

Т.В. Кулик, Б.Б. Паляниця, Н.С. Настасієнко, С.С. Тарнавський

КІНЕТИКА ПРОЛІЗУ РЯДУ ПРИРОДНИХ ТА СИНТЕТИЧНИХ ПОХІДНИХ ЦИНАМОВОЇ КИСЛОТИ НА ПОВЕРХНІ НАНОРОЗМІРНОГО КРЕМНЕЗЕМУ

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: tanuakulyk@i.ua

² Інститут молекулярної біології і генетики Національної академії наук України
вул. Академіка Заболотного, 150, Київ, 04163, Україна

Встановлення кореляцій структура-реакційна здатність в термостимульованих реакціях цинамових кислот на поверхні катализаторів важливе для розробки методів піролітичної конверсії компонент лігноцелюлозної біомаси в продукти з високою доданою вартістю, зокрема, в стирени.

Тому в цій роботі досліджено кінетику піролізу реакційної серії пара-заміщених похідних транс-цинамової кислоти (-H, -CH₃, -C(CH₃)₃, -OCH₃, -F) на поверхні нанорозмірного кремнезему методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС). Ідентифіковано продукти піролітичних реакцій на поверхні - відповідні, заміщені в пара-положенні, вінілбензени, фенілацетилен та фенілкетени. Розраховано кінетичні параметри реакцій декарбоксілювання, кетенізації та декарбонілювання. Одержано кореляції структура-реакційна здатність між кінетичними параметрами (енергією активації) та термодинамічними параметрами (константи замісників Гамметта), які свідчать, що електронодонорні замісники зменшують енергію активації цих трьох реакцій, а електроноакцепторні – підвищують її. Тобто, в перехідному стані швидкість-лімітуючої стадії на реакційному центрі спостерігається зменшення електронної густини. Розраховані величини реакційних констант ρ показали, що досліджені реакції за чутливістю до впливу замісників розміщуються в ряд: декарбонілювання > декарбоксілювання > кетенізація. Реакція утворення фенілацетиленів виявилася найбільш чутливою до структурних змін в молекулі і перебігає через найбільш полярний перехідний стан.

Ключові слова: кінетичні параметри, реакційна константа ρ , термічні перетворення, кетенізація, декарбоксілювання, декарбонілювання, ТПД МС, константи Гамметта

ВСТУП

Цинамові кислоти (ЦК) широко розповсюджені в рослинному світі у вільному, кон'югованому стані та у значних обсягах як структурні блоки такого важливого відтворюваного біополімера як лігноцелюлоза [1]. Завдяки своїм унікальним біологічним властивостям вони ефективно використовуються в медичній практиці, як в нативному вигляді так і у вигляді синтетичних похідних [2–3]. Пошук синтетичних похідних ЦК з високою біологічною активністю не припиняється донині. При цьому одним із актуальних завдань є встановлення впливу замісників в ароматичному ядрі на біологічну активність ЦК [2]. Надзвичайно важливими також є дослідження термохімічних властивостей ЦК, що значною мірою пов'язано з новими «зеленими» технологіями одержання ЦК [4, 5] та інших цінних продуктів [6] з рослинної сировини за

допомогою гідротермальних методів деполімеризації лігніну з використанням гарячої води під тиском, суперкритичної води, гідролізу за допомогою мікрохвильової обробки та інш. [4–6]. Крім того, практичне значення має встановлення оптимальних температурних режимів обробки в процесі виділення ЦК та зберігання як самої сировини, так і продуктів на її основі (лікарських препаратів, дієтичних добавок тощо) [7].

З іншого боку, завдяки великим обсягам відтворюваності лігноцелюлозної біомаси, вона є перспективним джерелом ароматичних вуглеводнів, стиренів, фенолів та інших напівпродуктів хімічної промисловості [8–9], які можуть бути використані для синтезу як будь-яких синтетичних похідних ЦК, так і різноманітних фармацевтичних препаратів. На теперішній час в літературі описується велика кількість потенційних термо-каталітичних схем конверсії різних компонент

біомаси [8–11], які дозволяють одержувати цінні хімічні продукти, включаючи цинамові кислоти такі як корична, кумарова, ферулова, кавова [8–9]. При розробці методів конверсії лігноцелюлози в продукти з високою доданою вартістю важливим є встановлення механізмів термоперетворень природних та синтетичних похідних ЦК. Велике практичне значення також мають дослідження, спрямовані на встановлення кореляцій між структурою ЦК та їх реакційною здатністю на поверхні каталітичних матеріалів. Їх результати дозволять визначити оптимальні умови процесу піролізу та допоможуть зробити вибір вихідної рослинної біомаси та відповідного селективного каталізатора для одержання бажаного кінцевого продукту [11]. В наших попередніх роботах [12–16] було встановлено, що основними реакціями природних цинамових кислот (коричної, кавової, ферулової), які перебігають на поверхні кремнезему, є три реакції: декарбоксілювання з утворенням відповідного вінілового похідного, декарбонілювання з утворенням ацетиленового похідного та дегідратація з утворенням відповідного кетену. Фенілкетени на теперішній час мають ще нерозкритий потенціал застосування як функціональні ацилюючі агенти. Вінілбензени (стирени) є напівпродуктами хімічної промисловості [17]. Стирен (стирол) є мономером для синтезу такого важливого полімера як полістирол та ряду інших полімерних матеріалів на його основі (синтетичні каучуки, латекси та ін.) [17, 18]. Виробництво стиrolу у 2010 році становило 25 млн. тонн і продовжує невпинно зростати [19]. Це обумовлює необхідність пошуку екологічно чистих енергоефективних, в тому числі й піролітичних, методів синтезу цього мономера з відновлюваних джерел [20–24] замість існуючих енерговитратних промислових методів одержання, які потребують використання високих температур ~600–650 °С на стадії дегідрування етилбензену і базуються на невідновлюваній нафтохімічній сировинній базі [25–27].

Підходи, засновані на встановленні впливу замісників на реакційну здатність сполук на поверхні каталізаторів та на одержанні лінійних кореляцій між кінетичними й термодинамічними параметрами, дозволяють на напівкількісному

рівні отримувати дані стосовно будови перехідного комплексу і таким чином встановлювати механізм реакцій [28, 29]. Тому метою цієї роботи було дослідити кінетику піролізу ряду природних та синтетичних похідних цинамової кислоти, які містять замісники різної природи, та встановити вплив замісників на перебіг хімічних реакцій на поверхні нанорозмірного кремнезему.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. У роботі було використано високодисперсний аморфний кремнезем марки А-300 (ГОСТ 14922-77, $S_{\text{БЕТ}} = 270 \text{ м}^2/\text{г}$) виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. Кремнезем був попередньо прогрітий впродовж 2 год при 400 °С для видалення адсорбованих органічних домішок. Для іммобілізації на поверхні кремнезему були використані транс-цинамові кислоти: *транс-цинамова* (99 %+, Alfa Aesar), *транс-4-метилцинамова* (99 %, Alfa Aesar), *транс-4-трет-бутилцинамова* (98 %, Sigma-Aldrich), *транс-4-фторцинамова* (98 %, Alfa Aesar) та *транс-4-метоксицинамова* (98 %, Alfa Aesar).

