлоридних композитів

№	Вміст міді, % мас.	ρ_v , Ом·м	ρ_s , Ом
1	0	$2 \cdot 10^{13}$	$26 \cdot 10^{10}$
2	1	$35 \cdot 10^{12}$	$25 \cdot 10^{10}$
3	3	$9 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{10}$
4	5	$3,1 \cdot 10^{10}$	$15 \cdot 10^9$

Як бачимо, об'ємний опір, який характеризує опір матеріалу при проходженні через нього постійного струму, в більшій мірі залежить від кількості металу в композиті, в порівнянні з поверхневим опором, який характеризує опір матеріалу при проходженні струму по його поверхні. Таку особливість, очевидно, можна пояснити присутністю на поверхні полівінілхлориду різноманітних функційних і полярних груп, які здатні

сорбувати вологу, тим самим підвищуючи провідність поверхні. За достатньо високої провідності поверхні і при низькому вмісті металу його вплив на загальну провідність є незначним в порівнянні з впливом на об'ємний опір.

Висновок

Таким чином, розроблена проста технологія металізації полівінілхлоридного пластикату, яка відзначається простотою і ефективністю, може бути використана для одержання металовмісних полімерних композиційних матеріалів. Введення металу в полімерну матрицю у вигляді сформованого на полімерній поверхні металевого покриття дозволяє одержати металовмісні полівінілхлоридні композити, які відзначаються рівномірним розподілом металу в полімерній матриці та характеризуються задовільними технологічними і експлуатаційними властивостями, які можна змінювати вмістом металу на стадії металізації полімерної поверхні.

-
1. Мамуня С.П., Юрженко М.В., Лебедев Є.В. та ін. Електроактивні полімерні матеріали. К.: Альфа Реклама, 2013. 402 с.
 2. Садаков Г.А. Гальванопластика: справочное пособие. М.: Машиностроение, 2004. 400 с.
 3. Ивон А.И., Лавров Р.И., Мысов О.П., Черненко И.М. Создание металлических покрытий на диэлектрических поверхностях. *Вопросы химии и химической технологии*. 2003. № 1. С. 116–119.
 4. Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. Л.: Машиностроение, 1977. 80 с.
 5. Медведев А.М. Технология производства печатных плат. М.: Техносфера, 2005. 360 с.
 6. Пирогова Е.В. Проектирование и технология печатных плат. М.: Форум:Инфра-М, 2005. 560 с.
 7. Мелащенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков. Мн.: Беларусь, 1987. 176 с.
 8. Шалкаускас М., Ваишялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1972. 168 с.
 9. Шалкаускас М., Ваишялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. 144 с.
 10. Капица М. Активация поверхности диэлектрика. *Технологии в электронной промышленности*. 2005. № 5. С. 22–25.

Розділ 22

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЗМІЦНЮВАЛЬНОГО ПОКРИТТЯ НА ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАНАХ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

**Наталія БАРАН, Тарас ГРИЦЕНКО, Марія ЄВТУШЕНКО,
Олександр ГРИЦЕНКО**

*Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери 12, м. Львів 79013, Україна
e-mail: natalia.m.baran@lpnu.ua*

Вступ

Великою зацікавленістю дослідників, завдяки інтенсивно зростаючому використанню у різних галузях науки і практики [1-3], відзначаються синтетичні гідрогелеві матеріали. Значна частина сучасних досліджень в галузі гідрогелів спрямована на розроблення та синтез матеріалів з покращеними властивостями з можливістю використання в медицині та біотехнології – тканинній інженерії, направлений доставці ліків, створенні імплантів, захисних медичних пов'язок, лікарських засобів пролонгованої дії тощо [4-7].

Гідрогелеві матеріали одержують на основі гідрофільних поперечно-зшитих полімерів, які здатні набрякати у воді і формувати нерозчинну об'ємну гідратовану сітку [8]. Здатність до водопоглинання забезпечує гідрогелям проникність для низькомолекулярних речовин, а також унікальний комплекс цінних фізико-хімічних та медико-біологічних властивостей – регульована в широких межах сорбційна здатність, біосумісність, м'яка тканеподібна консистенція, нетоксичність і ін. Саме завдяки високій проникності для рідин та газів, а також здатності сорбувати низькомолекулярні речовин, полімерні гідрогелі широко використовують для виготовлення різного роду дифузійних мембран [9].

Існуючий на даний час асортимент гідрогелевих матеріалів забезпечує виготовлення величезної кількості різних типів мембран на їх основі, які, залежно від необхідного комплексу властивостей, знаходять використання у різних галузях науки та практики. Комплекс властивостей гідрогелевих мембран залежить від природи та пористої структури полімерної матриці. Серед гідрогелевих матеріалів на даний час широке використання знаходять гідрогелі на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП). Завдяки своїм унікальним властивостям, зокрема здатністю до набрякання, високою проникністю для водних та інших розчинів, біотолерантністю гідрогелеві матеріали на основі прищеплених кополімерів поліГЕМА з ПВП (пГЕМА-пр-ПВП) ефективно використовуються для виготовлення мембранних пристроїв, зокрема медичного призначення [10, 11]. Проте істотним недоліком, що різко обмежує застосування таких мембран, є їх невисока механічна міцність. Тому актуальним на даний час залишається пошук зміцнювальних матеріалів, а також розроблення ефективних методів модифікування гідрогелевих мембран на основі кополімерів пГЕМА-пр-ПВП.

Одним із способів вирішення даної проблеми є створення композиційних матеріалів модифікуванням полімерних гідрогелів різними способами [12-14]. Серед методів модифікації полімерних матеріалів привертають увагу фізичні методи, оскільки вони дають можливість без суттєвих матеріальних затрат створити матеріали з специфічними властивостями. Така модифікація дозволяє цілеспрямовано змінювати окремі характеристики вже використовуваних полімерів і тим самим розширити сфери їх застосування.

Встановлена можливість модифікування гідрогелевих мембран тонкими гетеро шарами одержанням плівкових покриттів методом осадження з багатокомпонентних полімерних розчинів [15]. Метод осадження модифікувальних шарів з розчинів забезпечує одержання на гідрогелевих мембранах тонких плівок рівномірних за товщиною, з прогнозованою структурою та властивостями. Даний метод також дозволяє у широких межах змінювати природу та склад зміцнювального шару, водночас, надаючи композиційним мембранам додаткових спеціальних властивостей. Під час одержання композиційних двошарових мембран методом осадження модифікувального шару на гідрогелеву мембрану-підкладку велику увагу необхідно приділяти

вибору складу модифікувального розчину та структурі гідрогелевої підкладки для забезпечення між ними доброї адгезії [16].

Перспективними для модифікування гідрогелевих мембран на основі кополімерів пГЕМА-пр-ПВП є розчини на основі аліфатичних поліамідів з ПВП [17, 18]. Поліаміди, через наявність у макромолекулах полярних амідних груп, які зумовлюють сильні міжмолекулярні взаємодії за участю водневих зв'язків, характеризуються комплексом цінних властивостей, зокрема змочуваністю, хімічною стійкістю, еластичністю і високою механічною міцністю [19, 20]. ПВП займає особливе місце серед великого кола водорозчинних полімерів завдяки його унікальним властивостям – поверхнева активність, висока гідрофільність, широкий діапазон розчинності, чітко виражена схильність до комплексоутворення [7]. Крім того, ПВП широко використовується у мембранних технологіях [18, 21]. Плівки, сформовані на основі розчинів поліамід/ПВП у мурашиній кислоті, характеризуються гідрофільними властивостями та підвищеними міцнісними характеристиками [17]. Встановлено також добру сумісність ПА-6 з ПВП [17].

Формування поліамідного покриття на гідрогелевій плівці забезпечує покращення її міцнісних характеристик, зменшення товщини, отримання бездефектного поверхневого шару. Крім підвищення фізико-механічних властивостей, зміцнювальний матеріал повинен забезпечити селективно-проникні характеристики гідрогелевої мембрани. Для практики, найбільш цікавими є гідрогелі з максимальною кількістю води, вміст якої залежить від пористості матеріалу. Водночас зв'язок модифікувального шару з гідрогелевою підкладкою здійснюється, в основному, внаслідок затікання розчину в пори підкладки і затвердіння його у вигляді “гачків”, що, звичайно, буде впливати на вільний об'єм пор і, відповідно, на сорбційно-дифузійні характеристики композиційних мембран.

Метою даної роботи є дослідження закономірностей зміцнення гідрогелевих плівок на основі пГЕМА-пр-ПВП кополімерів модифікуванням їх поліамід/ПВП шаром і формування композиційних гідроцелевих мембран з необхідною міцністю та осмотичною проникністю.

Матеріали і методи досліджень

Як гідрогелеві мембрани-підкладки використовували гідрогелеві плівки на основі кополімерів пГЕМА з ПВП [22]. Для одержання зміц-

нювального покриття використано суміш аліфатичного поліаміду (ПА-6) з ПВП, розчинених у мурашиній кислоті (МК) різної концентрації. Для формування двошарових композиційних мембран використовували: 2-гідроксіетилметакрилат (Sigma Chemical Co), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 130 Н/м^2 , $T_{\text{кип.}}=351\text{К}$); полівінілпіролідон з ММ $12 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$ (медичний, високої очистки) і $360 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$ (кваліфікації “фарм.”) перед використанням сушили при 338 К у вакуумі 2-3 год; персульфат калію (ПСК); воду дистильовану; поліамід (ПА-6); мурашину кислоту (МК) маркування “ч”.

Формування двошарових композиційних мембран здійснювали за розробленим двостадійним методом [15], який полягає в одержанні гідрогелевої мембрани-підкладки на основі кополімерів ГЕМА з ПВП з наступним її модифікуванням ультратонким шаром суміші ПА-6/ПВП.

Для визначення водовмісту (W , %) використовували ваговий метод [23], який полягає у вимірюванні різниці маси сухого та кінцевого зразків. Вимірювання проникності мембран на прикладі натрію хлориду здійснювали методом осмосу [24]. Величину поверхневої адсорбції (A , кг/м^2) та фізико-механічні властивості (границю міцності (σ , МПа) та відносне видовження під час проривання (ϵ , %)) синтезованих мембран визначали згідно методик [17].

Результати досліджень та їх обговорення

Для одержання зміцнювального шару використано модифікувальний розчин ПА-6/ПВП у мурашиній кислоті. Осадження зміцнювального шару відбувається у присутності води набряклої гідрогелевої мембрани-підкладки. Осадження здійснюється внаслідок зменшення розчинності суміші ПА-6/ПВП, викликаного змішуванням вільної води з об'єму гідрогелю з мурашиною кислотою.

На першому етапі досліджень встановлено умови формування гідрогелевої підкладки, а саме – вміст води у вихідній композиції, температурний режим полімеризації, а також умови гідратації одержаних гідрогелевих плівок. Встановлено вплив складу вихідної полімер-мономерної композиції (ПМК) на фізико-механічні властивості одержаних гідрогелевих плівок на основі пГЕМА-пр-ПВП кополімерів, які використовували як підкладки для одержання композиційних двошарових мембран (рис. 22.1).

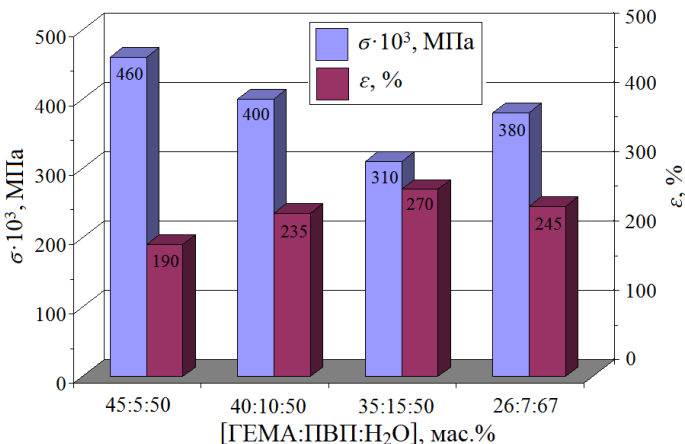


Рис. 22.1. Вплив складу ПМК на фізико-механічні властивості гідрогелевих мембран на основі пГЕМА-пр-ПВП кополімерів.

З представлених результатів спостерігається чітка закономірність – збільшення вмісту ПВП у гідрогелях супроводжується покращенням їх еластичності та погіршенням міцнісних характеристик. Попередніми дослідженнями встановлено, що ефективність прищеплення полівінілпіролідону зменшується із збільшенням його вмісту у вихідній композиції [31, 50]. Неприщеплений ПВП вимивається із зразків під час їх гідратації, внаслідок чого в набряклому полімері зменшується кількість ланцюгів ПВП, які сприймають навантаження, що і призводить до зменшення міцності. Водночас, внаслідок вимивання неприщепленого ПВП утворюються додаткові пори, присутність яких полегшує конформаційні зміни під час деформації зразка і, таким чином, зростання відносного видовження. Як бачимо, гідрогелеві плівкові матеріали на основі кополімерів пГЕМА-пр-ПВП характеризуються недостатніми міцнісними характеристиками (рис. 22.1), що значно обмежує їх придатність для виготовлення мембран та потребують необхідності їх модифікації.

При отриманні багат шарових композиційних плівок основним чинником, який впливає на їх експлуатаційні характеристики є адгезія між шарами, яка, звичайно, буде залежати від технологічних параметрів процесу одержання композитів. У нашому випадку, основними чинниками впливу на поверхневу адгезію є склад та товщина (δ , мм) гідрогелевої мембрани-підкладки, склад модифікувального розчину, а

також тривалість стадії модифікування ($\tau_{\text{мод}}$, хв), тобто час витримки гідрогелевої підкладки у модифікувальному розчині. В роботі величину адгезії зміцнювального шару до гідрогелевої підкладки оцінювали на основі дослідження значення величини поверхневої адсорбції (A , $\text{кг}/\text{м}^2$) на поверхні гідрогелевої підкладки.

Першочергово було досліджено вплив складу гідрогелевої підкладки, зокрема вмісту ПМК та води (розчинника) у вихідній композиції, на поверхневу адсорбцію. На рис. 22.2. представлені результати дослідження композиційної мембрани з гідрогелевою підкладкою (товщиною $\delta=0,5\text{мм}$) для синтезу якої використано ПВП $\text{MM}_{\text{ПВП}}=360 \cdot 10^3$.

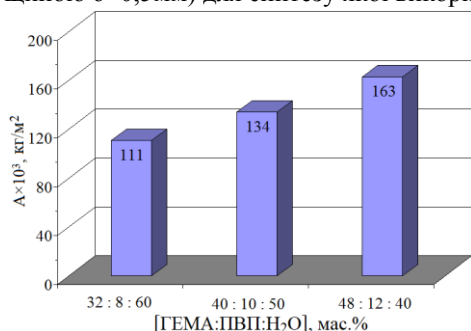


Рис. 22.2. Вплив співвідношення ГЕМА:ПВП:Н₂О у гідрогелевій підкладці на значення величини поверхневої адсорбції (A , $\text{кг}/\text{м}^2$).

Як модифікувальний розчин використано розчин з наступними характеристиками: (ПА-6/ПВП):МК=7:93 мас.%; ПА-6:ПВП=95:5 мас.%; $\text{MM}_{\text{ПВП}}=12 \cdot 10^3$; [МК]=80 мас.%; $\tau_{\text{мод}}=5$ хв. Встановлено, що із збільшенням кількості ПМК у гідрогелі величина A (за однакового складу модифікувального розчину) зростає, що викликано міжмолекулярними взаємодіями і спричиненими ними конформаційними змінами, які відбуваються під час насичення поверхні гідрогелю макромолекулами поліаміду. Водночас, це пов'язано з тим, що частина ПВП, який не вступив у реакцію прищеплення, під час гідратації вимивається [22, 23], що призводить до утворення додаткових пор, які заповнюються модифікувальним розчином. Однак, підвищення вмісту розчинника викликає пониження адгезії зміцнювального шару до гідрогелевої підкладки і, відповідно, зменшення A . Найкраще значення величини поверхневої адсорбції характерне для гідрогелевих плівок, одержаних на основі вихідної композиції складу ГЕМА:ПВП:Н₂О=48:12:40 мас.%. Підвищення кількості полівінілпіролідону у вихідній композиції негативно впливає на її технологічні влас-

тивості (погіршується текучість та дозування) та умови полімеризації (зростає час розчинення ПВП та видалення повітря з композиції).

Зв'язок зміцнювального шару з гідрогелевою підкладкою забезпечується, в основному, завдяки сорбції модифікувального розчину порами гідрогелю. Тому, закономірно, що адгезія зміцнювального шару до гідрогелевої підкладки буде залежати від такого технологічного параметру процесу, як тривалість модифікування – час витримання гідрогелевої підкладки у модифікувальному розчині (рис. 22.3). Досліджували композиційні мембрани, які складаються із гідрогелевої підкладки на основі вихідної композиції складу НЕМА:ПВП:Н₂О = 48:12:40 мас.% та зміцнювального шару, для формування якого використано модифікувальний розчин із співвідношенням ПА-6:ПВП=95:5 мас.%. Як свідчать отримані результати, збільшення часу контактування гідрогелевої мембрани-підкладки з модифікувальним розчином викликає збільшення значення величини поверхневої адсорбції. Зокрема, досліджено вплив товщини гідрогелевої підкладки (рис. 22.3 а), концентрації модифікувального розчину (рис. 22.3 б), концентрації мурашиної кислоти (рис. 22.3 в) та молекулярної маси ПВП (у ПМК та модифікувальному розчині) (рис. 22.3 г) на величину A та зміну її в часі. Як бачимо (рис. 22.3 а), зі збільшенням товщини гідрогелевого шару значення величини поверхневої адсорбції дещо зростає. Значення величини поверхневої адсорбції зростає із збільшенням вмісту суміші ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині (рис. 22.3 б) та концентрації НСООН (рис. 22.3 в). Під час формування зміцнювального шару на гідрогелевій плівці відбуваються два процеси – осадження полімерної суміші ПА/ПВП водою (гідрогелева підкладка знаходиться в набряклому стані) і утворення фізичних міжмолекулярних зв'язків між ПА і ПВП осадженої суміші та функціональними групами кополімеру пГЕМА-пр-ПВП мембрани-підкладки. Очевидно, що підвищення вмісту суміші ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині буде сприяти інтенсифікації цих процесів. Збільшення концентрації НСООН у модифікувальному розчині може свідчити про факт сильної взаємодії кислоти, як розчинника, з поліамідом, внаслідок чого зменшується частка міжмолекулярної взаємодії ПА-6 з ПВП, що впливає на конформацію макромолекул поліаміду. Зменшення взаємодії ПА-6 з ПВП викликає випрямлення макромолекул ПА та посилення їх взаємодії з функціональними групами пГЕМА-пр-ПВП кополімеру. Вода у цьому випадку діє як розбавлювач

розчину і не виступає співрозчинником, послаблюючи сольватацію кислотою макромолекул поліаміду. Встановлено суттєвий вплив молекулярної маси ПВП на значення величини поверхневої адсорбції. Зокрема, використовували ПВП різної молекулярної маси, як для одержання гідрогелевої підкладки, так і у модифікувальному розчині.

