

## Продукты нефтехимического синтеза

УДК 547.313:542.943

### Синтез и применение продуктов на основе высших олефинов

Х. Э. Харлампи, Э. В. Чиркунов, Т. К. Плаксунов, Э. А. Ефанова, Т. Ю. Лаптев

*ХАРЛАМПИЙ ЭВКЛИДОВИЧ ХАРЛАМПИДИ* — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химической технологии Казанского государственного технологического университета (КГТУ). Область научных интересов: химия и технология органического и нефтехимического синтеза.

*ЭДУАРД ВАСИЛЬЕВИЧ ЧИРКУНОВ* — кандидат химических наук, профессор кафедры общей химической технологии КГТУ. Область научных интересов: химия и технология высших жирных спиртов, нефтяных сульфоксидов.

*ТИМУР КАСИМОВИЧ ПЛАКСУНОВ* — кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры общей химической технологии КГТУ. Область научных интересов: химия и технология высших олефинов.

*ЭЛЛА АЛЕКСЕЕВНА ЕФАНОВА* — кандидат химических наук, доцент кафедры общей химической технологии КГТУ. Область научных интересов: окисление высших олефиновых углеводородов.

*ТИМУР ЮРЬЕВИЧ ЛАПТЕВ* — аспирант кафедры общей химической технологии КГТУ. Область научных интересов: органический синтез.

420015 Казань, ул. Карла Маркса, Казанский государственный технологический университет, тел./факс (843)231-41-62, E-mail vorobiev@kstu.ru

Высшие олефины являются важнейшими полупродуктами органического синтеза. В последние годы сфера их потребления, особенно за рубежом, существенно расширилась, что вызвало значительный рост объемов производства олефинов: 2,6 млн т — 1999 г., 4,2 млн т — 2005 г. Сравнительно невысокая стоимость высших олефинов, стабильная сырьевая база и большие объемы производства стимулировали разработку новых направлений их использования. На базе высших олефинов получают такие ценные продукты, как всесезонные синтетические смазочные масла; присадки к смазочным маслам; моющие средства и пластификаторы; поверхностно-активные вещества с высокой биоразлагаемостью; продукты окисления, используемые для органического синтеза; полимерные материалы и др.

В данной статье представлены проблемы, связанные с производством и применением высших олефинов в широком аспекте — от сырьевой базы до наиболее важных продуктов, синтезируемых на их основе. Рассмотрены способы использования как индивидуальных  $\alpha$ -олефинов, так и отдельных фракций, получаемых

олигомеризацией этилена в присутствии металлоорганических катализаторов.

#### Синтетические смазочные масла

Одним из важнейших направлений использования  $\alpha$ -олефинов и олигомеров на их основе является производство синтетических смазочных масел — моторных, компрессорных, трансмиссионных и турбинных и др. Смазочные масла могут служить также в качестве гидравлических жидкостей и теплоносителей. Основным преимуществом синтетических смазочных масел на основе  $\alpha$ -олефинов является их работоспособность в широком температурном интервале, от  $-50$  °С до  $250$  °С. Моторные масла уменьшают трение в двигателях, благодаря чему расход топлива на 5—10% снижается. Еще одно важное преимущество синтетических масел — достаточно длительный срок их эксплуатации.

Для производства синтетических смазочных масел обычно используются  $\alpha$ -олефины  $C_4$ — $C_{14}$ ; сырьем для получения высоковязких масел служат более длинноцепочечные олефины. Выбор исходного олефина зависит от того, какое товарное масло необходимо получить.

Изобутилен служит сырьем для производства октолов — низкомолекулярных полимеров изобутилена (относительная молекулярная масса от 300 до 3000), которые используют в качестве электроизоляционных масел, основы масел, применяемых в холодной прокатке цветных металлов, для смазки подшипников скольжения, в качестве основы сальниковых уплотнений, а также как сырье для получения присадок к маслам. Октолы получают полимеризацией изобутилена в присутствии катализаторов на основе хлорида алюминия при умеренно низких температурах (от  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [1].

Бутен-1 — перспективное сырье для производства олигомерных продуктов различной вязкости, которые могут служить основой и компонентами электроизоляционных масел. Так, фракция олигомера бутена-1 с температурой кипения до  $305\text{ }^{\circ}\text{C}$  может быть использована в качестве конденсаторной жидкости, аналогичной маслу ЖЭС (ГОСТ 12869-77), а фракция, кипящая до  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , — в качестве основы кабельного масла КМ-200 (ТУ-3840192-89). Помимо этого, низкомолекулярные полибутены нашли применение в ряде других отраслей [2].

В качестве основы моторных масел для карбюраторных автомобильных двигателей наиболее пригодны поли- $\alpha$ -олефины с низкой степенью полимеризации (молекулярная масса  $400\text{--}600$ ) и кинематической вязкостью  $3\cdot 10^{-6}\text{--}6\cdot 10^{-6}\text{ м}^2/\text{с}$ . Этим требованиям удовлетворяют димеры  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_{14}\text{--}\text{C}_{18}$ , тримеры олефинов  $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{12}$  и тетрамеры  $\text{C}_8\text{--}\text{C}_{10}$ . Поли- $\alpha$ -олефины со средней степенью полимеризации (молекулярная масса  $600\text{--}800$ ) и кинематической вязкостью  $8\cdot 10^{-6}\text{--}1,5\cdot 10^{-6}\text{ м}^2/\text{с}$  (при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) могут служить основой для дизельных масел. Полиолефины с высокой степенью полимеризации (молекулярная масса более  $800$ ) и вязкостью более  $2\cdot 10^{-5}\text{ м}^2/\text{с}$  (при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) можно использовать как основу высоковязких смазок, компрессорных масел, смазок для охлаждения режущего инструмента и т.д.