Іммобілізація. Іммобілізацію ЦК на поверхні SiO_2 здійснювали просочуванням розчинами кислот відповідної концентрації в етанолі. Для одержання ряду зразків ЦК/ SiO_2 , в яких концентрація ЦК становила 0.3 ммоль/г, до точних наважок SiO_2 (100 мг) додавали 2 мл розчину кислоти в етанолі (96 %) відповідної концентрації. Отримані суспензії перемішували і сушили на відкритому повітрі при кімнатній температурі.

Метод температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії. ТПД МС дослідження проводилися на монопольному мас-спектрометрі МХ-7304А (Суми, Україна) з іонізацією електронами, переобладнаному для проведення термодесорбційних вимірювань, за методикою, описаною в роботі [29].

Кінетичні параметри. Неізотермічні параметри хімічних реакцій на поверхні кремнезему, такі як температура максимальної швидкості десорбції T_{max} , порядок реакції n , енергія активації E^{\ddagger} , передекспоненційний фактор ν_0 , були обчислені з даних ТПД МС за допомогою комп'ютерної програми. Процедура, яку було

використано, детально описана в наших попередніх роботах [29, 30] і в ряді досліджень та оглядів [31, 32]. Кінетичні параметри дозволяють робити правдоподібні припущення щодо механізмів хімічних реакцій та вести пошук кореляцій структура – реакційна здатність [28, 33].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одним із методів дослідження механізмів реакцій є встановлення впливу замісників на кінетику реакції та пошук кореляцій Тафта або Гамметта (лінійних співвідношень між вільними енергіями). Сутність цього підходу полягає в тому, що досліджується кінетика реакції або якісь фізико-хімічні властивості ряду однотипних сполук, в яких всі фактори будови, крім якогось одного, фіксовані. Такий ряд однотипних сполук називається реакційною серією. Найчастіше вивчається кінетика хімічних перетворень однотипних сполук зі змінним замісником R в однакових умовах проведення реакції. Ряд *транс*-цинамових кислот зі змінним замісником в пара-положенні R=-H, -CH₃, -C(CH₃)₃, -OCH₃,

-F був вибраний як реакційна серія, а *транс*-цинамова кислота, для якої R=-H, а константа Гамметта $\sigma = 0$, є стандартом для цієї реакційної серії.

Порівняльний аналіз кривих *P-T* (рис. 1) з мас-спектрами (рис. 2 а) летких продуктів піролізу дозволяє ідентифікувати інтервали десорбції продуктів термічної трансформації дослідженого ряду цинамових кислот на поверхні кремнезему.

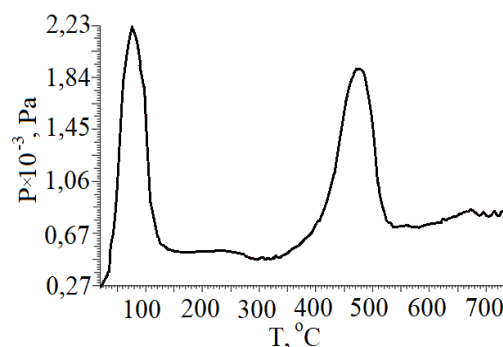


Рис. 1. Крива залежності тиску від температури піролізу *транс*-4-фторцинамової кислоти на поверхні SiO₂

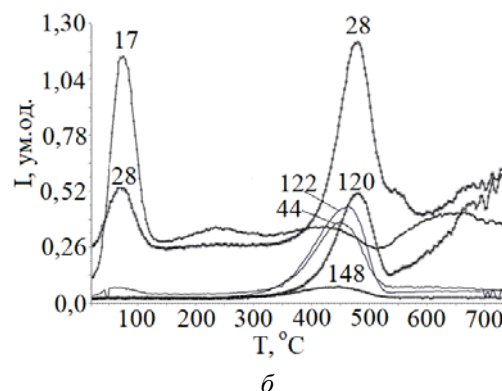
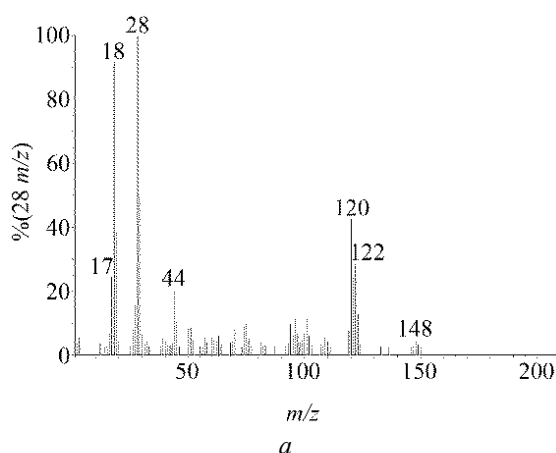


Рис. 2. Мас-спектр при 490 °C (а) та ТПД-криві молекулярних іонів продуктів трьох паралельних реакцій *транс*-4-фторцинамової кислоти на поверхні SiO₂: кетенізації (m/z 148 і 17); декарбоксилювання (m/z 122 і 44); декарбонілювання (m/z 120 і 28) (б)

На кривих *P-T* спостерігається два піки: низькотемпературний пік при температурі ~100 °C, обумовлений десорбцією води та пік в температурному інтервалі 350–500 °C. Високотемпературний пік відповідає десорбції продуктів, які утворюються внаслідок піролітичних реакцій ЦК на поверхні SiO₂.

Як було встановлено раніше [9–13] при дослідженні природних цинамових кислот

(коричної, кавової та ферулової), на поверхні кремнезему відбуваються три паралельні реакції: декарбоксилювання, кетенізація та декарбонілювання. Аналіз та співставлення мас-спектрометричної інформації, кривих *P-T* та ТПД-кривих показав, що саме продукти цих трьох реакцій і формують високотемпературний пік на кривій *P-T* (рис. 1, 2, Схема 1).