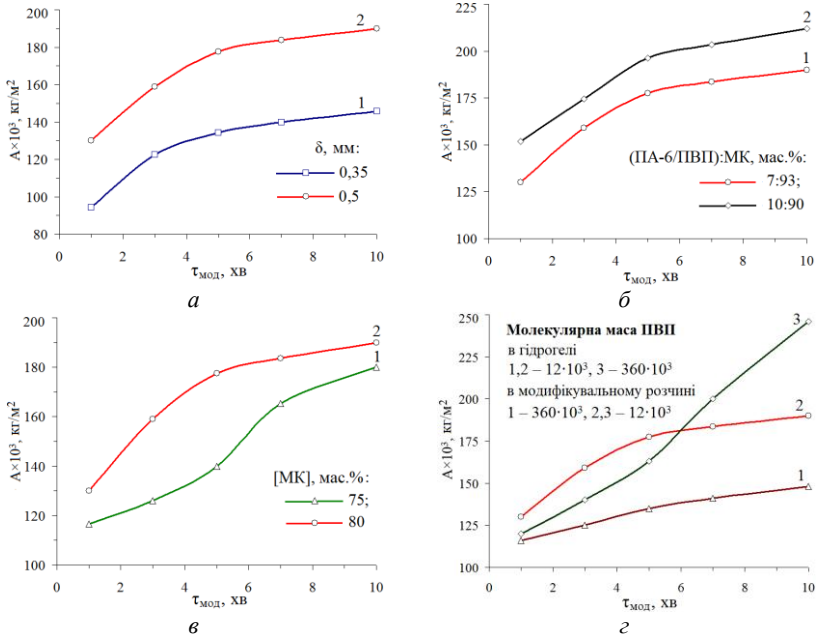


Рис. 22.3. Зміна значення величини поверхневої адсорбції (A , $\text{кг}/\text{м}^2$) в часі, залежно від товщини гідрогелевої підкладки (а), концентрації модифікувального розчину (б), концентрації мурашиної кислоти (в) та молекулярної маси ПВП (г):

а - Гідрогелева підкладка: $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$; Модифікувальний розчин: (ПА-6/ПВП):МК= 7:93 мас.%; $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$; $C_{\text{МК}} = 80$ мас. %.

б - Гідрогелева підкладка: $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$; $\delta = 0,5 \text{ мм}$. Модифікувальний розчин: $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$; $C_{\text{МК}} = 80$ мас. %.

в - Гідрогелева підкладка: $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль; $\delta = 0,5 \text{ мм}$. Модифікувальний розчин: (ПА-6/ПВП):МК=7:93 мас.%; $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$;

г - Гідрогелева підкладка: $\delta = 0,5 \text{ мм}$. Модифікувальний розчин: (ПА-6/ПВП):МК=7:93 мас.%; $C_{\text{МК}} = 80$ мас. %.

Використання у вихідній полімер-мономерній композиції ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ сприяє зростанню A (рис. 22.3 г, кр. 3). У цьому випадку

макроланцюги високомолекулярного ПВП розрихлюють полімерну сітку (внаслідок прищеплення поліГЕМА до ПВП і утворення полімерної сітки з меншою густиною зшивання), у вільний простір якої дифундує форміатний розчин полімерної суміші ПА-6/ПВП.

Під час використання у полімер-мономерній композиції ПВП з меншою молекулярною масою ($12 \cdot 10^3$ г/моль), величина поверхневої адсорбції зменшується (рис. 22.3 г, кр. 1). Можливо, модифікувальний розчин проникає в поверхневий шар гідрогелевої підкладки у меншій кількості, утворюючи на її поверхні плівку. Як показують результати досліджень, адгезія шару на основі ПА-6/ПВП є вищою у композиційних мембранах, для зміцнення яких використовувалися модифікувальні розчини з ПВП меншої молекулярної маси. Водночас, можна відмітити, що модифікувальний розчин, який містить ПВП з $MM=12 \cdot 10^3$ г/моль дифундує в гідрогель з більшою швидкістю, однак формування щільної плівки на основі ПА-6/ПВП зменшує A (рис. 22.3 г, кр. 2).

На основі аналізу одержаних експериментальних даних можливо представити залежність впливу величини значення величини поверхневої адсорбції на міцнісні характеристики синтезованих композиційних плівок, які характеризували граничним напруженням на прорив (рис. 22.4).

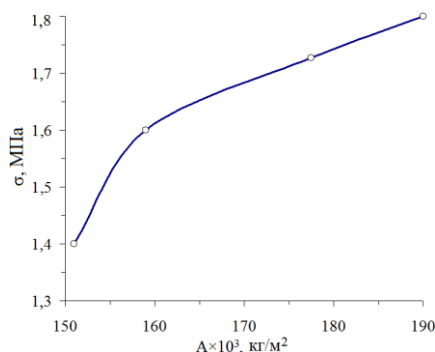


Рис. 4. Залежність напруження (σ , МПа) під час проривання композиційних гідрогелевих плівок від величини поверхневої адсорбції (A , кг/м^3)

Гідрогелева підкладка:

ГЕМА:ПВП: H_2O =48:12:40 мас.%;

$MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$; $\delta = 0,5$ мм.

Модифік. розчин: (ПА-

6/ПВП):МК=7:93 мас.%; ПА-

6:ПВП=95:5 мас.%;

$MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$; $C_{\text{МК}}=80$ мас.%

Зростання величини поверхневої адсорбції викликає підвищення міцності одержаних композиційних плівок, що підтверджує утворення ущільненого, міцного приповерхневого шару на основі ПА-6/ПВП. Міцнісні характеристики плівок оцінювали руйнівним напруженням під час проривання (σ , МПа), еластичність – відносним видовженням під

час проривання (ε , %). Дослідні зразки використовувалися у набряклому стані. Встановлено (рис. 22.3 г), що підвищення вмісту ПВП у вихідній композиції та структурі гідрогелевої підкладки забезпечує зростання величини поверхневої адсорбції. Водночас, підвищення вмісту ПВП у складі гідрогелевої підкладки викликає зниження її механічної міцності та підвищення еластичності (рис. 22.1). Для встановлення оптимального вмісту зміцнювального шару, були одержані плівки з модифікувального розчину складу ПА-6:ПВП=95:5 мас.% з різною концентрацією суміші ПА-6/ПВП у мурашиній кислоті (рис. 22.5).

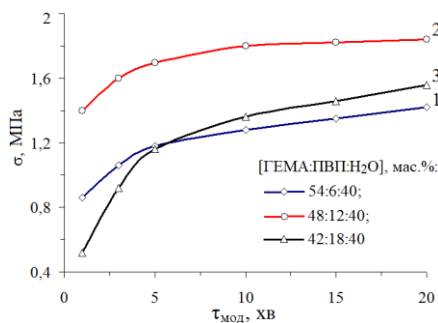


Рис. 22.6. Залежність напруження під час проривання композиційних мембран від складу ПМК та часу модифікування: Гідрогелева підкладка: $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль, $\delta = 0,5$ мм. Модифікувальний розчин: (ПА-6/ПВП):МК=7:93 мас.% [ПА-6/ПВП] = 7 мас.%; ПА-6:ПВП=95:5 мас.%; [МК]=80 мас.%.

Результати, представлені на рис. 22.1 свідчать про зменшення міцності гідрогелевих плівок із збільшенням концентрації ПВП у ПМК. У випадку композиційних двошарових плівок вплив вмісту ПВП у гідрогелевій підкладці має екстремальний характер – найбільшою міцністю на прорив характеризуються двошарові мембрани із співвідношенням ГЕМА:ПВП:Н₂О= 48:12:40 мас.% у гідрогелевій підкладці (рис. 22.6, крива 2). Міцність композиційних плівок зростає із збільшенням часу контакту мембрани-підкладки з розчином ПА-6/ПВП. Ці зміни пов'язані із зростанням величини поверхневої адсорбції на поверхневому шарі гідрогелевої підкладки (рис. 22.3), зростанням товщини зміцнювального шару вищої міцності внаслідок утворення міжмолекулярних фізичних зв'язків.

Встановлено залежність міцнісних характеристик двошарових плівок від $MM_{\text{ПВП}}$ та товщини мембрани-підкладки. Як показують одержані результати (рис. 22.7), у випадку використання для синтезу гідрогелевої підкладки ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль (зразок 2) міцність двошарових плівок є вищою, порівняно з плівками, гідрогелева підкладка яких одержана у присутності ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль

(зразок 1). Водночас на міцнісні характеристики композиційних мембран впливає і різна молекулярна маса ПВП, який присутній у модифікувальному розчині (Зразки 1 та 3).

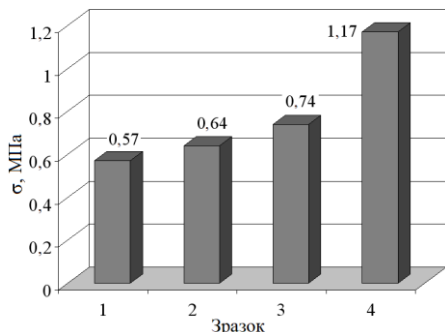


Рис. 22.7. Вплив $MM_{\text{ПВП}}$ і товщини гідрогелевої підкладки на міцність композиційних мембран: Гідрогелева підкладка: ГЕМА:ПВП:Н₂О = 48:12:40 мас.%; $MM_{\text{ПВП}}$: 1 – $12 \cdot 10^3$, 2–4 – $3,6 \cdot 10^5$; δ , мм: 1–3 – 0,5, 4 – 0,3
Модифік. розчин: (ПА-6/ПВП):МК=7:93 мас.%; ПА-6:ПВП = 95:5 мас.%; $MM_{\text{ПВП}}$, г/моль: 1, 2 – $3,6 \cdot 10^5$, 3, 4 – $12 \cdot 10^3$

Це можна пояснити тим, що ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль у гідрогелевій плівці сприяє, як було відзначено вище, розрихленню полімерної сітки, вільний об'єм якої заповнюється інтерполімером на основі ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль з утворенням жорсткого шару. З використанням ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль під час синтезу полімерної матриці, модифікувальний розчин проникає в об'єм гідрогелю у значно меншій кількості, утворюючи, в основному, плівку на поверхні, зв'язок якої з гідрогелевою підкладкою є значно слабшим, а тому і вплив її на загальну міцність композиційної плівки є меншим. Встановлено, що міцність композиційних мембран за однакового часу витримування гідрогелевої підкладки у модифікувальному розчині зростає зі зменшенням її товщини (рис. 22.7, зразки 2 та 4), що свідчить про більший вклад зміцнювального шару у загальну міцність композиційних мембран, особливо, коли цей шар є співрозмірний з товщиною гідрогелевої підкладки.

Важливими експлуатаційними характеристиками гідрогелевих матеріалів є їх набрякання у розчинниках, оскільки саме ця властивість визначає такі властивості матеріалу, як еластичність, біотолерантність, сорбційну здатність та проникність для низькомолекулярних речовин. Кополімери пГЕМА-пр-ПВП характеризуються відносно високою здатністю до сорбції води та інших розчинників та високою осмотичною проникністю для розчинених низькомолекулярних речовин [22].

Тому, важливим завданням було дослідити, як вплине на ці характеристики присутність зміцнювального шару на поверхні гідрогелевих плівок.

Здатність до набрякання одержаних матеріалів характеризували їх водовмістом (W , %) (рис. 22.8). Для досліджень використані композиційні мембрани, які складаються із гідрогелевої підкладки на основі вихідної композиції складу НЕМА:ПВП:Н₂O=48:12:40 мас.% та зміцнювального шару, для формування якого використано модифікувальний розчин із співвідношенням (ПА-6/ПВП):МК = 7:93 мас.% та ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.%. Дослідженнями встановлено, що збільшення часу витримки гідрогелевих плівок у модифікувальному розчині (рис. 22.8 а) призводить до зменшення водовмісту композиційних мембран. Це є закономірно, оскільки сорбційна здатність мембран залежить від об'єму їх пор. В даному випадку із збільшенням часу модифікування гідрогелевої підкладки, пропорційно зростає кількість поліаміду у порах шару підкладки, який контактує із модифікувальним розчином.

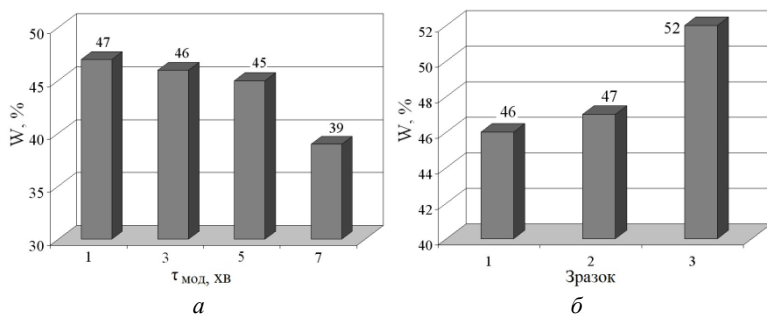


Рис. 22.8. Залежність водовмісту (W , %) композиційних мембран від часу модифікування (а) та молекулярної маси ПВП (б). а – Гідрогелева підкладка:

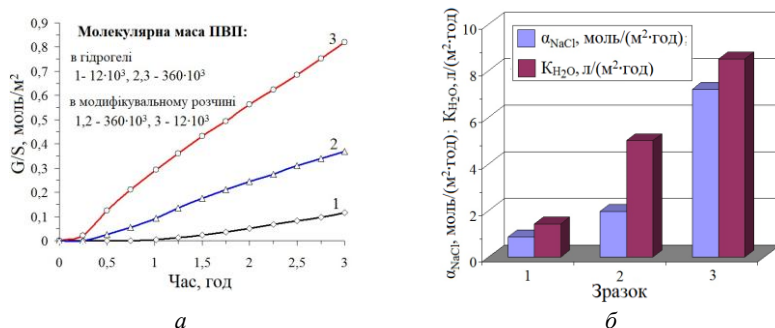
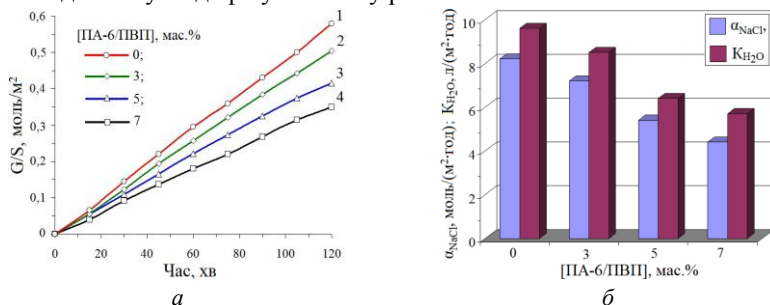
$MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$. Модифікувальний розчин: $MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10$.

б – Гідрогелева підкладка: $MM_{\text{ПВП}}$, г/моль: 1 – $12 \cdot 10^3$, 2, 3 – $360 \cdot 10^3$.

Модифікувальний розчин: $MM_{\text{ПВП}}$, г/моль: 1, 2 – $360 \cdot 10^3$, 3 – $12 \cdot 10$

Попередніми дослідженнями встановлено, що підвищення молекулярної маси ПВП підвищує здатність до набрякання гідрогелів на основі кополімерів пГЕМА-пр-ПВП [22]. Ця закономірність характерна і для одержаних композиційних матеріалів. Як бачимо (рис. 22.8 б), композиційні плівки, гідрогелева підкладка яких одержана з використанням ПВП з $MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$ г/моль, характеризуються вищим водовмістом, порівняно з підкладками, які одержані у присутності ПВП з $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль.

Проникність одержаних двошарових плівок характеризували за результатами дослідження процесу осмосу модельної речовини (натрію хлориду) з водного розчину (рис. 22.9, 22.10). Осмотична проникність композиційних мембран погіршується, порівняно з немодифкованою гідрогелевою підкладкою (рис. 22.9 а). Закономірно, що зменшення осмотичної проникності відбувається із збільшенням вмісту суміші поліамід/ПВП у модифікувальному розчині.



Це є результатом того, що із збільшенням вмісту ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині, на гідрогелевій підкладці утворюється більш щільний ПА-6/ПВП шар. Закономірно, що із збільшенням вмісту ПВП у складі гідрогелевої підкладки осмотична солепроникність зростає (рис. 22.9 б). Як і у випадку впливу на адгезійну міцність та фізико-механічні характеристики, на осмотичну проникність композиційних мембран також впливає молекулярна маса ПВП (рис. 22.10). Найвища осмотична проникність та коефіцієнти соле- та водопроникності (рис. 22.10 а) характерні для композиційних плівок у випадку використання у модифікувальному розчині ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль, а у гідрогелевій підкладці ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль за часу витримки гідрогелевої підкладки в модифікувальному розчині $\tau_{\text{мод}} = 5$ хв.

Висновки

Встановлено закономірності зміцнення гідрогелевих плівок на основі кополімерів ГЕМА з ПВП за допомогою формування зміцнювального шару на основі суміші поліамід/ПВП на поверхні набряклої гідрогелевої плівки.

Міцнісні характеристики композиційних двошарових мембран прямопропорційно залежать від величини поверхневої адсорбції на поверхні гідрогелевої підкладки. Поверхнева адсорбція зростає зі збільшенням концентрації ПА-6/ПВП, часу витримування гідрогелевої підкладки в модифікувальному розчині у випадку введення до складу гідрогелевої підкладки полівінілпіролідону з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль.

Встановлено, що міцність композиційних мембран можна регулювати в широких межах, використовуючи ПВП різних молекулярних мас. Використання ПВП з $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль у модифікувальному розчині та ПВП з молекулярною масою $MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$ г/моль у мембрані-підкладці забезпечує покращення сорбції модифікувального розчину гідрогелевою мембраною- підкладкою, утворенню на ній щільного поверхневого зміцнювального шару та формуванню композиційної мембрани з підвищеними міцністю, водовмістом та солепроникністю.

Встановлено залежність осмотичної соле- та водопроникності одержаних композиційних мембран від їх складу і умов формування та показано, що осмотична соле- та водопроникність зменшуються незначно у порівнянні з вихідними гідрогелями.

Одержані результати свідчать, що формування ПА-6/ПВП зміцнювального шару на поверхні гідрогелевих плівок методом осадження з розчинів є ефективним методом створення композиційних гідрогелевих матеріалів, що дозволяє розглядати цю технологію як перспективну для створення мембран спеціального призначення.

1. Madduma-Bandarage U. S. K., Madihally S. V. Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. №138. P.e50376.

2. Popa L., Violeta Ghica M., Elena Dinu-Pîrvu C., Tudoroiu E.-E. Introductory chapter: Hydrogels in comprehensive overviews, recent trends on their broad applications. In *Hydrogels—From Tradition to Innovative Platforms with Multiple Applications*; Popa L., Violeta Ghica M., Dinu-Pîrvu C. E., Eds.; IntechOpen: London, UK, 2023.

3. Kaith B. S., Singh A., Sharma A. K., Sud D. Hydrogels: Synthesis, classification, properties and potential applications. A brief review. *J. Polym. Environ.* 2021. № 29. P. 3827–3841.

4. Vigata M., Meinert C., Hutmacher D.W., Bock, N. Hydrogels as drug delivery systems: A review of current characterization and evaluation techniques. *Pharmaceutics*. 2020. № 12. P. 1188.

5. Chen Q., He Y., Li Q., Yang K., Sun L., Xu H., Wang R. Intelligent design and medical applications of antimicrobial hydrogels. *Colloids Interface Sci. Commun.* 2023. № 53. P. 100696.

6. Li X., Xu M., Geng Z., Liu Y. Functional hydrogels for the repair and regeneration of tissue defects. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2023. № 11. P. 1190171.

7. Sobczak-Kupiec A., Kudlacik-Kramarczyk S., Drabczyk A., Cylka K., Tyliczszak B. Studies on PVP-based hydrogel polymers as dressing materials with prolonged anticancer drug delivery function. *Materials*. 2023. № 16. P. 2468.

8. Taaca K. L. M., Prieto E. I., Vasquez M. R., Jr. Current trends in biomedical hydrogels: From traditional crosslinking to plasma-assisted synthesis. *Polymers*. 2022. №14. P. 2560.

9. Trombino S., Sole R., Curcio F., Cassano R. Polymeric based hydrogel membranes for biomedical applications. *Membranes*. 2023. № 13. P. 576.

10. Suberlyak O. V., Melnyk Y. Y., Skorokhoda V. I. Regularities of preparation and properties of hydrogel membranes. *Mater. Sci.* 2015. № 50. P. 889–896.