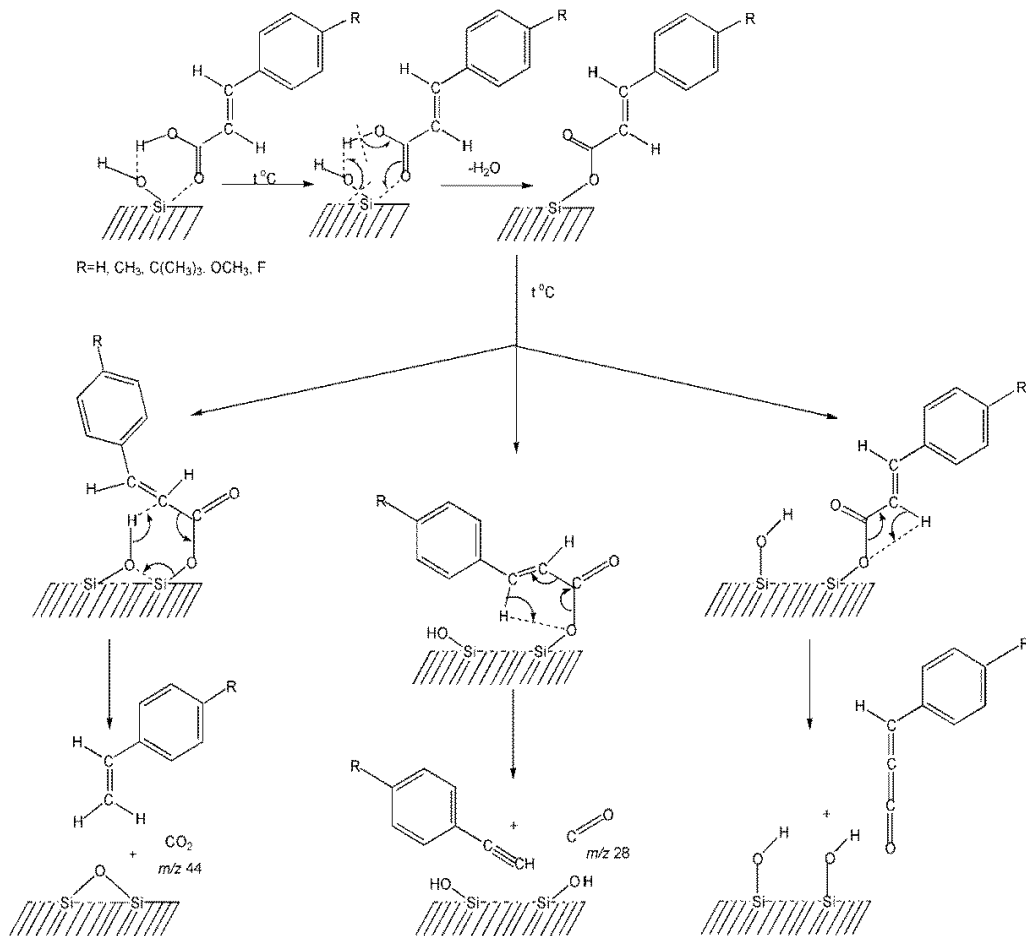


Схема 1. Реакції ЦК на поверхні кремнезему: декарбонілювання, декарбонілювання та кетенізація

Взаємодія ЦК з силанольною групою поверхні приводить до утворення поверхневого комплексу $\equiv\text{Si-O-CO-R}$, як показано на схемі 1. Як відомо [34–41] карбонові кислоти взаємодіють з силанольними групами при нагріванні у вакуумі з утворенням прищеплених $\equiv\text{Si-O-CO-R}$ груп. В літературі використовується різна термінологія для назви таких груп. Їх часто називають поверхневими ефірами [34, 35, 38], хоча цей термін не є вірним, гібридними ангідридами [38], ацетосилільними групами [36], прищепленими ацетильними групами [37]. Професор М.А. Бартю в своїх роботах використовує термін поверхневі карбоксилати [39, 40] для комплексів карбонових кислот на поверхні кремнезему, які в процесі термічної трансформації утворюють кетени. В термінах комплексоутворення на поверхні, або

координаційної хімії карбонових кислот, такі комплекси можна віднести до монодентатно-зв'язаних карбоксилатів. Присутність таких комплексів валеріанової кислоти на поверхні високодисперсних кремнезему, алюмо- та титано-кремнеземів було підтверджено ІЧ-спектроскопічно [30], досліджено гідролітичну стабільність прищеплених груп пропіонової, валеріанової та капронової кислот на поверхні кремнезему [41], та показано, що вони достатньо гідролітично стабільні, оскільки в насичених парах води при кімнатній температурі гідролізує ~46 % таких груп [41]. Крім того, в наших попередніх роботах [12, 14] квантово-хімічними розрахунками показано, що утворення таких комплексів кавової та ферулової кислот на поверхні кремнезему може легко відбуватись в результаті нуклеофільного заміщення силанольних груп

в ампулі мас-спектрометра при невеликому нагріванні, оскільки потребує для цього лише невеликих витрат енергії ~ 32 кДж/моль для ферулової і 27.4 кДж/моль для кавової. Очевидно, досліджені в цій роботі ЦК також утворюють поверхневі карбоксилати, термічна трансформація яких відбувається в результаті перебігу трьох паралельних реакцій.

На прикладі піролізу *транс*-4-фторцинамової кислоти на поверхні SiO_2 чітко видно, що ТПД криві молекулярних та фрагментних іонів продуктів цих трьох паралельних реакцій мають однакову локалізацію температури максимальної швидкості реакції $T_{\text{макс}}$ і, крім того, повторюють форму одне одного. Для випадку декарбоксілювання це є ТПД-криві для іонів з $m/z = 122$ (4-фторвінілбензен) і з $m/z = 44$ (CO_2); для реакції декарбонілювання – іони з $m/z = 120$ (4-фторфенілацетилен) і з $m/z = 28$ (CO) та для кетенізації – іон з $m/z = 148$ (4-фторфенілкетен). Такі ж закономірності спостерігаються і для всіх інших членів реакційної серії ЦК.

За допомогою методу Арреніуса були розраховані значення кінетичних параметрів реакцій декарбоксілювання, кетенізації та декарбонілювання (Таблиця 1). Наші розрахунки показали, що ці три паралельні реакції відбуваються за першим порядком. Оскільки одержані значення R^2 для моделей реакцій першого порядку ($R^2 = 0.995\text{--}0.938$) виявилися значно вищими, ніж для моделей реакцій другого порядку ($R^2 = 0.869\text{--}0.925$). Передекспоненційні множники для кожної з цих реакцій мають один порядок для всіх членів реакційної серії ЦК, що, вірогідно, свідчить про один і той же механізм реакції в дослідженій реакційній серії. Отже, для кожної з цих трьох паралельних реакцій досліджену реакційна серію ЦК можна розглядати як ізоентропійну серію.

Цей факт дозволяє нам застосувати метод Редхеда для розрахунку енергії активації [42]. Наближений метод Редхеда дозволяє уникнути впливу різних спотворень форми піку (наприклад, затягнутих «хвостів») на розрахункові значення енергії активації, які часто можуть бути отримані при застосуванні повного аналізу ТПД-кривих за допомогою методу Арреніуса [43–45]. Тому ми

використали рівняння (1), запропоноване в роботі [44] на основі рівняння Редхеда [42]. Це співвідношення включає безпосередню температуру максимальної швидкості реакції $T_{\text{макс}}$:

$$E^\ddagger = RT_{\text{макс}} \ln \frac{B}{\ln B} \quad (1)$$

де

$$B = (nv_0 T_{\text{макс}} C_{\text{макс}}^{n-1}) b. \quad (2)$$

В цій формулі n – порядок реакції, v_0 – передекспоненційний фактор, $C_{\text{макс}}^{n-1}$ – концентрація адсорбата при $T_{\text{макс}}$ і b – швидкість нагрівання зразка.

Завдяки застосуванню цього наближеного рівняння нам вдалося одержати лінійні кореляції між енергією активації трьох паралельних реакцій та константами Гамметта замісника в пара-положенні ЦК (рис. 3).