11. Suberlyak O., Melnyk J., Skorokhoda V. Formation and properties of hydrogel membranes based cross-linked copolymers of methacrylates and water-soluble polymers. *Eng. Biomater.* 2009. №12. P. 5–8.

12. Nazari S., Abdelrasoul A. Impact of membrane modification and surface immobilization techniques on the hemocompatibility of hemodialysis membranes: A critical Review. *Membranes*. 2022. № 12. P. 1063.
13. Zhang Q., Zhou R., Peng X., Li N., Dai Z. Development of support layers and their impact on the performance of thin film composite membranes (TFC) for water treatment. *Polymers*. 2023. № 15. P. 3290.
14. Lu H., Wang X., Fu Q., Si Y., Yin X., Li X., Sun G., Yu J., Ding B. A versatile method for fabricating ion-exchange hydrogel nanofibrous membranes with superb biomolecule adsorption and separation properties. *J. Colloid Interface Sci.* 2017. № 506. P. 442–451.
15. Suberlyak O. V., Baran N. M., Melnyk Y. Y., Yatsulchak G. V. Formation of composite hydrogel membranes. *Vopr. Khimii I Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018. № 3 (118). P. 121–126.
16. Baran N. M., Grytsenko T. O., Dulebova L. The role of the molecular weight of polyvinylpyrrolidone in the formation of two-layer polyamide/hydrogel membranes of increased strength. *Chemistry, technology and application of substances*. 2023. № 6(2). P. 132–138.
17. Suberlyak O., Baran N., Yatsul'chak H. Physicomechanical properties of the films based on polyamide-polyvinylpyrrolidone mixtures. *Mater. Sci.* 2017. № 53. P. 392–397.
18. Li Z., Peng S., Zhang, W., Zhang J., Jiao Y., Li R., Shen L., Lin H., Xu Y. Innovative role of polyvinylpyrrolidone in tailoring polyamide layer for high-performance nanofiltration membranes. *Desalination*. 2023. № 564. P. 116767.
19. Peng L. E., Yang Z., Long L., Zhou S., Guo H., Tang C.Y. A critical review on porous substrates of TFC polyamide membranes: Mechanisms, membrane performances, and future perspectives. *J. Membr. Sci.* 2022. № 641. P. 119871.
20. Xu G.-R., Xu J.-M., Feng H.-J., Zhao H.-L., Wu S.-B. Tailoring structures and performance of polyamide thin film composite (PA-TFC) desalination membranes via sublayers adjustment-a review. *Desalination*. 2017. № 417. P. 19–35.
21. Zawada A. M., Lang T., Ottillinger B., Kircelli F., Stauss-Grabo M., Kennedy J. P. Impact of hydrophilic modification of synthetic dialysis membranes on hemocompatibility and performance. *Membranes*. 2022. № 12. P. 932.
22. Suberlyak O., Skorokhoda V. Hydrogels based on polyvinylpyrrolidone copolymers. In *Hydrogels*, Haider S., Haider A., Eds., IntechOpen: London, UK, 2018, P. 136–214.
23. Suberlyak O., Grytsenko O., Kochubei V. The role of FeSO₄ in the obtaining of polyvinylpyrrolidone copolymers. *Chem. Chem. Technol.* 2015. № 9. P. 429–434.
24. Баран Н. М., Гриценко О. М., Моравський В. С. Сорбційні та фізико-механічні властивості гідрогель/полікапроамідних двошарових мембран залежно від молекулярної маси полівінілпіролідону. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2022. № 5(2). С. 203–209.

Розділ 23

ПОЛІГІДРОКСІАЛКАНОАТИ: ОСОБЛИВОСТІ БІОСИНТЕЗУ, ІДЕНТИФІКАЦІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ

Ігор СЕМЕНЮК

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: igorsem777@gmail.com*

Одержано біогенні полімери – полігідроксіалканоати (ПГА) із клітин бактерій *Azotobacter vinelandii* N-15, *Rhodococcus erythropolis* Au-I та *Pseudomonas* sp. PS-17. Структуру отриманих продуктів ідентифіковано методами ТШХ, ІЧ, UV-Vis та ЯМР спектроскопії. Методами ТШХ, за появою жовто-коричневої плями ($R_f = 0,8$), та UV-Vis спектроскопії (за максимумом поглинання при 239 нм) підтверджено, що одержані клітинні полімери – полігідроксіалканоати. За даними термічного аналізу визначено температури плавлення та початку деструкції одержаних ПГА. Механічні результати показують, що ПГА отриманий з бактерій *Azotobacter vinelandii* N-15 має високу міцність на розрив при низькому подовженні при розриві.

Вступ

Пластикові матеріали є невід'ємною частиною сучасного повсякденного життя і використовуються для численних споживчих товарів та інших застосувань. Загострення проблем, пов'язаних з утилізацією пластикових відходів, призвело до пошуку та розвитку технології одержання біодеградабельних полімерів котрі піддаються руйнуванню мікроорганізмами у навколишньому середовищі за відповідних умов, таких як сонячне світло, волога, кисень тощо [1–4]. Серед найбільш продукованих та комерціалізованих біополімерів у світі ПГА виділяються як стійка альтернатива, оскільки вони можуть бути перетворені у воду та вуглекислий газ у присутності кисню або у метан

в анаеробних умовах мікроорганізмами, присутніми у воді та ґрунті [5]. Переваги ПГА перед пластмасами на основі нафти, які роблять їх дуже важливими та найкращими кандидатами на заміну звичайних пластмас, полягають у тому, що вони можуть бути синтезовані з поновлюваних джерел вуглецю, біологічно розкладаються та біосумісні [6]. В літературі наводяться дані про більш ніж 150 різних мономерів, що можуть бути об'єднані для отримання матеріалів з різними властивостями. Серед них сополімери гідроксибутирату, гідроксигексаноату (ПГТ) та гідроксиоктаноату (ПГО) [7].

Полігідроксіалканоати накопичуються в клітинах бактерій, особливо при рості їх на незбалансованих середовищах, складаються з 600 до 35000 мономерних одиниць гідроксіалканової кислоти [8]. Кожна мономерна одиниця містить групу бічних ланцюгів R, які зазвичай являють собою насичену алкільну групу [9]. Залежно від хімічного складу ПГА різняться за властивостями, проте вони нерозчинні в воді, стійкі до гідролізу, УФ–випромінювання. Крім того, вони є біосумісними і біодеградабельними, мають властивості п'єзоелектричних матеріалів [10]. ПГА мають значний практичний потенціал для медицини (імпланти, елементи сухожиль та хрящів, ниток для зашивання ран) [11], як носії ліків [12] тощо. У сільському господарстві ПГА використовують для інкапсуляції насіння та добрив, плівки для захисту рослин у теплицях [13], як пакувальний матеріал [10].

Проте широке впровадження біополімерів лімітується економічними чинниками: витрати на виділення та очищення становлять до 50-80% від їх загальної собівартості. Для технологій біополімерів актуальною проблемою є не тільки пошук дешевих відновлюваних джерел вуглецю для біосинтезу [14], але й способів виділення та очищення. ПГА отримують двома стадіями: дезінтеграцією клітин та екстракцією полімеру, переважно хлорованими вуглеводнями [15]. Окрім того, все ще недостатньо охарактеризовані фізико-хімічні та термічні властивості, необхідні для оцінки потенціалу у конкретних галузях, що обґрунтовує актуальність досліджень у цьому напрямку.

Метою даної роботи є пошук оптимальних умов мікробного синтезу полігідроксіалканоатів різноманітними культурами мікроорганізмів, їх ідентифікація та дослідження властивостей для визначення практичного потенціалу.

Експериментальна частина

Матеріали

Об'єктами досліджень були продукти біосинтезу штамів бактерій: *Azotobacter vinelandii* N-15 з колекції ДП «ЕНЗИМ»; *Pseudomonas* sp. PS-17 з колекції Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім.Л.М. Литвиненка НАН України; *Rhodococcus erythropolis* Au-1 (УКМ Ас-603) з Української колекції мікроорганізмів Інституту мікробіології і вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України. Солі та поживні середовища були придбані у компанії ТзОВ «Сфера Сім», розчинники – ТзОВ «Синбіас».

Методи

Синтез ПГА. Культивування бактерій роду *R. erythropolis* Au-1 проводили на мінеральному середовищі згідно [16], *A. vinelandii* N-15 - [17], *Pseudomonas* sp. PS-17 - [18] за температури $30\pm 2^\circ\text{C}$, pH 6,9-7,2, 220 об/хв протягом 48, 72 та 120 годин у колбах Ерленмейєра (750 мл, робочий об'єм – 150 мл). Як інокулянт використовували 24-годинну культуру; 4% об., титр 2×10^8 КУО/см³. Для масштабування процесу використовували 6 л ферментері з робочим об'ємом 1,5 л. Тривалість культивування – 70 год, температура $30\pm 2^\circ\text{C}$.

Визначення біомаси та вмісту ПГБ в клітинах. Культуральну рідину відбирали та центрифугували при 6000 об./хв. протягом 15 хв. Отриманий осад клітин попередньо відмивали від залишкових водонерозчинних джерел вуглецю гексаном, а від водорозчинних – водою. Після цього двічі промивали розчином NaCl (0,9 мас. %) та висушували за температури 60°C до постійної ваги. ПГА виділяли з одержаної біомаси як в [19]. Біомасу сухих клітин та полімеру визначали ваговим методом з використанням аналітичних ваг WEIGHING SCALE, ANALYTICAL, 120G/0.0001G.

Тонкошарова хроматографія (TLC). Ідентифікацію полігідроксіалканоатів проводили методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на алюмінієвих пластинках Merck 25 Cromatofolhas AL TLC 20×20 cm Silicagel 60 (Germany), у системі розчинників етилацетат-бензен 1:1, візуалізацію – у йодній камері на водяній бані протягом 5-10 хв; поява жовто-оранжевих плям з $R_f=0,8$ свідчила про присутність ПГА [20].

Інфрачервона спектроскопія (IR). Інфрачервоні спектри поглинання підготовлених зразків були проаналізовані методом FTIR Фур'є

спектрометром Bruker VERTEX 70 (Німеччина) на вміст функціональних груп, присутніх в їх хімічній структурі. Діапазон хвильових чисел: 4000-400 см^{-1} ; Роздільна здатність: 4 см^{-1} ; Кількість сканувань – 128 разів. Використовується алмазний світловідбиваючий кристал.

Ультрафіолетово-видима спектроскопія (UV-Vis). UV-Vis аналіз зразків ПГА проводили відповідно до методики [21]. Спектри поглинання зразків в УФ-видимій області аналізували при 200-800 нм в кварцових кюветах (1 мм) на спектрофотометрі UV mini-1240 (Shimadzu, Японія).

^1H NMR спектроскопія. Методи ядерного магнітного резонансу (ЯМР) успішно застосовуються для дослідження ПГА. Аналізуючи спектри ЯМР, можна визначити склад гідроксіалканоатних ланок у полімері. Протонні спектри ^1H ЯМР отриманого біополімеру в дейтерованому хлороформі були записані спектрометром Bruker AVANCE III на робочій частоті 500 МГц (AV500). Як внутрішній стандарт використовували тетраметилсилан. Температура випробування становила 25°C. Спектральні дані ЯМР обробляли за допомогою програмного забезпечення MestReNova Version.

Термічний аналіз. Термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D системи “Паулік–Паулік–Ердей”, з’єданого з персональним комп’ютером в інтервалі температур 20-600°C при вільному доступі повітря в піч. Швидкість підвищення температури складала 5°C за хвилину. Маса зразків становила в середньому 80 мг, еталонною речовиною слугував алюміній оксид [22].

Механічні властивості. Визначення показника текучості розплаву проводили згідно ASTM D1238, густину зразків визначали згідно ASTM D 792, твердість за Шором D проводили згідно з ASTM D 2240. Плівки формували згідно [23]. Механічні властивості одержаних ПГБ плівок під час розтягування визначали згідно ASTM D 638. Визначали їхню міцність під час розтягування та відносне видовження під час розриву. Результати тестування визначали на основі середнього значення п’яти вимірювань для кожного зразка і були оцінені стандартні відхилення.

Статистичний аналіз. Статистичну обробку результатів проводили загальноприйнятими методами з використанням стандартного пакета програм Microsoft Excel. Результати представлені як середні арифметичні із стандартним відхиленням.

Результати та їх обговорення

Продуктування ПГА бактеріями штаму *A. vinelandii* N-15

Здійснено підбір джерел вуглецю для синтезу ПГА штаму *A. vinelandii* N-15. Результати наведено у таблиці 23.1.

Таблиця 23.1. Продуктивність штаму *A. vinelandii* N-15 в залежності від використаного джерела вуглецю

Джерело вуглецю, г/л	АСБ, г/л	ПГА, г/л	ПГА, %
маніт 30 меляса 15	2,51	0,17	6,8
маніт 30 меляса 10	2,96	0,25	9
маніт 25 меляса 25	2,79	0,5	18
меляса 30	7,82	1,8	23
меляса 40	8,22	2,3	28
меляса 50	8,30	2,2	26,5
сахароза 20	4,18	0,6	14,4
висівки 20	1,54	0,08	5
крохмаль 20	0	-	-

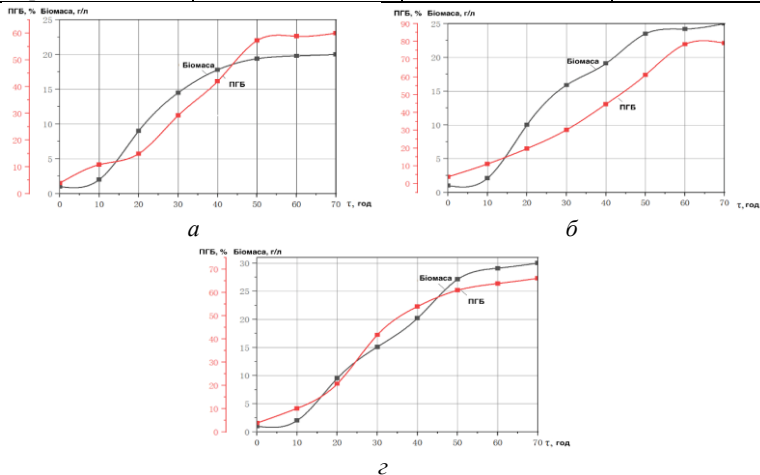


Рис. 23.1. Параметри накопичення біомаси та синтез ПГА штаму *A. vinelandii* N-15 за 70 год культивування при різних концентраціях меляси: а – 30%; б – 40 %; в – 50 %; клітини - маса сухої біомаси (г/л); ПГА – кількість внутрішньоклітинного полімеру (% сухої речовини).

З таблиці визначено, що меляса є найкращим джерелом вуглецю для біосинтезу ПГА штамом *A. vinelandii* N-15. Тому досліджували динаміку накопичення ПГА у клітинах бактерій *A. vinelandii* N-15 у ферментері за використання меляси як єдиного джерела вуглецю. У результаті експериментів з періодичним культивуванням бактерій штаму *A. vinelandii* N-15 у ферментері отримано параметри накопичення клітинної біомаси та вміст ПГА у біомасі залежно від часу культивування та концентрації меляси в живильному середовищі (рис. 23.1).

При використанні 50 г/л меляси для росту штаму *A. vinelandii* N-15 у ферментері протягом 60 год було отримано вихід біомаси 29 г/л, а вміст в ній ПГА – 62%.

Продуктування ПГА бактеріями штаму Rhodococcus erythropolis Au-1

Здійснено підбір джерел вуглецю для синтезу ПГА штаму *R. erythropolis* Au-1. Показано вплив різних джерел вуглецю та азоту, тривалості культивування, робочого об'єму на вихід біополімерів. Результати наведено у таблиці 23.2.

Таблиця 23.2. Параметри біосинтезу ПГА штамом *R.erythropolis* Au-1

Джерело вуглецю, г/л	Джерело азоту, г/л	C:N	Тривалість культивування, год	Біомаса, г/л	ПГА	
					г/л	% від АСБ
Сахароза 20	NaNO ₃ 3.0; Дріжджовий екстракт 1.0	15	48	2.82±0.01	0.19±0.01	6.9
		15	72	4.29±0.23	0.27±0.01	6.3
		15	120	5.32±0.26	0.26±0.01	4.8
Сахароза 30	Дріжджовий екстракт 1.0	21	72	4.92±0.26	0.32±0.01	6.5
Гліцерин 20		18		3.50±0.22	0.20±0.01	5.7
Гліцерин 30		26		3.82±0.25	0.30±0.01	6.5
Гліцерин 20	Дріжджовий екстракт 8.0	13	72	3.58±0.18	0.22±0.02	6.2
Гліцерин 20	NaNO ₃ 0.5; Дріжджовий екстракт 0.5	80	72	3.70±0.18	0.33±0.02	8.9

Примітки: АСБ – абсолютно суха біомаса, C:N – співвідношення вуглецю до азоту; робочий об'єм – 150 мл; * - вміст загального азоту в дріжджовому екстракті ~10%.

Для отримання найбільшого виходу встановлено доцільність культивування *R. erythropolis* Au-1 протягом 72 годин. Показано, що високий вихід біомаси (4,92 г/л) та біополімеру (0,32 г/л – 6,5 % мас. від біомаси) отримано при використанні сахарози (30 г/л), нітрату натрію (3,0 г/л.) та дріжджового екстракту (1,0 г/л), С: N (21). Якщо С:N зростає до 80, вихід ПГА був 8,9% мас./мас., але біомаса становила 3,70 г/л, було отримано лише 0,33 г/л ПГА.

З публікації [16] відомо, що бактерії роду *Rhodococcus* ефективно синтезували ПГА на середовищі з фруктозою (С:N = 150-200), тому штам *R. erythropolis* Au-1 культивували на мінеральному середовищі з фруктозою. В результаті були отримані виходи ПГА – 11,0% (*R. erythropolis* Au-1) вищі, ніж при використанні середовища (1). Отримані позитивні результати спонукали використовувати середовище з фруктозою для тестування продуцента ПГА штаму *A. vinelandii* N-15 (табл. 23.3).

Таблиця 23.3. Біосинтез ПГА на мінеральному середовищі з фруктозою

Бактерії	Фруктоза, г/л	NaNO ₃ , г/л	C:N	АСБ, г/л	ПГА	
					г/л	% від АСБ
<i>R.erythropolis</i> Au-1	30	0.5	150	3.31±0.20	0.36±0.03	11.0
<i>A. vinelandii</i> N-15	40	0.3	324	2.17±0.10	0.37±0.02	17.0

Примітки: АСБ – абсолютно суха біомаса, С:N – співвідношення вуглецю до азоту; час культивування – 72 години; робочий об'єм – 150 мл.

Вміст ПГА *A. vinelandii* N-15 становив 17% від біомаси, однак через низькі значення біомаси вихід біополімеру становив 0,37 г/л. Отже досліджені штами продукують підвищену кількість біополімерів при культивуванні на середовищі з фруктозою.

Продуктування ПГА бактеріями роду *Pseudomonas* sp. Ps-17

В табл. 23.4 показано вплив джерела вуглецю та кількості джерела азоту на вихід АСБ та ПГА. На середовищі з гліцерином вихід біополімеру становив 5% від АСБ, а із фруктозою на мінімальному мінеральному середовищі – 17,6%.

Таблиця 23.4. Біосинтез ПГА штаму *Pseudomonas* sp. Ps-17

Джерело вуглецю, г/л	Джерело азоту, г/л	АСБ, г/л	ПГА, г/л	Вихід ПГА, %
Фруктоза 30	NaNO ₃ 0,5	1,05	0,18	17,6
Гліцерин 30	NaNO ₃ 4,0	3,80	0,19	5,0

ТШХ є початковим підтверджуючим тестом для якісного аналізу сполук. На основі появи жовто-оранжевої плями з $R_f=0,8$ після проходження досліджуваних зразків на пластині та їх візуалізації, досліджувані полімери штамів *A. vinelandii* N-15, *R. erythropolis* Au-I та *P. sp.* PS-17 було ідентифіковано як полігідроксіалканоати [20]. На рис. 23.2 приведено хроматограму зразка біополімеру з бактерій штаму *A. vinelandii* N-15.