Одержані кореляції свідчать, що електронодонорні замісники збільшують швидкість цих реакцій і, що принцип лінійних співвідношень між вільними енергіями (ЛСВЕ) виконується для цієї реакційної серії кислот, а це дозволяє розрахувати реакційну константу ρ . Реакційна константа ρ слугує мірою чутливості реакції до структурних змін в молекулі. Визначивши знак ρ в дослідженій реакційній серії, можна тим самим встановити тип хімічного перетворення. Якщо дана реакція прискорюється при введенні в ядро електронодонорних замісників, то знак ρ буде негативним. Оскільки електронодонорні замісники сприяють збільшенню електронної густини на реакційному центрі, то негативний знак ρ означає нуклеофільну (по відношенню до реагента) і електрофільну (по відношенню до субстрату) реакцію. Кінетика реакцій визначається найбільш повільною лімітуючою стадією, яка проходить через найбільш високий перехідний стан. Абсолютне значення величини ρ характеризує ступінь іонності реакції, тобто ступінь полярності перехідного стану для швидкість-лімітуючої стадії. Для більшості відомих реакційних серій абсолютні величини ρ знаходяться в межах від 0 до 3.5. Найбільш високі значення ρ спостерігаються для тих реакцій, в яких безпосередню участь приймають іони, в деяких випадках величини ρ досягають значень -12 і $+12$.

Таблиця 1. Константи замісників Гамметта в пара-положенні кислоти та кінетичні параметри (температура максимальної швидкості реакції T_{max} , порядок реакції n , енергія активації E^\ddagger , передекспоненційний фактор ν_0), одержані при піролізі реакційної серії *транс*-цинамових кислот на поверхні SiO₂, швидкість нагрівання зразка становила $b = 0.167$ К/с

Замісник в пара-положенні	σ	$T_{max}, ^\circ\text{C}$	m/z	n	$E^\ddagger, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\nu_0, \text{с}^{-1}$	R^2
Кетенізація							
-OCH ₃	-0.270	400	160	1	139	$4.0 \cdot 10^8$	0.953
-C(CH ₃) ₃	-0.197	405	186	1	146	$6.1 \cdot 10^8$	0.987
-CH ₃	-0.170	427	144	1	144	$2.2 \cdot 10^8$	0.938
-H	0	440	130	1	151	$6.4 \cdot 10^8$	0.982
-F	0.063	450	148	1	142	$1.2 \cdot 10^8$	0.955
Декарбоксілювання							
-OCH ₃	-0.270	409	134	1	151	$9.5 \cdot 10^9$	0.995
-C(CH ₃) ₃	-0.197	425	160	1	156	$1.3 \cdot 10^9$	0.988
-CH ₃	-0.170	437	118	1	165	$4.8 \cdot 10^9$	0.990
-H	0	455	104	1	165	$6.5 \cdot 10^9$	0.991
-F	0.063	464	122	1	160	$1.5 \cdot 10^9$	0.963
Декарбонілювання							
-OCH ₃	-0.270	440	132	1	172	$1.4 \cdot 10^{11}$	0.942
-C(CH ₃) ₃	-0.197	447	158	1	187	$2.2 \cdot 10^{11}$	0.972
-CH ₃	-0.170	452	116	1	191	$2.0 \cdot 10^{11}$	0.963
-H	0	467	102	1	199	$7.5 \cdot 10^{11}$	0.987
-F	0.063	480	120	1	203	$6.4 \cdot 10^{11}$	0.986

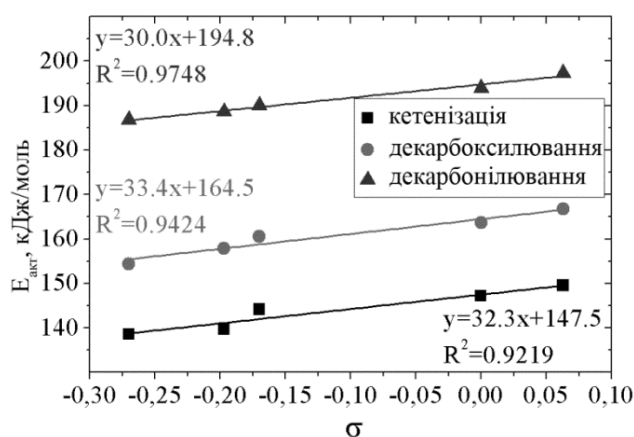


Рис. 3. Лінійні кореляції між енергією активації та константами Гамметта, одержані при піролізі реакційної серії ЦК на поверхні кремнезему

Для одержання значень реакційних констант ρ ми застосували модифіковане рівняння (2), яке було запропоноване одним із співавторів раніше [29] для одержання лінійних кореляцій за даними ТПД МС:

$$\log_{10} \frac{k}{k_0} = \log_{10} \frac{B}{2.3 \log_{10} B} \times \frac{\Delta T_{max}}{T_{max}} = \rho \sum \sigma. \quad (2)$$

Застосування цього наближеного рівняння (2) дозволило отримати лінійні кореляції для трьох паралельних реакцій (рис. 4) і таким чином отримати значення реакційних констант: $\rho = -2.15$ (декарбонілювання), $\rho = -2.04$ (декарбоксілювання), $\rho = -1.87$ (кетенізація). Негативний знак реакційних констант говорить про те, що ці реакції перебігають через перехідний стан, на

реакційному центрі якого зменшується електрона густина, тому електронодонорні замісники, зменшують енергію активації завдяки компенсації часткового позитивного заряду внаслідок подачі електронів через систему спряжених зв'язків.

Досліджені реакції за чутливістю до впливу замісників розміщуються в ряд: декарбонілювання > декарбоксилювання > кетенізація. Найбільша взаємодія замісників з реакційним центром молекули і, відповідно, їх найбільший вплив на кінетику реакції проявляється у випадку іонних, чи таких, що наближаються до них, реакцій. Отже, найбільш полярний перехідний стан спостерігається для реакції декарбонілювання, а найменш полярний для кетенізації. Цей факт узгоджується з тенденцією, яка спостерігається для ступеня впорядкованості перехідного стану. Відповідно до розрахованих середніх значень передекспоненційного множника, ці три реакції можна розмістити в ряд за зростанням ступеня впорядкованості перехідного стану: декарбонілювання ($v_{0\text{середнє}}=3.9 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$) < декарбоксилювання ($v_{0\text{середнє}}=4.72 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$) < кетенізація ($v_{0\text{середнє}}=4.0 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$). Тобто найбільш полярний перехідний стан

спостерігається для реакції утворення ацетиленових похідних, для якої ступінь впорядкованості перехідного стану є найнижчий. А, з іншого боку, кетенізація характеризується найменш полярним перехідним станом, що, вірогідно пов'язано з формуванням високовпорядкованого циклічного перехідного стану, який забезпечує перебіг реакції більш подібний до електроциклічного перенесення. Однак він, очевидно, більш полярний, ніж для реакційної серії аліфатичних карбонових кислот на поверхні кремнезему. Цікаво, що при піролізі аліфатичних кислот на поверхні кремнезему не спостерігається процесів декарбоксилювання та декарбонілювання, а реакція кетенізації відбувається при значно нижчих температурах [29]. Температура максимальної швидкості реакції і, відповідно, енергія активації кетенізації для досліджених нами аліфатичних та цинамових кислот знижуються в такому порядку: 4-фторцинамова > цинамова > *транс*-4-метилцинамова > *транс*-4-трет-бутилцинамова > *транс*-4-метокси-цинамова > ізомасляна > нонанова > деканова > кавова > валеріанова > масляна > пропіонова > оцтова [12, 14, 15, 29].