Рис. 23.2. ТШХ зразка біополімеру з бактерій штаму *A. vinelandii* N-15.

Отримані УФ-видимі спектри досліджуваних зразків полімерів містили чітко виражений пік при 235 нм, що дозволяє ідентифікувати ці полімери як полігідроксіалканоати [21]. На рис. 23.3 зображено УФ-видимий спектр зразка ПГА штаму *A. vinelandii* N-15.

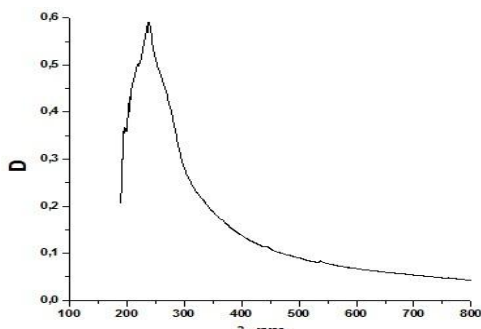


Рис. 23.3. УФ-видимий спектр зразка ПГА штаму *A. vinelandii* N-15.

Для ідентифікації досліджуваних біополімерів також використовували ІЧ-спектроскопію. В отриманих ІЧ-спектрах спостерігали наступні функціональні групи: широка смуга при 3600 – 3100 см⁻¹ відповідає валентним коливанням (ОН) кінцевих груп; набір смуг при 2960 – 2800 см⁻¹, що відносяться до симетричних і асиметричних валентних коливань груп (CH), (CH₂), (CH₃); смуга при 1740 см⁻¹ відповідає розтягуванню карбонільної групи (C=O); смуга при 1239 см⁻¹

відноситься до асиметричних валентних коливань складноєфірних груп (C–O–C); смуги в межах $1463 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ відповідають деформаційним коливанням груп (CH₂) і (CH₃). Отримані результати відповідають функціональним групам, присутнім в структурі ПГА і узгоджуються з даними публікації [24]. На рис. 23.4 зображено ІЧ-спектр зразка ПГА штаму *A. vinelandii* N-15.

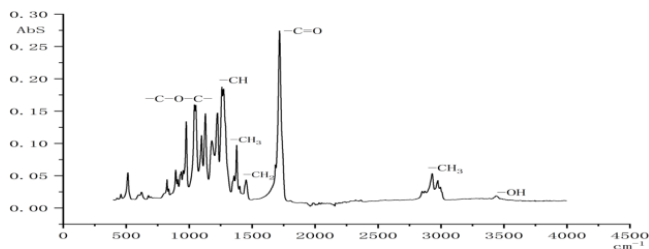


Рис. 23.4. ІЧ-спектр зразка ПГА штаму *A. vinelandii* N-15.

Сpektри ¹H ЯМР зразків біополімерів штамів *A. vinelandii* N-15, *R. erythropolis* Au-1 та *P. sp.* PS-17 показали ідентичні групи, що є характерними для полігідроксіалканоатів. На рис. 23.5 зображено ¹H-ЯМР спектр зразка ПГА штаму *R. erythropolis* Au-1.

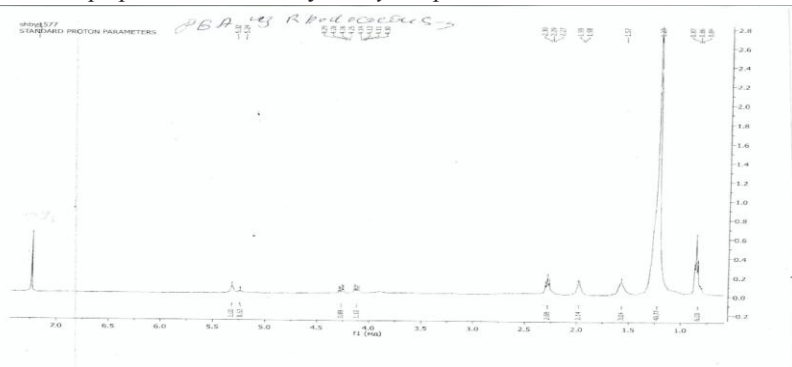


Рис. 23.5. ¹H-ЯМР спектр зразка ПГА штаму *R. erythropolis* Au-1.

Триплет при 0,84-0,87 м.ч свідчить про наявність протонів у складі кінцевої метильної групи -CH₃; сигнал при 1,23 м.ч. відповідає -CH₂ бокового алкільного ланцюга; сигнал при 1,57 м.ч можна віднести до протону метинового фрагменту в складі бічного алкільного ланцюга -CH-CH₂-CH(CnH_{2n+1})₂; дублет при 1,98-1,99 м.ч. відповідає протонам

метиленового фрагменту бокового алкільного ланцюга $-\text{CH}-\text{CH}_2$; триплет при 2,27-2,30 м.ч. відповідає $-\text{CH}_2$ полімерного ланцюга; сигнал при 5,32 м.ч. свідчить про наявність протону $-\text{CH}$ полімерного ланцюга; сигнал при 7,24 пов'язаний з хлороформом. Отримані результати узгоджуються з літературними даними [25].

Термічна стійкість та теплостійкість є важливими характеристиками біополімерів. Встановлено, що температура плавлення біополімеру бактерій штаму *A. vinelandii* N-15 становить 181°C а термічна стікість зберігається до 275°C , штаму *R. erythropolis* Au-1 – 42°C та 175°C , штаму *Pseudomonas* sp. Ps-17 – 46°C та 226°C відповідно. Результати комплексного термогравіметричного (TG), диференційного термогравіметричного (DTG) та диференційного термічного аналізу (DTA) зразка біополімеру штаму *Pseudomonas* sp. Ps-17 наведені на рис. 23.6.

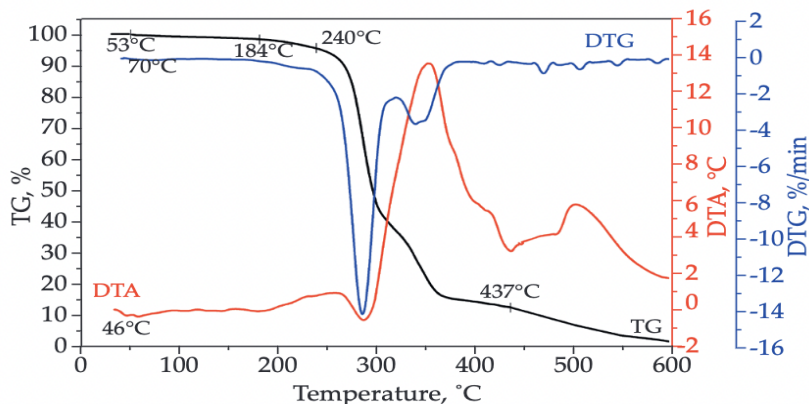


Рис. 23.6. Термограма полігідроксіалканоату штаму *Pseudomonas* sp. Ps-17.

Досліджено механічні властивості синтезованого ПГА штаму *A. vinelandii* N-15, результати яких наведені в табл. 23.5.

Таблиця 23.5. Механічні властивості ПГА штаму *A. vinelandii* N-15

Густина, ρ , g/cm^3	1.22 ± 0.05
Індекс плинності розплаву, (MFI, $\text{g}/10 \text{ min}$) для 2.16 kg при 190°C	10 ± 1
Твердість за Шором, HS (D), од.твердості	82 ± 2
Міцність на розрив, σ , МПа	30.0 ± 2.5
Відносне видовження при розриві, ε , %	4.5 ± 1.0

Таким чином ПГА штаму *A. vinelandii* N-15 є перспективним біопластиком із практичними фізико-механічними та термічними властивостями.

Висновки

Отримані біополімери бактерій родів *Azotobacter*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas* ідентифіковані методами ТШХ, ІЧ-, UV-Vis- та ЯМР-спектроскопії як полігідроксіалканоати.

Встановлено раціональні умови біосинтезу ПГА: *A. vinelandii* N-15 (м'яса 50 г/л, протягом 60 год) вихід біомаси 29 г/л, а вміст в ній ПГА – 62%; *R. erythropolis* Au-1 (фруктоза 30 г/л, NaNO₃ – 0,5 г/л, протягом 72 год) – вихід АСБ 3,4 г/л, вміст в ній ПГА – 11,0%; *Pseudomonas* sp. Ps-17 (гліцерин 30 г/л, 72 годин) – вихід АСБ 3,8 г/л, вміст в ній ПГА – 5,0%.

За даними термічних досліджень встановлено, що синтезовані ПГА штамів *R. erythropolis* Au-1 та *P.sp.*PS-17 відзначаються невисокою теплостійкістю з температурами плавлення 42°C та 46°C відповідно. ПГА, синтезований штамом *A.vinelandii* N-15, відзначається вищою теплостійкістю, температура його плавлення становить 181°C, що можна пояснюють присутністю в його макромолекулі аліфатичного фрагменту з меншою молекулярною масою порівняно із аліфатичними фрагментами біополімерів *R. erythropolis* Au-1 та *P.sp.*PS-17. Визначено, що за фізико-механічними та термічними властивостями ПГА штаму *A. vinelandii* N-15 придатний для використання в якості пакувальних матеріалів чи для застосування у біомедицині.

-
1. Tsuj H., Doi Y., Steinbushe, A. Biopolymers. Polyesters III. Applications and commercial products. *Biopolymers*. 2002. Vol. 4. P. 129–178.
 2. NAnda, Sonil, et al. Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: A review. *Environmental Chemistry Letters*. 2022. Vol. 20. P. 379-395.
 3. Chamas A., Moon H., Zheng J., Qiu Y., Tabassum T., Jang J. H., Suh S. Degradation rates of plastics in the environment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. Vol. 8. P. 3494–3511.
 4. Thompson, Richard C., et al. Our plastic age. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2009. Vol. 364. P. 1973–1976.
 5. Khanna S., Srivastava A.K. Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. *Process Biochem*. 2005. Vol.40. P. 607–619.

6. Averous, Luc; Pollet, Eric. Biodegradable polymers. In: *Environmental silicate nano-biocomposites*. London: Springer London, 2012. P. 13–39.
7. Wang L., Du J., Cao D., Wang Y. Recent Advances and the Application of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) as Tissue Engineering Materials. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 2013. Vol. 50. P. 885–893.
8. Shah, Aamer & Hasan, Fariha & Hameed, Abdul & Ahmed, Safia. Biological Degradation of Plastics: A Comprehensive Review. *Biotechnology advances*. 2008. Vol.26. P. 246-265.
9. Leja, Katarzyna; Lewandowicz, Grażyna. Polymer biodegradation and biodegradable polymers-a review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2010. Vol. 19. P. 255–266.
10. E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, V. Alvarez. Polyhydroxyalkanoate (PHA): review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *Express Polymer Letters*. 2014. Vol. 8. P. 791–808.
11. Chen, Guo-Qiang; Wu, Qiong. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. *Biomaterials*. 2005. Vol. 26. P. 6565–6578.
12. Shishatskaya, Ekaterina & Voinova, Olga & Goreva, Anastasiya & Mogilnaya, O. & Volova, Tatiana. Biocompatibility of Polyhydroxybutyrate Microspheres: in vitro and in vivo Evaluation. *Journal of materials science. Materials in medicine*. 2008. Vol. 19. P. 2493–2502.
13. Saini, Samir & Patil, Yogesh. (2012). Saini Samir, Rao Prakash and Patil Yogesh. City based analysis of MSW to energy generation in India, calculation of state-wise potential and tariff comparison with EU. *Procedia – Social and Behavioral Sciences*. 2012. Vol. 37. P. 407–416.
14. Halami, P. M. Production of polyhydroxyalkanoate from starch by the native isolate *Bacillus cereus* CFR06. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2008. Vol. 24. P. 805–812.
15. B. Kunasundari, K. Sudesh. Isolation and recovery of microbial polyhydroxyalkanoates. *Express Polymer Letters*. 2011. Vol. 5. P. 620–634.
16. Semeniuk I., Koretska N., Kochubei, V., Lysyak V., Pokynbroda T., Karpenko E., Midyana, H. Biosynthesis and characteristics of metabolites of *Rhodococcus erythropolis* AU-1 strain. *Journal of microbiology, biotechnology and food sciences*. 2022. Vol. 11. P. 1–5.
17. Ihor Semeniuk, Tetyana Pokynbroda, Viktoria Kochubei, Halyna Midyana, Olena Karpenko, Volodymyr Skorokhoda. Biosynthesis and characteristics of polyhydroxyalkanoates. 1. Polyhydroxybutyrates of *Azotobacter vinelandii* N-15. *Chemistry & Chemical Technology*. 2020. Vol.14. P. 463–467.
18. Ihor Semeniuk, Viktoria Kochubei, Volodymyr Skorokhoda, Tetyana Pokynbroda, Halyna Midyana, Elena Karpenko. Biosynthesis products of *Pseudomonas* sp.-PS-17 strain metabolites. 1. Obtaining and thermal characteristics. *Chemistry & Chemical Technology*. 2020. Vol. 14. P. 26–31.

19. Семенюк І.В., Корецька Н.І., Покиньброда Т.Я., Кочубей В.В., Семенюк Н.Б. Мельник Ю.Я. Дослідження гідролітичної деградації полігідроксіалканоатів і їх сумішей з полілактидами. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2024. Vol.7. P. 237–244.
20. Singh, Akhilesh Kumar; Mallick, Nirupama. SCL-LCL-PHA copolymer production by a local isolate, *Pseudomonas aeruginosa* MTCC 7925. *Biotechnology Journal*. 2009. Vol. 4. P. 703–711.
21. Gautam, Shina, et al. Current Status and Challenges in the Commercial Production of Polyhydroxyalkanoate-Based Bioplastic: A Review. *Processes*. 2024. Vol. 12. P. 1720.
22. I.V. Semeniuk, V.V. Kocubei, O.Ya. Karpenko, H.H. Midyana, O.V. Karpenko, V.V. Serheyev. Study of the composition of humic acids of different origins. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. Vol. 4. P. 150–156.
23. Koretska N. I., Semeniuk I. V., Pokynbroda T. Y., Shcheglova N. S., Karpenko O. V., Kytsya A. R., Polish N. V. Polyhydroxyalkanoates: biosynthesis optimization and design of antimicrobial composites. *Innovative Biosystems and Bioengineering*. 2023. Vol.7. P. 32–41.
24. Shahid, Salma, et al. Polyhydroxyalkanoates: Next generation natural biomolecules and a solution for the world's future economy. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. Vol. 166. P. 297–321.
25. Khanna, Shilpi; Srivastava, Ashok K. Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. *Process biochemistry*. 2005. Vol. 40. P. 607–619.

Розділ 24

ФІТОРЕМЕДІАЦІЯ НАФТОЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТІВ ЗА УЧАСТІ ТРАВ'ЯНИХ РОСЛИН

**Ольга РОМАНЮК¹, Леся ШЕВЧИК-КОСТЮК¹,
Ганна РОМАНЮК¹, Ірина БОРЕЦЬКА^{1,2}, Надія КУРЕЧКО¹**

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: romaniuk@ua.fm*

²*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, м. Львів, 79005, Україна*

Полікомпонентність нафтового забруднення, його трансформація у часі, низька біодоступність, висока стійкість, гідрофобність та токсичність потребує комплексного підходу у проведенні фіторемедіації. У статті наведено результати досліджень комплексної ремедіації техногенно змінених ґрунтів та розробки ефективних ремедіаційних систем для відновлення територій, забруднених нафтою та нафтопродуктами. Встановлено оптимальні умови для проведення фіторемедіації. Розроблено ефективні фіторемедіаційні схеми для відновлення нафтозабруднених ґрунтів за участі трав'яних рослин та агентів ремедіації (сорбенти-меліоранти, мінеральні добрива, гумати). Ремедіаційні комплекси забезпечують ефективне зростання фіторемедіантів, позитивно впливають на їх морфометричні, фізіологічні та біохімічні параметри та відповідно підвищують ефективність фіторемедіації. Розроблено спосіб фіторемедіації нафтозабруднених ґрунтів за участі суміші двох стійких до нафтового забруднення рослин: бобу кормового та вівса посівного, що забезпечує високий ступінь очищення на сильно та середньо забруднених ділянках.

Вступ

Значною екологічною проблемою сьогодення є наростаюче техногенне забруднення ґрунтів, спричинене воєнними діями та наслідками бомбардувань об'єктів хімічної, фармацевтичної, нафтової

промисловості та ін. Особливо складними і небезпечними є забруднення стійкими токсичними речовинами, серед яких можна виділити нафтопродукти та важкі метали. Ці полутанти спричиняють порушення структури, аерації, водного обміну у ґрунтах, призводять до змін в екосистемах та неможливості їх використання у промисловості і сільському господарстві.

Вирішення завдань очищення ґрунтів від забруднень нафтопродуктами є надзвичайно актуальним для України, оскільки техногенне навантаження негативно впливає не тільки на забруднені території, які безпосередньо контактують з вуглеводневими продуктами, а й прилеглі населені пункти, водойми, підземні води тощо. Стратегії національної екологічної політики та сталого розвитку України передбачають розроблення раціональних шляхів усунення небезпечних наслідків війни на екосистемах і населення.

Серед перспективних та екологічно прийнятних методів відновлення довкілля є фіторемедіація [1, 2], яка передбачає задіяння у біологічних процесах відновлення не лише рослин-фіторемедіантів, але й мікроорганізмів, які працюють у ризосфері. Однак фіторемедіація часто буває малоефективною через низьку біодоступність забруднень, високу сорбційну здатність ґрунтів та, відповідно, набуту гідрофобність і токсичність. Тому перспективним є використання у фіторемедіаційних технологіях різноманітних агентів ремедіації: мінеральних добрив, гуматів, а також сорбентів – речовин, здатних вбирати у великих кількостях нафтопродукти, тим самим, запобігаючи їх подальшій міграції. Крім того, більшість сорбентів виконують роль меліорантів, що покращують властивості ґрунту, розпушують його, оптимізують газообмін, виступають джерелом важливих мікроелементів, матрицею для зростання мікроорганізмів-деструкторів нафти та ін. Особливим є також їх поєднання з поверхнево-активними речовинами мікоризи, що сприяє десорбції забруднень з ґрунту, їх солюбілізації, підвищенню біодоступності.

Застосування комплексних науково обґрунтованих підходів, спрямованих на підвищення ефективності дії біотичних чинників ремедіації, є перспективним для розробки інноваційної технології очищення забруднених територій та розробки ефективних ремедіаційних систем.

Мета роботи – представлення результатів досліджень комплексної ремедіації техногенно змінених ґрунтів та розробки ефективних

ремедіаційних систем для відновлення територій, забруднених нафтою та нафтопродуктами.

Матеріали і методи

У роботі використані хімічні та аналітичні методи дослідження забруднень нафтового походження з застосуванням ІЧ, УФ-спектроскопії; атомно-абсорбційної спектрофотометрії, емісійної спектроскопії. Залишкові концентрації забруднення контролювались гравіметричним методом, методом газової хроматографії. Біохімічні параметри рослин-ремедіантів визначались спектрометричним методом; для з'ясування екологічного ефекту ремедіації оцінку токсичності ґрунту здійснювали за допомогою рослинних тест-об'єктів. Експериментальні дані оброблялись методами математичного аналізу (варіаційна статистика, ANOVA, регресійний аналіз).

Результати дослідження

Успішне проведення фіторемедіації нафтозабруднених ґрунтів є непростим завданням через гідрофобність та високу токсичність нафти, значне порушення водоповітряного балансу та співвідношення основних елементів ґрунту С та N, що робить неможливим зростання більшості рослин. Саме тому для вирішення цього непростого завдання необхідний комплексний підхід, зокрема, фізико-хімічні дослідження трансформації забруднень ґрунту нафтопродуктами під дією абіотичних та біотичних факторів, з'ясування умов підвищення ефективності природної ремедіації, вивчення впливу агентів ремедіації: сорбентів, гуматів, мінеральних та органічних добрив на очищення ґрунту, фізико-хімічні моніторингові дослідження нафтозабруднених ґрунтів в процесі фіторемедіації.

Для з'ясування особливостей розповсюдження нафти в поверхневому шарі ґрунту, кількісної оцінки її випаровування з ґрунту під дією природних факторів, з'ясування умов підвищення ефективності природної ремедіації проведено фізико-хімічні дослідження трансформації забруднень ґрунту нафтопродуктами під дією абіотичних та біотичних факторів. Дослідження процесу трансформації нафти та її супутніх речовин у ґрунті, що потрапили туди внаслідок розливів або аварійних витоків, потрібне для розуміння механізмів самоочищення й відновлення ґрунтів.

Вивчення зміни кількості забруднювача у ґрунті здійснювалось у модельних, лабораторних і мікропольових дослідях. Показано, що в природних умовах у перші 45 діб з ґрунту вивітрюється від 25% до 50% нафти в залежності від типу ґрунту, а токсичність зменшується приблизно в 2 рази. Встановлено, що значний вплив на випаровування має тип ґрунту, його початкова вологість та рівень забруднення. Виходячи з отриманих даних про максимальне зменшення токсичності нафтозабруднених ґрунтів та концентрації забруднювача під дією абіотичних факторів, встановлено, що реабілітацію земель методами фітореMediaції доцільно проводити не швидше, ніж після 45 доби від забруднення, а рослини висаджувати на глибину 10-20 см [3].

В основі фітореMediaції лежать процеси життєдіяльності рослин, які сприяють зменшенню ступеню забруднення, саме тому основна увага приділяється підбору рослин, здатних трансформувати спільно з мікроорганізмами токсичну дію забруднень, переводячи їх в менш рухому та активну форму. Здійснено підбір стійких рослин для росту на ґрунтах забруднених нафтою, серед них горох польовий (*Pisum sativum* L.), ріпак (*Brassica napus* L.), райграс (*Lolium perenne* L.), жито посівне (*Secale cereale*), овес посівний (*Avena sativa* L.), гірчиця біла (*Sinapis alba*), біб кормовий (*Vicia faba* var. *minor*), рижий посівний (*Camelina sativa*), сорго цукрове (*Sorghum saccharatum*), просо лозоподібне (*Switchgrass – Panicum virgatum*), буркун лікарський (*Melilotus officinalis* (L.) Pall.). Досліджено також вплив передпосівного оброблення насіння гуматами [4, 5].

Гуміфілд форте за концентрації 0,1-0,2 г/л стимулює ріст пагонів вівса посівного та проса лозоподібного при зростанні рослин в нафтозабрудненому ґрунті. Однак, неоднозначна реакція спостерігається для сорго цукрового. Найкращі результати досягнуті за використання гуміфілд форте для передпосівної обробки насіння буркуну лікарського та жита посівного. Оптимальна концентрація гуміфілд форте для передпосівної обробки насіння, зокрема, для фітореMediaнтів буркуну лікарського та жита посівного складає 0,1-0,2 г/л [5].

Вивчено вплив різних типів сорбентів-меліорантів і їх комплексів з агентами реMediaції на підвищення ефективності фітореMediaційних технологій нафтозабруднених ґрунтів. Досліджено вплив сорбентів-меліорантів: глауконіт, цеоліт, тирса, лушпиння соняшника на процес фітореMediaції нафтозабруднених ґрунтів (вміст нафти 5 %). Показано,

що лушпиння соняшника є найбільш перспективним і доступним агентом пришвидшення фітореMediaції. Вивчено окремий і сумісний вплив мінеральних добрив, біогенних поверхнево-активних речовин мікробного походження, гуматів на ріст рослин вівса посівного в умовах нафтового забруднення та на процес відновлення ґрунтів [4].

Вперше розроблено комплекс (лушпиння соняшника + мінеральні добрива + поверхнево-активні речовини мікробного походження / гумати), що позитивно впливає на рослини вівса посівного – знижується показник малонового діальдегіду на 47-48 %, що свідчить про покращення адаптаційної здатності рослин до умов нафтозабрудненого ґрунту; збільшуються ростові параметри на 8-11 %, а біомаса рослин – на 31-39 %, зростає сумарний вміст хлорофілів $a+b$ на 23-35 % відносно рослин на нафтозабрудненому ґрунті. Також відбувається покращення властивостей ґрунту: зменшується фітотоксичність ґрунту (табл. 24.1) та вміст нафти в ньому до допустимого рівня забруднення ($<0,4$ % нафти в ґрунті), підвищується дегідрогеназна активність у 2,3 рази щодо нафтозабрудненого ґрунту [4].

Таблиця 24.1. Фітотоксичність ґрунтів і вміст нафти у ґрунті після фітореMediaції рослинами вівса посівного

№ п/п	Ґрунт, забруднений нафтою із рослинами вівса посівного та біологічними агентами	Ефективна токсичність	Вміст нафти у ґрунті, %*
1	0 % нафти	0	
2	5 % нафти	0,769	0,4–2,5
3	5 % нафти + лушпиння	0,228	$<0,4$
4	5 % нафти + добриво	0,365	$<0,4$
5	5 % нафти + добриво + біоПАР	0,524	$<0,4$
6	5 % нафти + добриво + лушпиння	0,374	$<0,4$
7	5 % нафти + добриво + лушпиння + біоПАР	0,138	$<0,4$
8	5 % нафти + добриво + лушпиння + гумати	0,135	$<0,4$

Показано, що буркун жовтий є перспективною енергетичною культурою для вирощування на ґрунтах забруднених нафтою [7]. Встановлено ефективність використання агентів реMediaції (сорбентів-

меліорантів, гуматів, добрив) для підвищення його стійкості в умовах нафтозабрудненого ґрунту (табл. 24.2).

Таблиця 24.2. Ростові показники *Melilotus officinalis* за впливу нафтового забруднення й агентів ремедіації (сорбенти, мінеральні добрива, гумати)

Варіанти дослідів	Довжина кореня, (см)	ВДК, %	Висота пагона, (см)	ВВП, %
Ґрунт + нафта 5%	8,15±0,05	100,0	15,90±0,05	100,0
Ґрунт + нафта 5% + добриво	7,45±0,05	91,4	32,50±0,05	204,4
Ґрунт + нафта 5% + гумати + добриво + сіно	8,45±0,05	103,7	28,35±0,05	178,3
Ґрунт + нафта 5% + гумати + добриво + тирса	2,60±0,05	31,9	20,35±0,05	127,9
Ґрунт + нафта 5% + добрива + гумати + лушпиння	7,90±0,05	96,9	32,55±0,05	204,5

Виявлено, що саме мінеральні добрива $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{K}_2\text{HPO}_4$ стимулювали ріст рослин за впливу нафтового забруднення ґрунту (5% нафти). Гуміфілд форте підвищував стійкість *M. officinalis* до умов нафтового стресу, а його сумісне використання з лушпинням соняшника забезпечувало збільшення висоти пагона на 92,5 %. Оптимальні результати отримано за сумісного використання комплексу «лушпиння соняшника + мінеральні добрива + гуміфілд форте»: висота пагона збільшувалася на 104,5%, а сумарний вміст хлорофілів $(a+b)$ – у 1,7 рази.

Для оцінки ефективності оптимізації технологій вирощування проса лозоподібного (*P. virgatum*) за використання різних агентів ремедіації аналізували біохімічні параметри рослин – вміст пігментів фотосинтезу та каротиноїдів (рис. 24.1) [8].

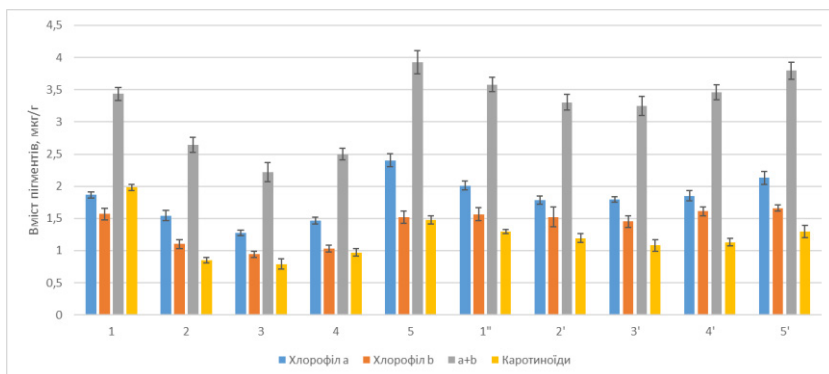


Рис. 24.1. Вміст хлорофілів а, b, а+b та каротиноїдів у рослинах *Panicum virgatum* при їх зростанні на нафтозабрудненому ґрунті з додаванням сорбентів, добрив та гуматів: 1 – умовно чистий ґрунт (Контроль 1); 2 – ґрунт + 5% нафта; 3 – ґрунт + 5% нафта + сіно; 4 – ґрунт + 5% нафта + добриво; 5 – ґрунт + 5% нафта + лушпиння соняшника; 1' – чистий ґрунт + гумати; 2' – ґрунт + 5% нафта + гумати; 3' – ґрунт + 5% нафта + сіно + гумати; 4' – ґрунт + нафта 5% + добриво + гумати; 5' – ґрунт + 5% нафта + лушпиння соняшника + гумати.

У варіантах із поокремим та сумісним використанням лушпиння соняшника та гуматів виявлено підвищення вмісту хлорофілів (а+b) у рослин до 3,79-3,92 мг/г, каротиноїдів до 1,3-1,48 мг/г у порівнянні зі значеннями для рослин на нафтозабрудненому ґрунті: хлорофілів (а+b) – 2,64 мг/г, каротиноїдів – 0,85 мг/г. Це підтверджує позитивний ефект використання агентів ремедіації гуміфілд форте та лушпиння соняшника у технологіях зростання проса лозоподібного на нафтозабрудненому ґрунті. Поокреме додавання лушпиння соняшника чи мінерального добрива незначно впливають на ростові показники *P. virgatum* (табл. 24.3). В той же час сумісне використання сорбентів з гуматами та добрива з гуматами добре стимулює ростові показники проса лозоподібного [8].

Найкращі результати досягнуто за сумісного використання лушпиння соняшника з гуміфілд форте: висота пагона збільшується на 23 %, а довжина кореня – на 48 % у порівнянні з рослинами, які ростуть на ґрунті забрудненому нафтою без додавання агентів ремедіації.

Таблиця 24.3. Вплив сорбентів та добрива у комплексі з гуматами на ростові показники *Rapiscum virgatum* при його зростанні на нафтозабрудненому ґрунті

Варіант	Довжина кореня	ВДК, %	Висота пагона	ВВП, %
Ґрунт +5 % нафти	6,8±0,08	100	20,5±0,42	100
Ґрунт + 5% нафти + гумати	6,6±0,02	97,06	18,7±0,02*	91,22
Ґрунт + 5% нафти + сіно + гумати	9,7±0,04*	142,42	23,78±0,02*	116,04
Ґрунт +5% нафти + добриво + гумати	7,1±0,62	104,55	23,4±0,04*	113,90
Ґрунт + 5% нафти + лушпиння соняшника + гумати	10,1±0,04*	148,48	25,2±0,04*	122,99

Примітка: * – дані статистично значущі за t-критерієм Стьюдента ($p \leq 0,05$)

Розроблено спосіб фітореMediaції нафтозабруднених ґрунтів за участі фітореMediaційної композиції, що включає біб кормовий + овес посівний, для відновлення нафтозабруднених територій насінєвим способом, що забезпечує високий 85% ступінь очищення нафтозабруднених ґрунтів (табл. 24.4) [9].

Таблиця 24.4. Вплив рослин *Vicia faba* і *Avena sativa* та їх суміші на біодеградацію нафти у ґрунті за природних умов

Ділянки		Залишковий вміст нафти у ґрунті, %	Відновлення ґрунту від нафти, %
1	ґрунт, забруднений нафтою 5% + <i>V. Faba</i>	1,1	77,2
2	ґрунт, забруднений нафтою 5% + <i>A. sativa</i> + <i>V. faba</i>	0,8	85,0
3	ґрунт, забруднений нафтою 10% + <i>V. Faba</i>	3,6	65,7
4	ґрунт, забруднений нафтою 10% + <i>A. sativa</i> + <i>V. faba</i> (1:10-20)	2,9	70,2

Запропонований спосіб удосконалює відновлення нафтозабруднених ґрунтів шляхом одночасного використання декількох стійких до нафтозабруднення рослин, котрі підвищують ступінь очищення ґрунтів від нафтового забруднення, зменшують фітотоксичність та спрощують

та здешевлюють процес за рахунок зниження стабільності, мінімізації затрат на попередню підготовку ґрунту та рослин, можливістю проведення рекультивації без внесення органічних чи мінеральних добрив. Заселення ґрунтів, забруднених нафтою, сумішшю двох стійких до нафтового забруднення рослин: бобу кормового та вівса посівного підвищує ступінь відновлення ґрунту від нафти на 7,8% для середньо забруднених ґрунтів, (5% нафти у ґрунті) та на 4,5 % для сильно забруднених ґрунтів (10% нафти у ґрунті), знижує токсичність у 1,2-1,3 рази у порівнянні із використанням, наприклад, лише бобу кормового, а також забезпечує досягнення стійкого ремедіаційного ефекту, навіть, при несприятливих погодних умовах, що здешевлює і спрощує процес, дає змогу отримати передбачуваний технічний результат.

Висновки

Полікомпонентність нафтового забруднення, його низька біодоступність, висока стійкість, гідрофобність та токсичність вимагає комплексного підходу у проведенні фіторемердіації, зокрема підбору і використання стійких до нафтового забруднення рослин та визначення оптимальних умов їх зростання. Вивчення процесів, які відбуваються з ґрунтом при потраплянні в нього нафти та нафтопродуктів, його екологічне оцінювання дають можливість визначити стан ґрунтової екосистеми та підібрати ефективні ремедіаційні заходи.

Встановлено, що фіторемердіацію нафтозабруднених ґрунтів доцільно проводити не швидше, ніж після 45 доби від забруднення, а рослини висаджувати на глибину 10-20 см.

Розроблено ефективні фіторемердіаційні схеми для відновлення нафтозабруднених ґрунтів за участі трав'яних рослин: вівса посівного, буркуну жовтого, проса лозоподібного. Для вівса посівного найбільш ефективним є ремедіаційний комплекс: лушпиння соняшника + мінеральні добрива $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{K}_2\text{HPO}_4$ + поверхнево-активні речовини мікробного походження / гумати, для буркуну жовтого – лушпиння соняшника + мінеральні добрива $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{K}_2\text{HPO}_4$ + гуміфілд форте 0,1 %, для проса лозоподібного – лушпиння соняшника + гуміфілд форте. Ремедіаційні комплекси забезпечують ефективне зростання фіторемердіантів, позитивно впливають на їх морфометричні фізіологічні та біохімічні параметри та відповідно підвищують ефективність фіторемердіації забруднених ґрунтів.

Розроблено спосіб відновлення нафтозабруднених ґрунтів, за участі суміші двох стійких до нафтового забруднення рослин: бобу кормового та вівса посівного (1:10-20), що забезпечує відновлення ґрунтів на сильно забруднених ділянках $\leq 10\%$ нафти у ґрунті та середньо забруднених ділянках $\leq 5\%$ нафти у ґрунті до 70,2 % і до 85,0 %, відповідно, знижуючи фітотоксичність 1,2 - 1,3 рази.

Результати роботи будуть вагомим внеском у розвиток вітчизняної екологічної хімії і біотехнології. Створені наукові основи комплексної ремедіації техногенно забруднених ґрунтів та розроблені ефективні ремедіаційні системи знайдуть широке застосування для покращення екологічної ситуації в Україні: 1) швидкої та ефективної ліквідації наслідків аварій, надзвичайних ситуацій, пов'язаних з національною обороною України (військові дії, терористичні акти); 2) зниженню негативної дії забруднень на екосистеми та покращенню екологічної ситуації в цілому; 3) рекультивовані території зможуть використовуватися у промисловості і сільському господарстві. Проведені дослідження сприятимуть реалізації цілям сталого розвитку – збалансованого використання надр, збереження та поліпшення стану навколишнього середовища.

1. Schroder P., Harvey P. J., Schwitzguebel J.-P. Prospects for the phytoremediation of organic pollutants in Europe. *Environmental Science and Pollution Research*. 2002. Vol. 9, Issue 1. P. 1–3.

2. Шевчик Л. З., Романюк О. І. Аналіз біологічних способів відновлення нафтозабруднених ґрунтів. *ScienceRise. Biological science*. 2017. № 1. С. 31–39.

3. Романюк О. І., Шевчик Л. З., Жак Т. В. Зміна кількості нафти та динаміка фітотоксичності ґрунту при нафтовому забрудненні. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2018, 2(18), 7–14.

4. Шевчик-Костюк Л. З., Романюк О. І., Бая А. Р. Підвищення ефективності фітореємедіаційних технологій нафтозабруднених ґрунтів за участі природних сорбентів-меліорантів // *Scientific Horizons*, 2020, Vol. 23, No. 10, 7–16.

5. Борецька І. Ю., Романюк О. І., Джура Н. М. Використання гуматів для підвищення стійкості енергетичних культур на нафтозабруднених ґрунтах. *Acta Carpathica*. 2023. №2. С. 89–98.

6. Романюк О. І., Шевчик Л. З., Ощановський І. В., Жак Т. В. Методика екологічного оцінювання нафтозабруднених ґрунтів. *Вісник Дніпропетровського університету. Біологія, екологія*. 2016, 24(2), 264–269.

7. Долецька А. С., Борецька І. Ю., Романюк О. І., Шевчик-Костюк Л. З., Джура Н. М. Оцінка ефективності технологій для оптимізації вирощування *Melilotus officinalis* (L.) Pall. на нафтозабрудненому ґрунті. *Екологічні науки*. 2023. № 5(50). С. 15–19.

8. Романюк О. І., Шевчик-Костюк Л. З., Долецька А. С. Оптимізація технології вирощування енергетичної культури *Panicum virgatum* L. на нафтозабрудненому ґрунті. *Acta Biologica Ukrainica*. 2023. №2. С. 25 – 30.

9. Романюк О. І., Борецька І. Ю., Шевчик Л. З., Ощиповський І. В. Розробка фіторе mediaційних композицій для очистки ґрунтів, забруднених нафтою та її похідними. *Екологічні науки*. 2022. № 4(43). С. 94–99.

Розділ 25

БІОГЕННІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ У ТЕХНОЛОГІЯХ ВІДНОВЛЕННЯ ҐРУНТІВ, ЗАБРУДНЕНИХ НАФТОПРОДУКТАМИ І ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ

**Андрій БАНЯ, Тетяна ПОКИНЬБРОДА,
Наталія КОРЕЦЬКА, Олена КАРПЕНКО**

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: andrewbn199@gmail.com*

Показано ефективність використання біогенних поверхнево-активних речовин (біоПАР) у технологіях відновлення ґрунтів, забруднених нафтопродуктами і важкими металами. Проаналізовано останні досягнення і знання про важливі аспекти застосування біогенних поверхнево-активних речовин у біоремедіації і фіторемедіації ґрунтів, забруднених нафтопродуктами та важкими металами. Показано переваги комплексних підходів очищення забруднених ґрунтів та особливу роль біоПАР у цих процесах.