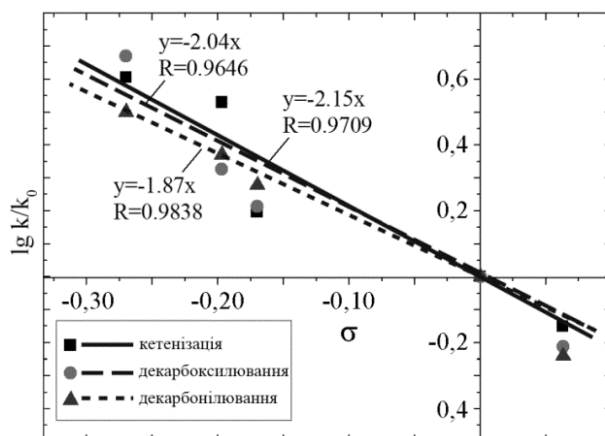


Рис. 4. Кореляції Гамметта, одержані при піролізі реакційної серії ЦК на поверхні кремнезему

Слід відмітити, що порівняльні дослідження реакційної здатності ряду оксидів в реакції кетенізації валеріанової кислоти показали [30], що найефективнішим виявився $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, який є найбільш сильною твердою кислотою, а температура

максимальної швидкості реакції і, відповідно, енергія активації зменшуються в дослідженому ряду оксидів в такому порядку: $\text{SiO}_2 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2/\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Подібні тенденції були встановлені також при порівняльному дослідженні Бренстедівської

кислотності на прикладі термоперетворень прищеплених груп $\equiv\text{Si-O-C(O)-CH}_3$ з утворенням кетену на поверхні кремнезему та ряді алюмосилікатів [38]. Тому очевидно, що пошук ефективних каталізаторів піролітичної конверсії біомаси вимагає проведення досліджень оксидних систем, які є більш сильними твердими кислотами, ніж кремнезем. Це підтверджується дослідженнями зразків комерційної та одержаної з пшеничних висівок ферулової кислоти на поверхні цеоліту HY в H-формі [5], які показали, що декарбоксілювання з утворенням відповідного стирену – 4-вінілгваяколу на поверхні цеоліту перебігає при значно нижчій температурі, ніж на поверхні кремнезему. Тому, вірогідно, алюмокремнеземи та цеоліти можуть розглядатися як перспективні каталітичні матеріали для розробки піролітичних схем конверсії компонент біомаси в цінні хімічні продукти.

З другого боку, високий вміст кон'югованих форм кремнезему в лігноцелюлозній біомасі, який, наприклад, у випадку рисового лушпиння досягає 25 % [46], робить пошук кореляцій структура-реакційна здатність ЦК на поверхні кремнезему виправданим. З огляду на те, що накопичення і депонування аморфного кремнезему в рослинах відбувається за рахунок зв'язування з цинамовими кислотами [47], стає зрозуміло, що на перебіг процесів каталітичного піролізу лігноцелюлози значний вплив може спричинити кон'югований кремнезем. Саме тому дані щодо реакційної здатності ЦК на

поверхні кремнезему можуть мати практичне значення, наприклад, при утилізації рисового лушпиння – багатотоннажного побічного продукту рисового виробництва, річні обсяги якого в Україні сягають близько 200 тис. тонн [46].

ВИСНОВКИ

Досліджено кінетику піролізу реакційної серії ЦК – природних та синтетичних похідних цинамової кислоти, які містять в пара-положенні замісники різної природи, та встановлено вплив замісників на перебіг хімічних реакцій на поверхні нанорозмірного кремнезему, зокрема, декарбоксілювання, дегідратацію та декарбонілювання. Розраховано кінетичні параметри цих трьох паралельних реакцій. Одержано лінійні кореляції між енергією активації поверхневої реакції та константою Гамметта замісника в пара-положенні кислоти та показано, що електронодонорні замісники зменшують енергію активації цих трьох реакцій. За допомогою модифікованого рівняння за даними ТПД МС розраховано величини реакційних констант, які дозволяють розмістити досліджені реакції за чутливістю до впливу замісників в ряд: декарбонілювання > декарбоксілювання > кетенізація.

Подяки. Робота виконувалася за підтримки УНТЦ (грант P707), Volkswagen Foundation і Наукової Програми «Нові функціональні речовини і матеріали для хімічного виробництва» НАН України.

Кинетика пиролиза ряда природных и синтетических производных циннамовой кислоты на поверхности наноразмерного кремнезема

Т.В. Кулик, Б.Б. Паляница, Н.С. Настасиенко, С.С. Тарнавский

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, tanyakulyk@i.ua
Институт молекулярной биологии и генетики Национальной академии наук Украины
ул. Академика Заболотного, 150, Киев, 04163, Украина*

Установление корреляций структура – реакционная способность в термостимулированных реакциях циннамовых кислот на поверхности катализаторов является важным для разработки методов пиролитической конверсии компонент лигноцеллюлозной биомассы в продукты с высокой добавленной стоимостью, в частности, в стирены.

Поэтому в данной работе была исследована кинетика пиролиза реакционной серии пара-замещенных производных транс-циннамовой кислоты (H, -CH₃, -C(CH₃)₃, -OCH₃, -F) на поверхности наноразмерного кремнезема методом термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПД МС). Были идентифицированы продукты пиролитических реакций на поверхности: соответствующие замещенные в пара-положении винилбензены, фенилацетилены и фенилкетены. Рассчитаны кинетические параметры реакций декарбоксилирования, кетенизации и декарбонилирования. Получены корреляции «структура-реакционная способность» между кинетическими параметрами (энергией активации) и термодинамическими параметрами (константами Гамметта заместителей), которые свидетельствуют, что электронодонорные заместители уменьшают энергию активации этих трех реакций, а электроноакцепторные – повышают ее. То есть, в переходном состоянии скорость-лимитирующей стадии на реакционном центре наблюдается уменьшение электронной плотности. Рассчитаны величины реакционных констант ρ показали, что исследованные реакции в зависимости от чувствительности к воздействию заместителей размещаются в ряд: декарбонилирование > декарбоксилирование > кетенизация. Реакция образования фенилацетилена оказалась наиболее чувствительной к структурным изменениям в молекуле и протекает через наиболее полярное переходное состояние.

Ключевые слова: кинетические параметры, реакционная константа ρ , термические превращения, кетенизация, декарбоксилирование, декарбонилирование, ТПД МС, константы Гамметта

Kinetics of pyrolysis of natural and synthetic derivatives of cinnamic acid on the surface of nanosilica

T.V. Kulik, B.B. Paliyantsia, N.N. Nastasiienko, S.S. Tarnavskyi

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, tanyakulyk@i.ua
Institute of Molecular Biology and Genetics of National Academy of Sciences of Ukraine
150 Akademika Zabolotno Str., Kyiv, 04163, Ukraine*

Search for the “structure-reactivity” correlations of the thermally stimulated reactions of cinnamic acids on the surface of catalysts is important for the development of pyrolytic conversion methods of lignocellulosic biomass components into products with high added value, in particular, into styrene.

Therefore, in this work, the kinetics of pyrolysis of the reaction series of para-substituted derivatives of trans-cinnamic acid (H, -CH₃, -C(CH₃)₃, -OCH₃, -F) on the surface of nanosized silica by the method of thermoprogrammed desorption mass spectrometry (TPD MS) was investigated. The products of pyrolytic reactions on the surface are identified – the corresponding, para-substituted vinylbenzenes, phenylacetylenes, and phenylketenes. The kinetic parameters of the decarboxylation, ketenization, and decarbonylation reactions were calculated. The correlations “structure-reactivity” between the kinetic parameters (activation energy) and thermodynamic parameters (Hammett substituents constants) have been obtained, which indicate that electron-donor substituents reduce the activation energy of these three reactions while the electron-acceptor substituents increase it. That is, in the transitional state of

the rate-limiting step, a decrease in the electron density is observed at the reaction center. The calculated values of the reaction constants ρ show that the studied reactions dependent on the sensitivity to the effect of the substituents are placed in a sequence: decarbonylation > decarboxylation > katenization. The formation of phenylacetylenes is the most sensitive to structural changes in the molecule and proceeds through the most polar transition state.

Keywords: kinetic parameters, reaction constant ρ , thermal transformations, katenization, decarboxylation, decarbonylation, TPD MS, Hammett constants

ЛІТЕРАТУРА

1. *Ralph J.* Hydroxycinnamates in lignification // *Phytochem. Rev.* – 2010. – V. 9, N 1. – P. 65–83.
2. *Меньшикова Е.Б., Ланкин В.З., Кандалицева Н.В.* Фенольные антиоксиданты в биологии и медицине. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 488 с.
3. *Tsao R.* Chemistry and biochemistry of dietary polyphenols // *Nutrients.* – 2010. – V. 2, N 12. – P. 1231–1246.
4. *Simon V.A., Thuret A., Candy L. et al.* Recovery of hydroxycinnamic acids from renewable resources by adsorption on zeolites // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V. 280, N 15. – P. 748–754.
5. *Pazo V., Kulik T., Nastasiienko N. et al.* Interaction of bio-derived ferulic acid from wheat bran with zeolites seen by TPD MS and FT-IR spectroscopy. In: *Chemistry, Physics and Technology of Surface. (Proc. Int. Conf.). Metal-Based Biocompatible Nanoparticles: Synthesis and Applications. Proc. Workshop.* (15–17 May, 2019, Kyiv, Ukraine). P.140.
6. *Gollakota A.R.K., Kishore N., Gu S.* A review on hydrothermal liquefaction of biomass // *Renewable Sustainable Energy Rev.* – 2018. – V. 81, N 1. – P. 1378–1392.
7. *Ferracane R., Pellegrini N., Visconti A., Graziani et al.* Effects of different cooking methods on antioxidant profile, antioxidant capacity, and physical characteristics of artichoke // *J. Agric. Food Chem.* – 2008. – V. 56, N 18. – P. 8601–8608.
8. *Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M.* The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110, N 6. – P. 3552–3599.
9. *Isikgor F.H., Becer C.R.* Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for Production of Bio-Based Chemicals and Polymers // *Polym. Chem.* – 2015. – V. 6, N 25. – P. 4497–4559.
10. *Mathers R.T.* How well can renewable resources mimic commodity monomers and polymers // *Polym. Chem.* – 2012. – V. 50, N 1. – P. 1–15.
11. *Mandal S., Bandyopadhyay R., Das A.K.* Thermo-catalytic process for conversion of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals: a review // *Int. J. Petrochem. Sci. Eng.* – 2018. – V. 3, N 2. – P. 58–69.
12. *Kulik T.V., Lipkovska N.O., Barvinchenko V.M. et al.* Thermal transformation of bioactive caffeic acid on fumed silica seen by UV-spectroscopy, thermogravimetric analysis, temperature programmed desorption mass spectrometry and quantum chemical methods // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2016. – V. 470. – P. 132–141.
13. *Kulik T.V., Palyanytsya B.B., Barvinchenko V.M. et al.* Thermal transformations of biologically active derivatives of cinnamic acid by TPD MS investigation // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2011. – V. 90, N 2. – P. 219–223.
14. *Kulik T.V., Lipkovska N.A., Barvinchenko V.M. et al.* Interactions between bioactive ferulic acid and fumed silica by UV-vis spectroscopy, FT-IR, TPD MS investigation and quantum chemical methods // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 339, N 1. – P. 60–68.
15. *Kulik T.V., Barvinchenko V.M., Palyanitsa B.B. et al.* A desorption mass spectrometry study of the interaction of cinnamic acid with a silica surface // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2007. – V. 81, N 1. – P. 83–90.
16. *Кулик Т.В., Барвінченко В.М., Паляниця Б.Б. та ін.* Адсорбція та хімічні перетворення коричної кислоти на поверхні високодисперсного кремнезему // *Доповіді НАН України.* – 2006. – № 6. – P. 138–143.
17. *Степаненко Б.Н.* Органическая химия. 6-е изд. – Москва: Медицина, 1980. – 320 с.
18. *Шорыгина Н.В.* Стирол, его полимеры и сополимеры. – Москва-Ленинград: Госхимиздат, 1960. – 124 с.
19. New Process for Producing Styrene Cuts Costs, Saves Energy, and Reduces Greenhouse Gas Emissions Archived 21 April 2013 at the Wayback Machine, U.S. Department of Energy. https://www1.eere.energy.gov/office_eere/pdfs/exelus_case_study.pdf
20. *Harmsen P., Hackmann M.* Green building blocks for biobased plastics: Biobased processes and market development. – Wageningen: Propress, 2013. – 76 p.
21. *Cheng Y.T., Huber G.W.* Chemistry of furan conversion into aromatics and olefins over HZSM-5: A model biomass conversion reaction. // *ACS Catal.* – 2011. – V. 1, N 6. – P. 611–628.
22. *Matlack A.* Introduction to Green Chemistry, II-ed. – Boca Raton-London-New York: CRC Press, 2011. – 588 p.