Вступ

У зв'язку з розвитком світового паливно-енергетичного комплексу, запровадженням нових технологій видобутку і використанням природних ресурсів значно зросло техногенне навантаження на довкілля [1]. Одними з основних джерел такої підвищеної екологічної небезпеки є нафтовидобувні, нафтопереробні та гірничопромислові підприємства [2, 3]. Нафта і важкі метали здатні швидко поширюватися та поглинатися порами ґрунту, змінювати його фізико-хімічні властивості, порушувати ґрунтову біоту, що в свою чергу посилює тенденцію до скорочення значного обсягу земель сільськогосподарського призначення та зниження їх продуктивності [4–6]. Процес самоочищення ґрунтів забруднених нафтою і важкими металами є тривалим. Тому актуальним

завданням залишається пошук ефективних методів ліквідації наслідків такого забруднення ґрунту. Для усунення наслідків токсичного впливу нафти і важких металів на ґрунт використовують механічні, фізико-хімічні та біологічні методи [7, 8].

Методи відновлення техногенно забруднених територій

Механічні методи полягають у зборі забруднення з поверхні ґрунту за допомогою механічних засобів (бульдозера, спеціальних машин та механізмів), використовується тільки на невеликих локальних ураженнях ґрунту та при ліквідації аварій [9]. Очищення ґрунтів відбувається шляхом зрізання та видалення забрудненого шару та заміни його на чистий ґрунт. Забруднений шар ґрунт зберігають у спеціально відведених місцях і він потребує спеціальної утилізації та складування. Ефективність даних методів має високий показник в перші години після аварії, коли товщина забрудненого шару є недостатньо великою. Таким чином, механічні методи очищення дозволяють здійснити збирання і видалення забруднених компонентів з навколишнього природного середовища, проте не вирішують проблеми очищення та утилізації самих забруднень, які залишаються практично у незмінному вигляді.

Фізико-хімічні методи очищення ґрунтів від забруднення включають в себе такі технології як спалювання (піроліз) відходів, екстракція парою і спеціально підібраними екстрагентами, термічна десорбція, використання електрохімічного ефекту, застосування хімічних адсорбентів-полімерів, які можуть використовуватися для очищення самостійно, і у поєднанні з іншими способами (наприклад, механічними). Найбільш поширеним фізико-хімічним методом ліквідації забруднення є очищення ґрунтів у спеціальних установках шляхом піролізу [10]. Однак цей спосіб малоефективний для очищення великих обсягів забрудненого ґрунту і є шкідливий, оскільки серед продуктів згоряння, що залишаються, або розсіяні у навколишньому середовищі, з'являється багато токсичних, зокрема канцерогенних речовин. Для видалення забруднення із ґрунту використовують також екстракційний метод, який проводиться в спеціальних апаратах – промивних барабанах. Як екстрагенти використовують легкі фракції нафтопродуктів, леткі розчинники, гарячу воду, водяну пару тощо [10]. Для більш повної десорбції органічних речовин у воду додають вилуговувальні реагенти та синтетичні поверхнево-активні речовини (ПАР), але їх використання

призводить до суттєвого подорожчання процесу, а також вимагає додаткового очищення ґрунту від реагентів та ПАР. Недоліком даної технології є його придатність лише для грубих та піщаних ґрунтів. Велика роль при очищенні ґрунтів від нафти належить електрохімічним способам, заснованим на використанні постійного електричного поля у спеціальних пристроях для очищення ґрунту. Так, наприклад, при забрудненні нафтою глин (з високим вмістом води) під дією поля постійного електричного струму можна видалити до 50% забруднювачів. Також при розливі нафти та нафтопродуктів використовують метод термічної десорбції [10], який застосовується для видалення забруднень, які збираються, або руйнуються при температурі від 90–320 °С для обробки летких органічних речовин (компоненти палива), від 320–540 °С для напівлетких органічних речовин (поліциклічні ароматичні вуглеводні та мастильні матеріали). Даний метод дозволяє отримати корисні продукти під час очищення ґрунту. Широко використовуються також сорбційні методи, які застосовують природні та синтетичні адсорбційні матеріали природи [11, 12]. Для сорбції нафти і нафтопродуктів можуть застосовуватися такі речовини, як: торф, торф'яний мох, буре вугілля, лушпиння рису і кукурудзи, солома, пісок, гумова крихта, активоване вугілля, відходи текстильної промисловості та інші матеріали [13]. До мінеральних сорбентів відносяться перліт, вермікуліт, цеоліт та ін. Для покращення сорбційних властивостей, як правило, їх модифікують (оброблений кремнійорганічними сполуками перліт ефективно збирає нафту в концентрації від 6 до 9 г/кг). Тверді синтетичні полімерні сорбенти (пінополіуретан, різні смоли) складаються з частинок, що містять відкриті поверхневі пори, які здатні утримувати вуглеводні та інші забруднення і закриті внутрішні пори, що надають частинкам хорошу плавучість. Такі сорбенти не поглинають воду, але здатні поглинути 2-5-кратний об'єм вуглеводнів. Основним недоліком сорбційного методу є необхідність утилізації відпрацьованого сорбенту. Процес видалення забруднення з ґрунту сорбційними методами часто вимагає досить складної технології як для підготовки забрудненої ділянки, так самого процесу ремедіації території [13].

Найбільш екологічно і економічно обґрунтованими методами відновлення забруднених ґрунтів вважаються біологічні методи, спрямовані на інтенсифікацію самоочищення ґрунту шляхом внесення спеціальних біологічних препаратів, що представляють собою певним чином

підібрані групи мікроорганізмів (мікробних препаратів і грибів), а також комплексному використанню рослин-ремедіантів та інших природних активаторів (речовин з рістрегулюючими властивостями і сорбентів).

Найбільш ефективними та перспективними біологічними методами відновлення ґрунту забрудненого, органічними та неорганічними сполуками є біоремедіація та фіторемедіація [14–16].

Біоремедіація – це комплексний метод очищення ґрунтів з використанням метаболічного потенціалу біологічних об'єктів: рослин, бактерій, грибів та продуктів їх життєдіяльності для нейтралізації, або детоксикації токсичних речовин із забрудненої ділянки. Біоремедіація в наш час включає використання таких підходів: внесення природних сполук і активаторів, що покращують і сприяють інтенсивному розвитку аборигенної ґрунтової мікрофлори, яка здатна розкласти вуглеводні (біостимуляція); внесення у нафтозабруднений ґрунт мікробних препаратів, що представляють собою один, або декілька активних штамів мікроорганізмів-деструкторів вуглеводнів (біодоповнення); викликати сорбцію важких металів на поверхні клітини мікроорганізмів за допомогою фізіохімічних механізмів (біосорбція); мобілізацію важких металів шляхом виділення органічних кислот, або реакцій метилювання (біовилуговування); іммобілізацію важких металів шляхом утворення нерозчинних сульфідів, або полімерних комплексів (біомінералізація); внутрішньоклітинне накопичення та ферментативну трансформацію (окисно-відновні реакції) [17]. Основною перевагою біоремедіації є її менша вартість порівняно з традиційними методами відновлення і здатність мікроорганізмів впливати на забруднювачі та перетворювати їх на нешкідливі продукти.

Фіторемедіація – це комплекс методів очищення ґрунтів з використанням зелених рослин-ремедіантів для утримання, або детоксикації забруднювачів у навколишньому природному середовищі [18]. Фіторемедіація передбачає використання таких основних підходів: накопичення в організмі рослин небезпечних забруднень (фітоекстракція); випаровування води і летких хімічних елементів листям рослин (фітоволатилізація); трансформація хімічних сполук в менш рухому і активну форму, що знижує ризик поширення забруднень на значні території (фітостабілізація); деградація рослинами і симбіотичними мікроорганізмами органічної частини забруднень (фітодеструкція); стимуляція розвитку симбіотичних мікроорганізмів, які беруть участь в

процесі очищення ґрунту (фітостимуляція); коренева система рослин всмоктує воду і хімічні елементи, необхідні для життєдіяльності і зниження рівня забруднення у ґрунті (ризofільтрація). Фіторемедіацію нафтових вуглеводнів і важких металів на місці можна покращити, застосовуючи поєднання різних агрономічних практик (внесення добрив, обробіток ґрунту і зрошення), оскільки наявні запаси поживних речовин у ґрунті можуть швидко виснажуватися, коли мікробіота ґрунту починає розкладати забруднювачі [19]. Різноманітність механізмів послаблення дії забруднювачів з використанням рослин, свідчить про їх переваги та доцільність для очистки ґрунту [20, 21].

Рослини відіграють важливу роль у процесах трансформації забруднювачів [22]. При цьому вміст нафти у ґрунті, впливає на розвиток рослин, оскільки може інгібувати ростові процеси [23]. Деякі важкі метали, такі як Cu, Ni, Cd, Zn, здатні впливати на морфологію та особливості життєдіяльності багатьох груп мікроорганізмів, зокрема можуть пригнічувати активність чутливих ферментів, приєднуються до речовин, що формують частину активних центрів.

Нафтопродукти і важкі метали мають значний вплив на довкілля через їх стійкість та несприятливий вплив на живі системи [24, 25]. Тому для прискорення біоремедіації і фіторемедіації у несприятливих умовах важливу роль відіграє процес створення рослинно-мікробних асоціацій (симбіозів) з залученням ефективних речовин з рістрегулюючими властивостями. До таких речовин належать біогенні поверхнево-активні речовини мікробного походження (біоПАР), які є біодеградабельними, малотоксичними, стійкими в екстремальних умовах, а також здатні активувати метаболічні процеси рослин та мікроорганізмів, впливаючи на біоутілізацію забруднюючих речовин. Це один з найбільш ефективних методів видалення органічних та неорганічних забруднювачів із ґрунту [26].

Фіторемедіаційні підходи з використанням біосурфактантів показали значну продуктивність у відновленні ґрунтів, забруднених небезпечними промисловими відходами [27], а також нафтою і важкими металами [28]. Такий підхід у відновленні техногенно порушених територій отримав велику увагу в останні роки завдяки своїй ефективності, низькій вартості, легкій доступності та екологічній природі.

Використання біогенних поверхнево-активних речовин у технологіях відновлення ґрунтів, забруднених нафтопродуктами

Використання рослинно-мікробних взаємодій завжди були ефективними для відновлення забрудненого ґрунту, а також підтримки росту і розвитку рослин у негативних умовах [29–31]. Комплексне використання мікроорганізмів, що виробляють біогенні поверхнево-активні речовини (біоПАР) та ріст рослин сприяють ризобактеріям та ґрунтовій біоті, що надає значні переваги у відновленні ґрунтів, забруднених нафтою і нафтопродуктами [32]. Показано, що ризобактерії, які виробляють біогенні поверхнево-активні речовини, підвищують розчинність, біодоступність і вивільнення органічних забруднень з частинок ґрунту та посилюють процеси деградації вуглеводнів [33]. БіоПАР підвищують біодоступність гідрофобних органічних сполук та показують помітні зміни у відновленні забрудненого вуглеводнями ґрунту [29, 34]. Відновлення нафтозабрудненого ґрунту за допомогою біоПАР показує більший ступінь деструкції нафтових вуглеводнів [33]. Відомо, що біогенні поверхнево-активні речовини можуть підвищувати біодоступність нафти за допомогою емульгування рідких забруднювачів неводної фази, підвищувати розчинність видимих забруднювачів, покращувати транспортування забруднюючих речовин з твердої фази та полегшувати поглинання мікроорганізмами частинок ґрунту, забруднених нафтою [35]. Ефективність біоПАР може бути спрямована на деструкцію вуглеводнів, видаленню розливу нафти шляхом розсіювання забруднень у водній фазі та підвищенню біодоступності гідрофобного субстрату для мікроорганізмів [36]. З літератури відомо, що ендofіти рослин можуть виробляти біогенні поверхнево-активні речовини та підвищувати деструкцію вуглеводнів на забруднених ділянках, а також стимулюють ріст рослин в даних умовах [34]. Rocha та ін. [37] показали, що наявність біоПАР посилювало деградацію лінійних і розгалужених C11-C21 алканів. Аналогічно, було вказано, що наявність рамноліпиду може посилювати деструкцію нафталіну [38]. Також було показано підвищену біодоступність антрацену та його кінцеву метаболізацію морським біоПАР-продукуючим штамом *Bacillus circulans* [39]. Забруднені ділянки нафтою та іншими токсикантами, можуть перешкоджати росту вуглеводневих мікроорганізмів, тим самим уповільнюючи процес деструкції вуглеводнів у ґрунті. Було виявлено, що присутність рамноліпиду знижує токсичність 4-хлорфенолу, або 2,4-

дихлорфенолу для мікроорганізмів, що розкладають вуглеводні, тим самим прискорюючи процес біоремедіації ґрунту, забрудненого дизельним паливом [40]. Біогенні поверхнево-активні речовини можуть утворювати комплекси з стійкими органічними забрудненнями, знижувати їх токсичну дію, полегшувати їх вивільнення з частинок ґрунту, сприяють розчиненню та підвищують біодоступність забруднення, а також покращують ферментативну активність ґрунту та ріст рослин у стресових умовах [41–43].

Використання біогенних поверхнево-активних речовин у технологіях відновлення ґрунтів, забруднених важкими металами

Внаслідок діяльності промислових та гірничодобувних підприємств у навколишнє природне середовище потрапляє величезна кількість неорганічних відходів, переважно важких металів, що збільшує токсичність ґрунту та створює загрозу для екосистем [44].

Біоремедіація ґрунтів забруднених важкими металами, з використанням біогенними поверхнево-активних речовин, залежить від комплексоутворення та вільної форми важкого металу, накопиченні в умовах зниженого міжфазного поверхневого натягу на межі розділу фаз: тверда фаза та розчин [45]. Аніонний біоПАР у структурі ґрунту утворює неіонні комплекси з металом. Катіонні біоПАР можуть конкурентно замінити певні іони металів на поверхні ґрунту, тим самим дозволяючи відновлювати важкі метали [46]. Виявлено, що ліпопептид, вироблений морськими губчасто-асоційованими бактеріями (MSI 54), демонструє високу спорідненість до важких металів: Pb, Hg, Mn та Cd, відновлюючи їх до 97,73% (Pb), 75,5% (Hg), 89,5% (Mn) та 99,93% (Cd) відповідно у 1000 ppm відповідного розчину важким металів при $2,0 \times$ критичній концентрації міцелоутворення [47].

У роботі Mulligan et al. [48] представлено дані про підвищену ефективність видалення важких металів з нафтозабрудненого ґрунту шляхом періодичних промивань розчинами біогенними поверхнево-активними речовин (рамноліпідами та софоро ліпідами). Також біогенні поверхнево-активні речовини були описані як хороший хелатуючий агент завдяки їх біорозкладанню при мінімальному рівні токсичності [49]. Біогенні поверхнево-активні речовини, що виробляють ризобактерії, допомагають рослинам шляхом зміни їх метаболізму, краще адаптуватися рослинам до високих концентрацій важких металів

у ґрунті [50]. Ці ризобактерії опосередковують численні процеси в забруднених важкими металами ґрунтах, активуючи їх біосорбцію, біомінералізацію, біоаккумуляцію та біотрансформацію [51]. БіоПАР, які виробляються ризобактеріями утворюють металеві комплекси на межі поділу ризосфери з ґрунтом для десорбції нерозчинних металів, збільшують їх біодоступність і сприяють поглинанню металів із забрудненого ґрунту [52]. Виявлено велику кількість ризобактерій, що виробляють біосурфактанти, які мають здатність до відновлення металів [53]. У процесі дослідження було виявлено ефективність симбіотичної системи мікроорганізмів та рослини для ремедіації ґрунту забрудненого важкими металами [52]. Схожий симбіоз було виявлено у мікроорганізмів роду *Azotobacter* та рослини кресс-салату (*Lepidium sativum*) де згідно з результатами досліджень було з'ясовано їх ефективність у відновленні забруднених ґрунтів Cr та Cd, [54]. Аналогічним чином повідомлялося, що біоПАР, вироблені *Pseudochrobactrum lubricantis* і *Lysobacter novalis*, знижують рівень стресу у рослин за впливу Pb [55]. Крім цього, було виявлено, що біоПАР, вироблені *Cellulosimicrobium funkei* strain AR8 здатні покращувати довжину кореневої системи у квасолі звичайної (*Phaseolus vulgaris*) при наявності стресу за негативної дії хрому [51]. У роботі Abou-Shanab et al. [56] показано, що ризобактерії, такі як *Microbacterium liquefaciens*, і *M. arabinogalactanolyticum* сприяють доступності Ni в ґрунтах, і підвищують його поглинання Ni-гіперкумулятором рослиною бурачком муровим (*Alyssum murale*).

Біогенні поверхнево-активні речовини, що виробляють ендоефітні бактерії *Pseudomonas sp.* Lk9 значно покращують ріст та поглинання кадмію чорним пасльоном (*Solanum nigrum*), потужного Cd-гіперкумулятора. Також повідомлялося, що ця симбіотична асоціація збільшує біомасу чорного пасльону (*Solanum nigrum*) на 14%, а поглинання Cd становив понад $46\% \text{ мг/кг}^{-1}$ [57]. Аналогічно, біоПАР, які виробляють *Pseudomonas koreensis* AGB-1 посилюють фіторемердіацію Pb, Cd, As, Zn та Cu зі збільшенням біомаси рослин на 54% у міскантуса китайського (*Miscanthus sinensis*) [58]. В іншому дослідженні було показано, що біоПАР, які виробляють *Bacillus sp.* J119 посилюють поглинання Cd зі значним збільшенням біомаси рослин томата (*Solanum lycopersicum*) [59].

Біосурфактанти підвищують десорбцію складних забруднювачів у ґрунті, а також сприяють їх солюбілізації та мобілізації через утворення міцел [60]. Вони полегшують процес фітоекстракції забруднення з ґрунту [61]. Відновлення забруднених ґрунтів є життєво важливим для сталого майбутнього, так що екосистема залишається продуктивними. Тому використання об'єднаного потенціалу біогенних поверхнево-активних речовин, автохтонної ґрунтової мікробіоти та рослин-ремедіантів можуть бути перспективним біологічним методом відновлення ґрунтів, забруднених нафтопродуктами і важкими металами.

Висновки

У цьому огляді представлена інформація про методи відновлення техногенно порушених територій внаслідок діяльності нафтовидобувних, нафтопереробних та гірничопромислових підприємств. Виявлено, що найбільш ефективними і перспективними методами відновлення ґрунтів, забруднених органічними та неорганічними сполуками є біологічні методи – біоремедіація та фіторемедіація. Показано, ефективність використання екологічно безпечних біогенних поверхнево-активних речовин (біоПАР) у підсиленні біоремедіації і фіторемедіації ґрунтів, забруднених нафтопродуктами і важкими металами. Виявлено, що біогенні поверхнево-активні речовини можуть утворювати комплекси з нафтопродуктами і важкими металами, знижувати їх токсичну дію, полегшувати їх вивільнення з частинок ґрунту, сприяють розчиненню та підвищують біодоступність забруднення, а також покращують ферментативну активність ґрунту та ріст рослин у стресових умовах. Це є важливо передумовою у процесах відновлення ґрунтів і зменшенні негативного впливу забруднення на навколишнє природне середовище.

1. Lelieveld J., Klingmüller K., Pozzer A., Burnett R. T., Haines A., Ramanathan V. Effects of fossil fuel and total anthropogenic emission removal on public health and climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2019. Vol. 116(15). P. 7192–7197.

2. Kalisz S., Kibort K., Mioduska J., Lieder M., Malachowska A. Waste management in the mining industry of metals ores, coal, oil and natural gas – a review. *Journal of Environmental Management*. 2022. Vol. 304. P. 114239.