23. McKenna R., Nielsen D.R. Styrene biosynthesis from glucose by engineered E. coli // *Metab Eng.* – 2011. – V. 13, N 5. – P. 544–54.
24. Singha A., Rana R.K. Preparation and properties of *Agave* fiber-reinforced polystyrene composites // *J. Thermoplast. Compos. Mater.* – 2013. – V. 26. – P. 513–526.
25. Семенов П.В. Промышленные технологии получения стирола // *Молодой ученый.* – 2016. – № 5. – С. 168–172.
26. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. пособие для вузов. – Москва: Высшая школа, 2003. – 536 с.
27. Абрамов А.Г. Образование 2-фенилэтанола в процессе совместного получения стирола и оксида пропилена // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2008. – № 3. – С. 50–55.
28. Sykes P. A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry. 6th Ed. – New York: Pearson, 1986. – 432 p.
29. Kulik T.V. Use of TPD-MS and linear free energy relationships for assessing the reactivity of aliphatic carboxylic acids on a silica surface // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116, N 1. – P. 570–580.
30. Kulyk K., Palyanytsia B., Alexander J.D. et al. Kinetics of valeric acid ketonization and katenization in catalytic pyrolysis on nanosized SiO₂, γ-Al₂O₃, CeO₂/SiO₂, Al₂O₃/SiO₂ and TiO₂/SiO₂ // *Chem. Phys. Chem.* – 2017. – V. 18, N 14. – P. 1943–1955.
31. Nicholl S.I., Talley J.W. Development of thermal programmed desorption mass spectrometry methods for environmental applications // *Chemosphere.* – 2006. – V. 63, N 1. – P. 132–141.
32. Rudziński W., Borowiecki T., Dominko A. et al. A new quantitative interpretation of temperature-programmed desorption spectra from heterogeneous solid surfaces, based on statistical rate theory of interfacial transport: the effects of simultaneous readsorption // *Langmuir.* – 1999. – V. 15, N 19. – P. 6386–6394.
33. Taft R.W., Grob C.A. Separation of polar and resonance effects in the ionization of 4-substituted pyridinium ions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – V. 96, N 4. – P. 1236–1238.
34. Young R.P. Infrared spectroscopic studies of adsorption and catalysis. Part 3. Carboxylic acids and their derivatives adsorbed on silica // *Canadian J. Chem.* – 1969. – V. 47, N 12. – P. 2237–2247.
35. Marshall K., Rochester C.H., Marshall K., Rochester C.H. Infrared study of the adsorption of oleic and linolenic acids onto the surface of silica immersed in carbon tetrachloride // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* – 1975. – V. 71. – P. 1754–1761.
36. Brei V.V., Gun'ko V.M., Dudnik V.V., Chuiko A.A. Study of kinetics and mechanisms of some unimolecular reactions on silica surfaces // *Langmuir.* – 1992. – V. 8, N 8. – P. 1968–1973.
37. Brei V.V., Brichka A.V. A Study of the Brönsted Site Acidity of Crystalline and Amorphous Aluminosilicates: 2. Thermal Decomposition of Grafted Acetyl Groups // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 1996. – V. 14, N 6. – P. 359–362.
38. Basyuk V.A. Infrared spectra of carboxylic compounds on silica surfaces at 1500–1800 cm⁻¹ // *J. Appl. Spectrosc.* – V. 1994, N 60. – P. 29–33.
39. Martinez R., Huff M.C., Barteau M.A. Synthesis of ketenes from carboxylic acids on functionalized silica monoliths at short contact times // *Appl. Catal. A.* – 2000. – V. 200, N 1–2. – P. 79–88.
40. Libby M.C., Watson P.C., Barteau M.A. Synthesis of ketenes with oxide catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1994. – V. 33, N 12. – P. 2904–2912.
41. Azizova L.R., Kulik T.V., Palyanytsya B.B., Lipkovska N.A. Thermal and hydrolytic stability of grafted ester groups of carboxylic acids on the silica surface // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2015. – V. 122, N 2. – P. 517–523.
42. Redhead P.A. Thermal desorption of gases // *Vacuum.* – 1962. – V. 12, N 4. – P. 203–211.
43. Woodruff D.P., Delchar T.A. Modern Techniques of Surface Science. – London: Cambridge University Press, 1986 – 580 p.
44. Kislyuk M.U., Rozanov V.V. Temperature-programmed desorption and temperature-programmed reaction – methods of studying of kinetics and mechanisms of catalytic processes // *Kinet. Katal.* – 1995. – V. 36. – P. 89–98.
45. Carter G. Thermal resolution of desorption energy spectra // *Vacuum.* – 1962. – V. 12, N 5. – P. 245–254.
46. Груднева Т.В., Сорока П.И., Тертышный О.А. Физико-химические основы процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи // *Вест. Нац. Техн. Ун. “ХПИ”.* – 2010. – Т. 10. – С. 124–134.
47. Soukup M., Martinka M., Bosnić D. et al. Formation of silica aggregates in sorghum root endodermis is predetermined by cell wall architecture and development // *Ann. Bot.* – 2017. – V. 120, N 5. – P. 739–753.

REFERENCES

1. Ralph J. Hydroxycinnamates in lignification. *Phytochem. Rev.* 2010. 9(1): 65.
2. Menshchikova E.B., Lankin V.Z., Kandalintseva N.V. *Phenolic antioxidants in biology and medicine.* (Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012).

3. Tsao R. Chemistry and biochemistry of dietary polyphenols. *Nutrients*. 2010. **2**(12): 1231.
4. Simon V., Thuret A. Candy L., Bassil S., Duthen S., Raynaud C., Masseron A. Recovery of hydroxycinnamic acids from renewable resources by adsorption on zeolites. *Chem. Eng. J.* 2015. **280**(15): 748.
5. Pazo V., Kulik T., Nastasiienko N., Palyanytsia B., Aspromonte S., Alonso E. Interaction of bio-derived ferulic acid from wheat bran with zeolites seen by TPD MS and FT-IR spectroscopy. In: *Chemistry, Physics and Technology of Surface. (Proc. Int. Conf.). & Metal-Based Biocompatible Nanoparticles: Synthesis and Applications. Proc. Workshop.* (15-17 May, 2019, Kyiv, Ukraine). P.140.
6. Gollakota A.R.K., Kishore N., Gu S. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018. **81**(1): 1378.
7. Ferracane R., Pellegrini N., Visconti A., Graziani G., Chiavaro E., Miglio C., Fogliano V. Effects of different cooking methods on antioxidant profile, antioxidant capacity, and physical characteristics of artichoke. *J. Agric. Food Chem.* 2008. **56**(18): 8601.
8. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.* 2010. **110**(6): 3552.
9. Isikgor F.H., Becer C.R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* 2015. **6**(25): 4497.
10. Mathers R.T. How well can renewable resources mimic commodity monomers and polymers. *Polym. Chem.* 2012. **50**(1): 1.
11. Mandal S., Bandyopadhyay R., Das A.K. Thermo-catalytic process for conversion of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals: a review. *Int. J. Petrochem. Sci. Eng.* 2018. **3**(2): 58.
12. Kulik T.V., Lipkovska N.O., Barvinchenko V.M., Palyanytsya B.B., Kazakova O.A., Dudik O.O., Menyhárd A., László K. Thermal transformation of bioactive caffeic acid on fumed silica seen by UV-spectroscopy, thermogravimetric analysis, temperature programmed desorption mass spectrometry and quantum chemical methods. *J. Colloid. Interface Sci.* 2016. **470**: 132.
13. Kulik T.V., Palyanytsya B.B., Barvinchenko V.M., Lipkovska N.A., Dudik O.O. Thermal transformations of biologically active derivatives of cinnamic acid by TPD MS investigation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2011. **90**(2): 219.
14. Kulik T.V., Lipkovska N.A., Barvinchenko V.N., Palyanytsya B.B., Kazakova O.A., Dovbiy O.A., Pogorelyi V.K. Interactions between bioactive ferulic acid and fumed silica by UV-vis spectroscopy, FT-IR, TPD MS investigation and quantum chemical methods. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. **339**(1): 60.
15. Kulik T.V., Barvinchenko V.N., Palyanitsa B.B., Smirnova O.V., Pogorelyi V.K., Chuiko A.A. A desorption mass spectrometry study of the interaction of cinnamic acid with a silica surface. *Russ. J. Phys. Chem.* 2007. **81**(1): 83.
16. Kulik T.V., Barvinchenko V.M., Palyanitsa B.B. Adsorption and chemical transformation of cinnamic acid on the surface of highly dispersed silica. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine.* 2006. **6**: 138. [in Ukrainian].
17. Stepanenko B.N. *Organic chemistry*. 6th ed. (Moscow: Medicine, 1980). [in Russian].
18. Shorygina N.V. *Styrene, its polymers and copolymers*. (Moscow - Leningrad: Goskhimizdat, 1960). [in Russian].
19. New Process for Producing Styrene Cuts Costs, Saves Energy, and Reduces Greenhouse Gas Emissions Archived 21 April 2013 at the Wayback Machine, U.S. Department of Energy. https://www1.eere.energy.gov/office_eere/pdfs/exelus_case_study.pdf
20. Harmsen P., Hackmann M. *Green building blocks for biobased plastics. Biobased processes and market development*. (Wageningen: Propress, 2013).
21. Cheng Y.T., Huber G.W. Chemistry of furan conversion into aromatics and olefins over HZSM-5: A model biomass conversion reaction. *ACS Catal.* 2011. **6**: 611.
22. Matlack A. *Introduction to Green Chemistry*. 2nd edn. (Boca Raton-London-New York: CRC Press, 2011).
23. McKenna R., Nielsen D.R. Styrene biosynthesis from glucose by engineered E. coli. *Metab Eng.* 2011. **13**(5): 544.
24. Singha A., Rana R.K. Preparation and properties of *Agave* fiber-reinforced polystyrene composites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2013. **26**: 513.
25. Semenov P.V. Industrial technologies for styrene production. *Young scientist*. 2016. **5**: 168. [in Russian].
26. Timofeev V.S., Serafimov L.A. *Principles of technology of basic organic and petrochemical synthesis*. Train. Allowance for universities. (Moscow: Vysshaya Shkola, 2003). [in Russian].
27. Abramov A.G. The formation of 2-phenylethanol in the process of joint production of styrene and propylene oxide. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2008. **3**: 50. [in Russian].
28. Sykes P. *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*. 6th Ed. (New York: Pearson, 1986).
29. Kulik T.V. Use of TPD-MS and linear free energy relationships for assessing the reactivity of aliphatic carboxylic acids on a silica surface. *J. Phys. Chem. C.* 2012. **116**(1): 570.

30. Kulyk K., Palianytsia B., Alexander J.D., Azizova L., Borysenko M., Kartel M., Larsson M., Kulik T. Kinetics of valeric acid ketonization and katenization in catalytic pyrolysis on nanosized SiO₂, γ-Al₂O₃, CeO₂/SiO₂, Al₂O₃/SiO₂ and TiO₂/SiO₂. *Chem. Phys. Chem.* 2017. **18**(14): 1943.
31. Nicholl S.I., Talley J.W. Development of thermal programmed desorption mass spectrometry methods for environmental applications. *Chemosphere*. 2006. **63**(1): 132.
32. Rudziński W., Borowiecki T., Dominko A., Pańczyk T. A New Quantitative interpretation of temperature-programmed desorption spectra from heterogeneous solid Surfaces, based on statistical rate theory of interfacial transport: the effects of simultaneous readsorption. *Langmuir*. 1999. **15**(19): 6386.
33. Taft R.W., Grob C.A. Separation of polar and resonance effects in the ionization of 4-substituted pyridinium ions. *J. Am. Chem. Soc.* 1974. **96**(4): 1236.
34. Young R.P. Infrared spectroscopic studies of adsorption and catalysis. Part 3. Carboxylic acids and their derivatives adsorbed on silica. *Canadian J. Chem.* 1969. **47**(12): 2237.
35. Marshall K., Rochester C.H., Marshall K., Rochester C.H. Infrared study of the adsorption of oleic and linolenic acids onto the surface of silica immersed in carbon tetrachloride. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 1975. **71**: 1754.
36. Brei V.V., Gun'ko V.M., Dudnik V.V., Chuiko A.A. Study of kinetics and mechanisms of some unimolecular reactions on silica surfaces. *Langmuir*. 1992. **8**(8): 1968.
37. Brei V.V., Brichka A.V. A Study of the Brønsted Site Acidity of Crystalline and Amorphous Aluminosilicates: 2. Thermal Decomposition of Grafted Acetyl Groups. *Adsorp. Sci. Technol.* 1996. **14**(6): 359.
38. Basyuk V.A. Infrared spectra of carboxylic compounds on silica surfaces at 1500–1800 cm⁻¹. *J. Appl. Spectrosc.* 1994. **60**: 29.
39. Martinez R., Huff M. C., Barteau M. A. Synthesis of ketenes from carboxylic acids on functionalized silica monoliths at short contact times. *Appl. Catal. A*. 2000. **200**(1–2): 79.
40. Libby M.C., Watson P.C., Barteau M.A. Synthesis of Ketenes with oxide catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994. **33**(12): 2904.
41. Azizova L.R., Kulik T.V., Palyanytsya B.B., Lipkovska N.A. Thermal and hydrolytic stability of grafted ester groups of carboxylic acids on the silica surface. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. **122**(2): 517.
42. Redhead P.A. Thermal desorption of gases. *Vacuum*. 1962. **12**(4): 203.
43. Woodruff D.P., Delchar T.A. *Modern Techniques of Surface Science*. (London: Cambridge University Press, 1986).
44. Kislyuk M.U., Rozanov V.V. Temperature-programmed desorption and temperature-programmed reaction – methods of studying of kinetics and mechanisms of catalytic processes. *Kinet. Katal.* 1995. **36**: 89.
45. Carter G. Thermal resolution of desorption energy spectra. *Vacuum*. 1962. **12**(5): 245.
46. Gridneva T.V., Soroka P.I., Tertyshny O.A. Physical and chemical bases of the process of obtaining silica from rice husk. *Bull. National Techn. Univer. "KhPI"*. 2010. **10**: 124. [in Ukrainian].
47. Soukup M., Martinka M., Bosnić D., Čaplovičová M., Elbaum R., Lux A. Formation of silica aggregates in sorghum root endodermis is predetermined by cell wall architecture and development. *Ann. Bot.* 2017. **120**(5): 739.

Надійшла 20.06.2019, прийнята 20.08.2019