3. Sonter L. J., Ali S. H., Watson J. E. M. Mining and biodiversity: key issues and research needs in conservation science. *Proceedings of the Royal Society B*. 2018. Vol. 285. P. 20181926.
4. Cristaldi A., Conti G. O., Jho E. H., Zuccarello P., Grasso A., Copat C., Ferrante M. Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review. *Environmental Technology and Innovation*. 2017. Vol. 8. P. 309–326.
5. Eijsackers H., Reinecke A., Reinecke S., Maboeta M.. Heavy metal threats to plants and soil life in southern Africa: present knowledge and consequences for ecological risk assessment, in Reviews of environmental contamination and toxicology, vol. 249. Ed. de Voogt P. Cham: Springer International Publishing. 2020. P. 29–70.
6. Alengebawy A., Abdelkhalek S. T., Qureshi S. R., Wang M. Q. Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: Ecological risks and human health implications. *Toxics*. 2021. Vol. 9. P. 42.
7. Ambaye T. G., Chebbi A., Formicola F., Prasad S., Gomez F. H., Franzetti A., Vaccari M. Remediation of soil polluted with petroleum hydrocarbons and its reuse for agriculture: recent progress, challenges, and perspectives. *Chemosphere*. 2022. Vol. 293. P. 133572.
8. Kumar M., Seth A., Singh A. K., Rajput M. S., Sikandar M. Remediation strategies for heavy metals contaminated ecosystem: a review. *Environmental and Sustainability Indicators*. 2021. Vol. 12. P. 100155.
9. Zhao X., Liu X., Zhang Z., Ren W., Lin C., He M., Ouyang W. Mechanochemical remediation of contaminated soil: a review. *Science of The Total Environment*. 2024. Vol. 946. Vol. 10. P. 174117.
10. Weng M. C., Lin C. L., Lee C. H. Effect of heat-treatment remediation on the mechanical behavior of oil-contaminated soil. *Applied Sciences*. 2020. Vol. 10(9). P. 3174.
11. Narkhede S., Phillips E., Singhai A., Dadsena A., Sahu R., Arfin T., Shakya A., Parkhey P. Removal of inorganic and organic pollutants from soil by biochar application: a sustainable approach to improve soil health. *Catalytic applications of biochar for environmental remediation: sustainable strategies towards a circular economy*. 2024. Vol. 2. Ch. 5. 95–140 pp.
12. Youssif M. M., El-Attar H. G., Hessel V., Wojnicki M. recent developments in the adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using various nanomaterials. *Materials*. 2024. Vol. 17(21). P. 5141.
13. Gouma V., Tziasiou C., Pournara A. D., Giokas D. L. A novel approach to sorbent-based remediation of soil impacted by organic micropollutants and heavy metals using granular biochar amendment and magnetic separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10. Issue 2. P. 107316.
14. Verma A. Bioremediation techniques for soil pollution: an introduction. *IntechOpen*. 2022. doi: 10.5772/intechopen.99028

15. *García-Sánchez M., Košnář Z., Mercl F., Aranda E., Thustoš P.* A comparative study to evaluate natural attenuation, mycoaugmentation, phytoremediation, and microbial-assisted phytoremediation strategies for the bioremediation of an aged PAH-polluted soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018. Vol. 147. P. 165–174.
16. *Prieto M., Acevedo S., Prieto G., González N. T.* Phytoremediation of soils contaminated with heavy metals. *Biodivers. Int. J.* 2018. Vol. 2. P. 362–376.
17. *Lloyd J R.* Bioremediation of metals: the application of microorganisms that make and break minerals. *Microbiology Today.* 2002. 29. P. 67–69.
18. *Palmroth M. R. T, Koskinen P. E. P, Pichtel J, Vaajasaari K, Joutti A, Tuhkanen A. T, Puhakka A. J.* Field-scale assessment of phytotreatment of soil contaminated with weathered hydrocarbons and heavy metals. *Journal of Soil and Sediments.* 2006. Vol. 6(3). P. 128–136.
19. *Farrell R. E., Germida J. J.* Phytotechnologies: plant-based systems for remediation of oil impacted soils. 2002. Available from:
<https://www.researchgate.net/publication/25557687120>.
20. *Greenberg B. M.* Development and field tests of a multi-process phytoremediation system for decontamination of soils. *Canadian Reclamation.* 2006. Vol. 1. P. 27–29.
21. *Gerhardt K. E, Huang X. D, Glick B. R, Greenberg B. M.* Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: potential and challenges. *Plant Science.* 2009. Vol. 176. P. 20–30.
22. *Marmioli N., Marmioli M., Maestri E.* Phytoremediation and phytotechnologies: a review for the present and the future. *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation.* 2006. Vol. 69. P. 403–416.
23. *Barati M., Safarzadeh S., Mowla D., Bakhtiari F.* Effect of barley and oat plants on phytoremediation of petroleum polluted soils. *Pollution.* 2020. № 6 (4). P. 695–703.
24. *Sarma H., Bustamante K. L. T., Prasad M. N. V.* Biosurfactants for oil recovery from refinery sludge: Magnetic nanoparticles assisted purification. In: Prasad, M.N.V. (Ed.), *Industrial and Municipal Sludge Emerging Concerns and Scope for Resource Recovery.* Elsevier. 2019. 107–132 pp.
25. *Sarma H., Nava A.R., Prasad M.N.V.* Mechanistic understanding and future prospect of microbe-enhanced phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Environmental Technology & Innovation.* 2019. P. 1864–2352.
26. *Zhang J., Yin R., Lin X., Liu W., Chen R., Li X.* Interactive effect of biosurfactant and microorganism to enhance phytoremediation for removal of aged polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. *J. Health Sci.* 2010. Vol. 56 (3). P. 257–266.

27. Salam J. A., Hatha M. A. A., Das, N. Microbial-enhanced lindane removal by sugarcane (*Saccharum officinarum*) in doped soil applications in phytoremediation and bioaugmentation. *J. Environ. Manage.* 2017. Vol. 193. P. 394–399.
28. Liduino V. S., Servulo E. F., Oliveira F. J. Biosurfactant-assisted phytoremediation of multi-contaminated industrial soil using sunflower (*Helianthus annuus* L.). *J. Environ. Sci. Health, Part. A.* 2018. Vol. 53 (7). P. 609–616.
29. Karpenko O., Banya A., Baranov V., Novikov V., Koltwan B. A. Influence of biopreparations on phytoremediation of petroleum-contaminated soil. *Polish Journal of Environmental Studies.* 2015. Vol. 24. No. 5. P. 2009–2015.
30. Yaremkevych O., Fihurka O., Banya A., Shvets V., Nakonechna A., Karpenko O., Bilushchak H., Karpenko O., Novikov V., Lubenets V. Effect of thiosulfonate-biosurfactant compositions on plants grown in oil polluted soil. *Environmental Engineering and Management Journal.* 2020. Vol. 19. No. 11. P. 2003–2012.
31. Баранов В. І., Баня А. Р., Карпенко О. Я., Пристай М. В., Карпенко О. В. Використання біогенних поверхнево-активних речовин під час вирощування сорго на субстратах відвалів вугільних шахт. *Біологічні студії.* 2016. Т. 10, № 2. С. 105–114.
32. Wang B., Wang Q., Liu W., Liu X., Hou J., Teng Y., Luo Y., Christie P. Biosurfactant-producing microorganism *Pseudomonas* sp. SB assists the phytoremediation of DDT-contaminated soil by two grass species. *Chemosphere.* 2017. Vol. 182. P. 137–142.
33. Arslan M., Imran A., Khan Q.M., Afzal M. Plant-bacteria partnerships for the remediation of persistent organic pollutants. *Environ Sci. Pollut. Res.* 2015. Vol. 24. P. 4322–4336.
34. Marchut-Mikolajczyk O., Drożdżyński P., Pietrzyk D., Antczak T. Biosurfactant production and hydrocarbon degradation activity of endophytic bacteria isolated from *Chelidonium majus* L. *Microb Cell Fact.* 2018. Vol. 17. P. 171.
35. Bustamante M., Duran N., Diez M. C. Biosurfactants are useful tools for the bioremediation of contaminated soil: a review. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition.* 2012. Vol. 12(4). P. 667–687.
36. Silva R. D. C. F., Almeida D. G., Rufino R. D., Luna J. M., Santos V. A., Sarubbo L. A. Applications of biosurfactants in the petroleum industry and the remediation of oil spills. *International Journal of Molecular Sciences.* 2014. Vol. 15(7). P. 12523–12542.
37. Rocha C. A., Pedregosa A. M., Laborda F. Biosurfactant-mediated biodegradation of straight and methyl-branched alkanes by *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 55925. *AMB Express.* 2011. Vol. 1(1). P. 1–10.
38. Dasari S., Venkata Subbaiah K. C., Wudayagiri R., Valluru L. Biosurfactant-mediated biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons – naphthalene. *Bioremediation Journal.* 2014. Vol. 18(3). P. 258–265.

39. Das P., Mukherjee S., Sen R. Improved bioavailability and biodegradation of a model polyaromatic hydrocarbon by a biosurfactant producing bacterium of marine origin. *Chemosphere*. 2008. Vol. 72(9). P. 1229–1234.
40. Chrzanowski L., Owsianiak M., Szulc A., Marecik R., Piotrowska-Cyplik A., Olejnik-Schmidt A. K., Staniewski J., Lisiecki P., Ciesielczyk F., Jesionowski T., Heipieper H. J. Interactions between rhamnolipid biosurfactants and toxic chlorinated phenols enhance biodegradation of a model hydrocarbon-rich effluent. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2011. Vol. 65 (4). P. 605–611.
41. Sachdev D. P., Cameotra S. S. Biosurfactants in agriculture. *Appl. Microbiol. Biotechnol*. 2013. Vol. 97 (3). P. 1005–1016.
42. Passatore L., Rossetti S., Juwarkar A. A., Massacci A. Phytoremediation and bioremediation of polychlorinated biphenyls (PCBs): state of knowledge and research perspectives. *J. Hazard Mater*. 2014. Vol. 278. P. 189–202.
43. Shah V., Daverey A. Phytoremediation: a multidisciplinary approach to clean up heavy metal contaminated soil. *Environmental Technology & Innovation*. 2020. Vol. 18. P. 100774.
44. Kumar A., Aery N. C. Impact, metabolism, and toxicity of heavy metals in plants responses to xenobiotics. *Springer, Singapore*. 2016. 141–176 pp.
45. Chakraborty J., Das S. Biosurfactant-based bioremediation of toxic metals. In: Das, S. (Ed.), *Microbial biodegradation and bioremediation*. Elsevier. 2014. 167–201 pp.
46. Franzetti A., Gandolfi I., Fracchia L., Hamme J. V., Gkorezis P., Marchant R., Banat I. M. Biosurfactant use in heavy metal removal from industrial effluents and contaminated sites. In *Biosurfactants Production and Utilization – Processes, Technologies, and Economics*. CRC Press Taylor & Francis Group. 2014. Vol. 159. P. 361–370.
47. Ravindran A., Sajayan A., Priyadharshini G. B., Selvin J., Kiran G. S. Revealing the efficacy of thermostable biosurfactant in heavy metal bioremediation and surface treatment in vegetables. *Frontiers in Microbiology*. 2020. Vol. 11. P. 222.
48. Mulligan C. N., Yong R. N., Gibbs B. F. Removal of heavy metals from contaminated soil and sediments using the biosurfactant surfactin. *Journal of Soil Contamination*. 1999. Vol. 8 (2). P. 231–254.
49. Mekwichai P., Tongcumpou C., Kittipongvises S., Tuntiwiwattanapun N. Simultaneous biosurfactant-assisted remediation and corn cultivation on cadmium-contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2020. Vol. 192 (2020). P. 110298.
50. Welbaum G. E., Sturz A. V., Dong Z., Nowak J. Managing soil microorganisms to improve productivity of agro-ecosystems. *Critical Reviews in Plant Sciences*. 2004. Vol. 23(2). P. 175–193.

51. Karthik C., Arulselvi P. I. Biotoxic effect of chromium (VI) on plant growth-promoting traits of novel *Cellulosimicrobium funkei* strain AR8 isolated from *Phaseolus vulgaris* rhizosphere. *Geomicrobiology Journal*. 2017. Vol. 34(5). P. 434–442.
52. Rajkumar M., Ae N., Freitas H. Endophytic bacteria and their potential to enhance heavy metal phytoextraction. *Chemosphere*. 2009. Vol. 77. P. 153–160.
53. Bacon C. W., Hinton D. M. In planta reduction of maize seedling stalk lesions by the bacterial endophyte *Bacillus mojavensis*. *Can. J. Microbiol.* 2011. Vol. 57. P. 485–492.
54. Sobariu D. L., Fertu D. I. T., Diaconu M., Pavel L. V., Hlihor R. M., Drăgoi E. N., Curteanu S., Lenz M., Corvini P. F. X., Gavrilescu M. Rhizobacteria and plant symbiosis in heavy metal uptake and its implications for soil bioremediation. *New biotechnology*. 2017. Vol. 39. P. 125–134.
55. Yaseen R. Y., El-Aziz S. A., Eissa D. T., Abou-Shady A. M. Application of biosurfactant producing microorganisms to remediate heavy metal pollution in El-Gabal El-Asfar area. *Alex Sci Exch. J.* 2019. Vol. 39. P. 17–34.
56. Abou-Shanab R. I., Delorme T. A., Angle J. S., Chaney R. L., Ghanem K., Moawad H., Ghazlan H. A. Phenotypic characterization of microbes in the rhizosphere of *Alyssum murale*. *International Journal of Phytoremediation*. 2003. Vol. 5 (4). P. 367–379.
57. Chen L., Luo S., Li X., Wan Y., Chen J., Liu C. Interaction of Cd-hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. and functional endophyte *Pseudomonas* sp. Lk9 on soil heavy metals uptake. *Soil Biol. Biochem.* 2014. Vol. 68. P. 300–308.
58. Babu A. G., Shea P. J., Sudhakar D., Jung I. B., Oh B. T. Potential use of *Pseudomonas koreensis* AGB-1 in association with *Miscanthus sinensis* to remediate heavy metal (loid) – contaminated mining site soil. *J. Environ. Manag.* 2015. Vol. 151. P. 160–166.
59. Sheng X., He L., Wang Q., Ye H., Jiang C. Effects of inoculation of biosurfactant-producing *Bacillus* sp. J119 on plant growth and cadmium uptake in a cadmium-amended soil. *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 155. P. 17–22.
60. Moreira I. T. A., Oliveira O. M. C., Triguís J. A., Santos A. M. P., Queiroz A. F. S., Martins C. M. S., Silva C. S., Jesus R. S. Phytoremediation using *Rizophora mangle* L. in Mangrove Sediments Contaminated by Persistent Total Petroleum Hydrocarbons (TPH's). *Microchem. J.* 2011. Vol. 99 (2). P. 376–382.
61. Lal S., Ratna S., Said O.B., Kumar R. Biosurfactant and exopolysaccharide-assisted rhizobacterial technique for the remediation of heavy metal contaminated soil: An advancement in metal phytoremediation technology. *Environmental Technology & Innovation*. 2018. Vol. 10. P. 243–263.

Розділ 26

ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ МУЦИНУ *HELIX ROMATIA LINNAEUS*

**Тетяна ПОКИНЬБРОДА¹, Алла ПРОКОПАЛО¹,
Олена КАРПЕНКО¹, Андрій БАНЯ¹,
Сергій ІВАНОВ-КОСТЕЦЬКИЙ², Валерій ЛЕВАШОВ³**

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: pokynbroda@ukr.net

² ТОВ "ГОРИ"
вул. Морозовського, 38а, с.Гори, Львівська обл, 82813, Україна

³ ТОВ "Формула води"
вул. Здоров'я, 9, м Львів, 79013, Україна

Розроблено ефективні методи виділення муцину з равликів виноградних *Helix romatia Linnaeus*, 1758 та підібрано оптимальні умови для безпечного отримання слизу без шкоди моллюскам. В отриманому муцині визначено вміст білка, охарактеризовано фізико-хімічні та антимікробні властивості. Створено препарати на основі муцину та визначено їх фітотоксичність. Показано, що препарати муцину можуть мати широке застосування як в косметичі і медицині, так і в сільському господарстві.

Вступ

Муцини – це окремий підклас глікопротеїнів з молекулярною масою 0,2-10 млн Да, високим вмістом цукрів (50-80% від маси молекули), що утворюють розгалужені олігосахаридні ланцюжки, пов'язані О-глікозидним зв'язком з білком. Амінокислотний склад представлений серином, треоніном та проліном, а вуглеводний фукозою, галактозою, N-ацетилглюкозаміном, N-ацетил-галактозаміном та сіаловими кислотами. Равлики виділяють два види слизу: один

потрібний равлику для полегшення пересування та ковзання. Другий вид слизу равлик виділяє в моменти небезпеки (стресу) або загоєння ран і сколів панциру та використовується в косметології. Екстракт використовують для виробництва кремів для шкіри, гелів і пінок для вмивання, сироваток, масок та інших засобів догляду за шкірою. Цінний равликовий слиз, що містить колаген, відбирають виключно із середземноморських равликів *Helix aspersa Muller* та *Helix aspersa Maxima*. Причому саме цих равликів вирощують промислово на фермах. Якість отриманого муцину залежить від багатьох факторів: температурного режиму, сезону та раціону харчування равликів, способу відбору слизу [1]. Спочатку слиз равликів отримували екстракцією сольовими розчинами, оцтом, поверхнево-активними речовинами та іншими агресивними речовинами, які викликали зневоднення тварин. Натеper існують більш етичні технології отримання равликового слизу. Наприклад, польська компанія mucus.pro пропонує установку Mucuspro для секреції слизу з равликів, що механічно виділяє слиз без використання кислот та хмічних реагентів. Равликів витримують в атмосфері озону та мікрівібраційних коливань з малою амплітудною хвилею [2]. Існує метод обробки електричним струмом 5–10 вольт за 30–60 с [3]. В інституті Чераско (Італія) пропонують вилучати слиз равликів двоетапно: очищення равликів осмотичною водою для їх пожвавлення та пробудження з наступним розпиленням на них розчину з кислим рН. При цьому равлики намагаються повернути рН епідермісу до його фізіологічного значення, виробляючи слиз [4]. У патенті EP 3 135 107 A2 пропонується установка для виділення слизу, що складається з блоку дезінфекції, генератора озону, стерилізатора. Екстракцію слизу проводять стимулюючим розчином, що містить лимонну кислоту 5%, натрій бензоат 0,1%, калій сорбат 0,05%, N, N, N-Три метил гліцин 1% та ксиліт 1% [5]. Муцин володіє емульгувальними властивостями, що дозволяє отримані стабільні кремові препарати на його основі. Гідрофільно-ліпофільний баланс муцину, отриманого різними способами становить 7-15 [6]. З 5%-м слизом равлика, стеариновою кислотою, бджолиним воском та вазеліном створювали ефективні креми [7]. Равликовий муцин також проявляє антимікробні властивості [8]. Слиз равликів *A. fulica* продемонстрував антибактеріальну активність щодо *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* і *Pseudomonas aeruginosa* [9] та

пригнічували ріст *S. aureus* і *S. epidermidis* при нанесенні через ранову пов'язку на моделях мишей [10]. У подібному дослідженні слиз равликів *Helix aspersa* продемонстрував антимікробну активність щодо *Pseudomonas aeruginosa* [11]. Слиз равликів *A. marginata*, так і *A. fulica* продемонстрував антибактеріальну дію проти *Staphylococcus*, *Streptococcus* і *Pseudomonas*, виділених із ран [12].

Матеріали та методика досліджень

Равликів виноградних *Helix pomatia* Linnaeus, 1758 отримано з ТОВ “Містер Хелікс”. Їх зберігали в лабораторії в прозорому пластиковому контейнері об'ємом 80 л за кімнатної температури. Вироблення слизу стимулювалося кількома способами: в ультразвуковій ванні TUS-100DF, озонованою в озонаторі GL-3189 водою, лимонною кислотою (5%) та стимулювальним розчином, що містив 5% лимонної кислоти, 1% бетаїну та 0,1% бензоату натрію. Приготування озонованої води: 3 л води наливали в ємність озонатора та озонувати 20 хв. Процедура отримання слизу така. Для отримання муцину без лимонної кислоти: равликів промивали теплою водою ($28\pm 2^{\circ}\text{C}$) упродовж 15 хв для пробудження та очищення. В УЗ-ванну наливали 3 л озонованої води ($28\pm 2^{\circ}\text{C}$) та завантажували наважку равликів, проводили УЗ-обробку в режимі дегазування (двічі по 8 хв з інтервалом 5 хв). Вивантажували равликів з ванни та підготовляли аналогічно наступну порцію равликів. Знову стимулювали вироблення слизу равликами в тій же воді при УЗ-обробці в режимі дегазування (двічі по 8 хв з інтервалом 5 хв). Вивантажували равликів. При використанні лимонної кислоти як стимулятора слизоутворення: наважку равликів промивали теплою водою ($28\pm 2^{\circ}\text{C}$) упродовж 15 хв для пробудження та очищення. В УЗ-ванні обприскували равликів 5 % розчином лимонної кислоти (34 мл на 10 кг равликів), залишали на 10 хв. Повторно стимулювали равликів розчином лимонної кислоти, залишали на 10 хв. Перекладали равликів в УЗ-ванну з 3 л озонованої води за $28\pm 2^{\circ}\text{C}$ та проводили УЗ-обробку двічі в режимі дегазування упродовж 8 хв з перервою 5 хв.

Концентрацію білка у слизах равликів визначали спектрофотометрично (UV mini-1240 Shimadzu) мікробіуретовим методом [13] при 330 нм за альбуміном як стандартом. Білок визначали у слизі та у ліофілізованому муцині. Сухий залишок отримували після випарювання

слизу шляхом висушування за температури 105 °С до постійної маси. Поверхневий натяг розчинів муцинів визначали методом Дю-Нуї за допомогою платинового кільця на тензіометрі KRÜSS K6 (“KRÜSS” GmbH, Germany). Метод базується на визначенні сили втягування платинового кільця, яка обумовлена поверхневим натягом рідини. Емульгувальну активність препаратів муцинів визначали так: 10 см³ досліджуваного розчину змішували з 10 см³ соняшникової олії впродовж 2 хв на гомогенізаторі “Ми-2”. Отриману суміш переносили у вимірну пробірку NS-14 із внутрішнім діаметром 12 мм. Індекс емульгування (Е₂₄) визначали через 24 год як відношення висоти емульсійного шару до загальної висоти рідини у пробірці (у %) [14]. Для оцінки стабільності емульсії індекс емульгування визначали у динаміці до повного розшарування емульсії. Визначення гідродинамічних розмірів міцелярних структур муцину проводили на DynaProNanoStar (Wyatt Technology, USA) з використанням технології неінвазивного зворотного світлорозсіювання за температури 25 °С.

Роботу адгезії розраховували за рівнянням Юнга-Дюпре:

$$Wa = \sigma(1 + \cos\theta) \quad (26.1)$$

де Wa – робота адгезії; σ – поверхневий натяг досліджуваного розчину; θ – крайовий кут змочування.

Для визначення антимікробних властивостей наважки муцину поверхнево стерилізували в ультрафіолетовому випромінюванні. Потім розводили стерильною дистильованою водою до потрібної концентрації та використовували для визначення антимікробної активності. Аналогічно готували розчини муцину з рамноліпідами – стерильні наважки муцину розчиняли в простерилізованому розчині рамноліпідів (0,1 г/л). Визначення антимікробної активності розчинів на основі муцину проводили щодо тест-культур анаморфних дріжджів *Candida utilis* та бактерій *Staphylococcus aureus* методом дифузії в агар за зонами затримки росту на середовищі Чапека (для дріжджів) або м'ясо-пептонному агарі (для бактерій) [15]. Після засіву мікроорганізмів (0,1 мл добової тест-культури, що містить 1×10^6 КУО/см³) на чашки Петрі накладали стерильні целюлозні диски (діаметром 5 мм), змочені в розчині препарату певної концентрації, витримували 12 год в холодильнику для дифузії препарату у середовище. Після термостатування упродовж 24 год при 36°С (для бактерій) та 72 год при

28 °С (для дріжджів) вимірювали зони затримки росту мікроорганізмів. Даним методом досліджували антимікробну активність розчинів муцину за концентрацій 1,25; 2,5; 5; 10 г/л та препаратів на основі муцину з додаванням 0,1 г/л рамноліпідів.

Фітотестування досліджуваних одержаного муцину равликів виноградних проводили на редьці посівній (*Raphanus sativus*) як тест-об'єкті за методикою Берестецького [16]. Насіння редьки попередньо замочували у розчинах досліджуваних сполук та пророщували у чашках Петрі у термостаті за 23-25°С, 7 діб, за вологості 70-80 %. Як контроль використовували насіння, оброблене водою. Оцінку екотоксичності муцину проводили за показниками схожості насіння та фітотоксичним ефектом (ΦE), який визначали у відсотках щодо маси рослин, довжини кореневої системи, кількості ушкоджених рослин або кількості сходів та розраховували за наступною формулою [17]:

$$\Phi E = \frac{L_o - L_x}{L_o} \cdot 100 \quad (26.2)$$

де L_o – середня довжина пагона рослини на контрольному середовищі; L_x – середня довжина пагона рослини за впливу дослідної сполуки.

Фітотоксичність дослідних сполук визначали за шкалою рівнів токсичності [18] (табл. 26.1).

Таблиця 26.1. Шкала рівнів токсичності

Рівень пригнічення ростових процесів (фітотоксичний ефект), %	Рівень токсичності
0–20	Відсутність або слабкий рівень токсичності
20,1–40	Середній рівень
40,1–60	Вищий від середнього рівня
60,1–80	Високий рівень
80,1–100	Максимальний рівень

Повторність всіх мікробіологічних досліджень 3-х кратна. У дослідях з рослинами – 4-х кратна. Статистичний аналіз достовірності експериментальних даних проводили методами варіаційної статистики та обробку даних програмою Microsoft Excel 2010 [19].

Результати досліджень та обговорення

У роботі використовували слиз равликів виноградних *Helix pomatia* Linnaeus, 1758, отриманих з дослідного виробництва. Як стимулятори слизоутворення використовували ультразвук, озоновану воду, лимонну кислоту (5%) та стимулювальний розчин, що містив 5% лимонної кислоти, 1% бетаїну та 0,1% бензоату натрію. Мікробіуретовим методом визначали кількість білку у досліджуваних зразках слизу равликів та сухий залишок. Результати досліджень наведені в таблиці 26.2.

Таблиця 26.2. Вміст білка в муцині равликів виноградних, отриманому різними способами

Варіант	Стимулятори	Білок, г/л	Суха речовина, г/л	Білок, г/кг равликів
1	Лимонна кислота, ультразвук	1,28±0,11	3,21±0,13	0,61±0,08
2	Озонована вода, ультразвук, (дві послідовні обробки в тій же воді)	1,87±0,14	2,31±0,14	2,79±0,12
3	Озонована вода, ультразвук, лимонна кислота (дві послідовні обробки в тій же воді)	4,12±0,15	8,72±0,24	10,24±0,34
4	Озонована вода, ультразвук, лимонна кислота, бетаїн, бензоат натрію	1,63±0,12	6,57±0,14	4,05±0,14

Показано, що найефективнішим способом отримання слизу є обробка равликів озонованою водою, ультразвуком та лимонною кислотою за послідовних обробок равликів у тій самій воді (для зменшення витрати води та вологості муцину) (табл. 26.2). Проте, отриманий таким чином муцин буде містити лимонну кислоту.

Для наступних досліджень використовували ліофілізований муцин, що містив 49 % білка, отриманий за використання озонованої

води та ультразвуку як стимуляторів (спосіб 2). Досліджено деякі фізико-хімічні властивості отриманого муцину. Зокрема, визначено гідродинамічні розміри міцелярних структур муцину методом динамічного світлорозсіювання (рис. 26.1).

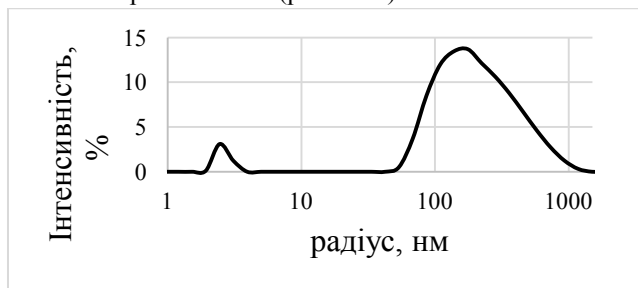


Рис. 26.1 Розподіл за розміром частинок муцину.

Отже, у розчині муцину виноградних равликів зафіксовано бімодальний розподіл частинок. Присутні дві фракції: 2,5 нм та 176 нм (рис. 26.1).

Також, досліджено поверхневий натяг, емульгувальну активність та кути змочування різних поверхонь розчинами муцину виноградних равликів (табл. 26.3).

Таблиця 26.3. Фізико-хімічні властивості розчинів муцину виноградних равликів

Концентрація, г/л		Поверх- невий натяг, σ , мН/м	Кути змочування, Θ				Е ₂₄ , %
			Оргскло	Скло	Сталь	Фторо- пласт	
Муцин	1,25	52±2	31±8	47±8	48±7	82±7	64±7
	2,5	49±1	31±4	46±7	53±10	79±8	64±7
	5	48±2	30±10	44±7	44±7	69±7	52±7
	10	45±2	30±9	40±8	51±4	65±11	40±7
Муцин+ рамноліпід	1,25+0,1	45±3	34±4	35±4	71±8	71±8	45±7
	2,5+0,1	40±2	25±3	36±3	63±8	70±8	46±7
	5+0,1	39±2	27±5	33±8	62±9	67±5	35±7
	10+0,1	38±2	34±4	35±5	58±5	69±4	20±7
Рамно- ліпід	0,1	33±1	34±4	35±7	58±6	69±7	44±7

Показано, що розчини муцину знижують поверхневий натяг води до 45 мН/м та володіють емульгувальною активністю щодо соняшникової олії 40-64 % (табл. 3), що вказує на перспективи створення стабільних косметичних і лікарських засобів на їх основі (креми, мазі, емульсії). За показниками кутів змочування визначено роботу адгезії на різних поверхнях – оргскло, скло, сталь Ст3 та фторопласт (табл. 26.4).

Таблиця 26.4. Робота адгезії на поверхнях оргскла, скла, сталі та фторопласту

Розчин	Концентрація, г/л	Робота адгезії, оа, Дж			
		Оргскло	Скло	Сталь, Ст3	Фторопласт
Муцин	1,25	0,0965	0,0869	0,0866	0,0591
	2,50	0,0908	0,0830	0,0781	0,0581
	5,00	0,0895	0,0820	0,0823	0,0648
	10,00	0,0839	0,0792	0,0728	0,0640
Рамноліпіди	0,10	0,0627	0,0559	0,0511	0,0417
Муцин + Рамноліпіди	1,25+0,10	0,0821	0,0816	0,0592	0,0590
	2,50+0,10	0,0761	0,0722	0,0577	0,0531
	5,00+0,10	0,0737	0,0717	0,0571	0,0542
	10,00+0,10	0,0694	0,0689	0,0578	0,0515

Показано, що розчини на основі муцину мають слабку адгезію (< 0,1 Дж/м²) (табл. 26.4). Така адгезія підходить для легкого скріплення та відокремлення, що не викликає пошкодження матеріалів.

Досліджено антимікробну активність розчинів муцину виноградних равликів та муцину з рамноліпідами (0,1 г/л) щодо тест-культур анаморфних дріжджів *Candida utilis* та бактерій *Staphylococcus aureus* методом дифузії в агар за зонами затримки росту на середовищі Чапека (для дріжджів) та м'ясо-пептонному агарі (для бактерій). Показано, що муцин за концентрацій, вищих за 2,5 г/л має слабку антибактеріальну активність до *Staphylococcus aureus* (зона затримки росту – 7 мм) та фунгіцидну активність до *Candida utilis* (зона затримки росту 8 мм). Розчини муцину з додаванням рамноліпідів не проявляли антимікробної дії щодо досліджених штамів.

Також розраховано фітотоксичний ефект розчинів муцину виноградних равликів (табл. 26.5) на редьці посівній (*Raphanus sativus*) як тест-об'єкти.

Таблиця 5. Фітотоксичність розчинів муцину та рамноліпідів

Варіант	Концентрація, г/л	Схожість, %	Фітотоксичний ефект, %	
			За довжиною пагона	Рівень токсичності
Контроль (вода)	–	78	–	–
Муцин	1,0	83	15	Відсутній або слабкий рівень токсичності
Рамноліпіди	0,1	83	–	Відсутність токсичності
Муцин/рамнол іпіди (10:1)	1,0:0,1	80	19	Відсутній або слабкий рівень токсичності

Показано, що схожість насіння редьки, замоченого у досліджуваних розчинах зростала порівняно з контролем (табл. 26.5). Тобто, дані розчини мають рістстимулювальні властивості та можуть широко використовуватися у сільському господарстві, агропромисловому комплексі, біотехнологічних підходах та ін. [8, 20]. Фітотоксичний ефект у розчинах на основі муцину, рамноліпідів та їх сумішей був відсутній або мав слабку токсичність (табл. 26.5) згідно зі шкалою токсичності (табл. 26.1) [18]. Отже, результати свідчать, що отриманий муцин та його композиції є екологічно безпечними.

Висновки

Отже, розроблено ефективні і безпечні для равликів методи отримання муцину виноградних равликів – *Helix pomatia* Linnaeus, 1758. Досліджено вміст білка в муцині, отриманому різними способами. Створено композиційні препарати на основі муцину та встановлено їх фізико-хімічні та антимікробні властивості. Розчини муцину мають слабку адгезію, знижують поверхневий натяг води та є ефективними емульгаторами рослинних олій. Також вони володіють антимікробною активністю та рістстимулювальною дією.

Використання таких препаратів, зокрема у косметичних і лікарських засобах, дозволяє поєднувати антимікробний ефект та мінімізувати ризик пошкодження шкіри за рахунок слабкої адгезії.

Наявність рістстимулювальних та антимікробних властивостей муцину *Helix pomatia* Linnaeus, рамноліпідів та їх сумішей за слабкої адгезії та слабого рівня фітотоксичності може бути використане у сільському господарстві, зберіганні чи обробці продуктів, а також у садівництві, де потрібен одночасно захист від патогенних мікроорганізмів та стимуляція росту рослин.

**Науково-дослідна робота виконана в рамках договору № 01/09/2021: "Оптимізація способів одержання та виділення муцину равликів та отримання вихідних даних для організації виробництва порошку муцину продуктивністю 10 кг в місяць для виробництва косметичних засобів".*

1. Секрет равлика: як доять рогатого моллюска і де використовують муцин равликів? Видання «Лица» – газета про особистостей і лицедіїв. 2019. Retrieved from <https://litsa.com.ua/47965/>

2. Натуральний слиз равлика Слиз Pro класу. Офіційний сайт натурального слизу равлика *Mucus pro class*. 2025. Retrieved from <https://mucus.pro/?lang=uk>. (дата звернення: 12.02.2025)

3. Harti S., Murharyati A., Dwi A., Meri O. The effectiveness of snail mucus (*Achatina fulica*) and chitosan toward limfosit proliferation in vitro. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*. 2018. Vol 11. P. 85-88.

4. Innovative natural ingredients for cosmetics: the power of snail slime. *Istituto Internazionale di Elicicoltura Cherasco*. 2025. Retrieved from <https://www.istitutodielicoltura.it/en/slime-extraction/> (12.02.2025)

5. Veroni D., Franzoni G. Use of an ozonization device for the extraction of snail slime and related device, stimulating solution and process for the extraction of snail slime. *European Patent EP3135107A2*. 2017. Retrieved from <https://patents.google.com/patent/EP3135107A2/en> (дата звернення: 12.02.2025)

6. Momoh I M., Chime S., Ogbodo D., Akudike P., Udochukwu S., Ossai E., Kenechukwu F., Ofokansi K., Attama A. Biochemical, rheological and hydrophile-lipophile balance (HLB) evaluation of *Achachatina marginata* (snail) mucin extract for possible nutraceutical and nano biopharmaceutical applications. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 2019. Vol.18. P. 927-934.

7. Noothuan N., Apatanyasai K., Panha S. Snail mucus from the mantle and foot of two land snails, *Lissachatina fulica* and *Hemiplecta distincta*, exhibits different protein profile and biological activity. *BMC Res Notes*. 2021. Vol. 14. P.1-7.

8. McDermott M, Cerullo A, Parziale J, Achrak E, Sultana S, Ferd J, Samad S, Deng W, Braunschweig A, Holford M. Advancing discovery of snail mucins function and application. *Front Bioeng Biotechnol.* 2021. Vol. 11. P. 1-9.
9. Mumuni M., Kenechukwu F., Ofokansi K., Attama A., Díaz D. Insulin-loaded mucoadhesive nanoparticles based on mucin-chitosan complexes for oral delivery and diabetes treatment. *Carbohydr. Polym.* 2020. Vol. 229. P. 1-28.
10. Santana W., Melo C., Cardoso J., Pereira-Filho R., Rabelo A., Reis F. Assessment of antimicrobial activity and healing potential of mucous secretion of *Achatina fulica*. *Int. J. Morphol.* 2012. Vol. 30. P. 365–373.
11. Pitt S., Graham M., Dedi C., Taylor-Harris P., Gunn A. Antimicrobial properties of mucus from the brown garden snail *Helix aspersa*. *Br. J. Biomed. Sci.* 2015. Vol. 72. P. 174–181.
12. Etim L., Aleruchi C., Obande G. Antibacterial Properties of Snail Mucus on Bacteria Isolated from Patients with Wound Infection. *British Microbiology Research Journal.* 2016. Vol. 11. P. 1–9.
13. Itzhaki R., D. Gill. A micro-biuret method for estimating proteins, *Analytical Biochemistry.* 1964. Vol. 9. P. 401-410.
14. Cooper, D., Goldenberg, B. Surface-active agents from two *Bacillus* species. *Appl. Environ. Microbiol.* 1987. Vol. 53. P. 224-229.
15. Чебан Л. Загальна біотехнологія: навчально-методичний посібник. Модуль 1. Чернівці. Чернівецький нац.ун-т. 2017. 116 с.
16. Берестецький О. Методи визначення токсичності ґрунтів. Київ. "Урожай". 1971. 243 с.
17. Боголюбов В., Клименко М., Мокін А. Моніторинг довкілля: підручник. Херсон. Парус. 2012. 530 с.
18. Руденко С., Костишин С., Морозова Т. Загальна екологія: практичний курс. Навч. посібник. Част.1. Чернівці: Рута. 2003. 320 с.
19. Кучеренко М., Бабенюк Ю., Войціцький В. Сучасні методи біохімічних досліджень. Київ. Укрсоціоцентр. 2001. 424 с.
20. Pierre E., Shaw E., Corr B., Pageau K., Rippa S. Applications of rhamnolipid surfactants in agriculture. *Plant stress.* 2025. Vol. 15, P. 100749.

Наукове видання

**ЮВІЛЕЙНИЙ ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
НА ПОШАНУ АКАДЕМІКА
РОМАНА ВОЛОДИМИРОВИЧА КУЧЕРА
З НАГОДИ 100-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ ЙОГО НАРОДЖЕННЯ**

Відповідальні за випуск:

д. х. н, ст. д. Андрій КИЦЯ, к. х. н, ст. д. Лілія БАЗИЛЯК.

Комп'ютерне верстання:

Лілія БАЗИЛЯК.

Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Умовн. друк. арк. 17,9.

Зам. № 09-3/25/2240. Тираж 40 прим.

Видруковано у Дослідно-видавничому центрі
Наукового товариства ім. Шевченка
79008, Львів, вул. Винниченка, 26
Тел. (032) 276 51 55

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
суб'єктів видавничої справи ДК № 884 від 04.04.2002 р.