Как метод получения продукта-основы смазочных масел заслуживает внимания изомеризация линейных  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{--}\text{C}_{30}\text{H}_{60}$  в присутствии щелочных катализаторов. Так, путем изомеризации тетрадецена-1 с использованием катализатора  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{VF}_3\cdot\text{BuOH}$  при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  были получены олигомеры (выход  $98,2\%$ ), характеризующиеся вязкостью при  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$   $29,51\text{ сСт}$  ( $29,51\cdot 10^{-6}\text{ м}^2/\text{с}$ ), индексом вязкости  $142$ , температурой флюидизации  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Повышение требований к маслам, предназначенным для автотракторной техники, эксплуатируемой в экстремальных условиях, привело к созданию синтетических масел на основе алкилароматических углеводородов, получаемых алкилированием бензола и других ароматических соединений высшими олефинами.

Выбор алкилбензола для смазочных материалов основывается на учете особенностей их строения (число боковых цепей в молекуле, количество атомов углерода в алкильных группах), которые определяют физические свойства и соответственно эксплуатационные характе-

ристики смазочных масел. Так, алкилбензолы с прямой алкильной цепью имеют более низкие температуры застывания, лучшие индексы вязкости и высокую термическую стабильность, чем с разветвленной цепью. Кроме того, выбор подходящей алкилбензольной основы зависит от того, какое товарное масло необходимо получить. Например, для производства моторных масел, работающих в северных условиях, предпочтительны диалкилбензолы с числом атомов углерода в алкильной цепи  $12\text{--}13$ . В качестве алкилирующего реагента используются фракции олефинов, выделяемые при термическом крекинге нефтяного сырья.

Ниже представлен ряд рекомендаций по синтезу алкилароматических соединений в рамках рассматриваемой проблемы.

С целью получения основы северных смазочных масел в работе [3] изучали диспропорционирование моноалкилбензолов, содержащих  $11\text{--}13$  атомов углерода в алкильной группе, с образованием диалкилбензолов. Исходным сырьем служил продукт алкилирования бензола фракцией  $\alpha$ -олефинов ( $180\text{--}240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) термического крекинга. Выход целевого продукта — фракции диалкилбензолов, перегоняющейся при температуре выше  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ , составил  $30\text{--}35\%$  (в расчете на исходный моноалкилбензол).

Алкилароматический смазочный состав улучшенного качества получают по реакции диизопропилбензола с  $\alpha$ -олефинами (фракция  $250\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в присутствии нанесенного катализатора [4]. Катализатор на неорганическом носителе содержит пентавалентный тантал, галоген и кислород.

Предложено получать термостойкие жидкие масла моноалкилированием нафталина длинноцепными олефинами  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ( $n$  равно  $12\text{--}20$ ) на макропористом цеолите, например типа USY, в смешанной  $\text{H}/\text{NH}_3$ -форме [5].

В патенте [6] описан синтез алкилатов, применяемых в качестве синтетических смазочных материалов, алкилированием ароматических углеводородов смесью, содержащей менее  $5\%$  изоолефинов  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{--}\text{C}_{40}\text{H}_{80}$  и более  $95\%$  олефинов нормального строения  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{--}\text{C}_{30}\text{H}_{60}$ , при мольном соотношении смеси олефинов к ароматическим углеводородам  $1:10\text{--}1:1$ .

Разработана технология получения низкозастывающих высших алкилбензолов на базе фракций  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_8\text{--}\text{C}_{14}$  [7, 8]. Эта технология позволяет на одной промышленной установке в зависимости от соотношения в реакционной смеси олефина к бензолу и параметров работы установки производить как алкилбензольные масла, так и поли- $\alpha$ -олефиновые всепогодные масла широкого назначения [9].

В патенте [10] рекомендуется метод получения линейных алкилбензолов путем каталитического жидкофазного алкилирования бензола линейными  $\alpha$ -олефинами  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{--}\text{C}_{20}\text{H}_{40}$ . Реакция проводится на цеолитных катализаторах (морденит, цеолиты  $\beta$ , X, Y, ZSM-12), модифицированных ионами металлов Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Ir или их смесью (такие катализаторы применяются для

процессов гидрирования). В присутствии водорода происходит гидрирование предшественников углеродных отложений. Поэтому катализаторы работают относительно долго без регенерации.

Известен способ приготовления алкилароматических смазочных жидкостей методом алкилирования ароматических соединений олигомерами олефинов  $C_{20}$ — $C_{30}$  в присутствии катализаторов кислотного характера (цеолит марки МСМ-2,  $AlCl_3$ ,  $AlCl_3/C$ ,  $AlCl_3/SiO_2$ , а также  $BF_3$  и его комплексы) [11]. Олигомеры  $C_{20}$ — $C_{30}$  синтезируют путем полимеризации 1-алкенов  $C_2H_4$ — $C_{20}H_{40}$  на катализаторе  $Cr/SiO_2$ .

Разработан способ получения основы низкозастывающего синтетического моторного масла путем алкилирования бензола  $\alpha$ -олефинами  $C_8H_{16}$ — $C_{10}H_{20}$  при 40—60 °С в присутствии комплекса хлорида алюминия [12].

Как было указано выше, синтетические смазочные масла могут использоваться как теплоносители. В качестве высокотемпературных теплоносителей предложены алкилароматические соединения состава



( $Ar$ ,  $Ar'$  — фенил, нафтил, оксифенил, оксинафтил, водород;  $R^1$ — $R^6$  — водород или алкил  $C_5$ — $C_{40}$ ;  $n = 0$ —3), получаемые алкилированием алкилароматических углеводородов  $Ar-(CH_2)_n-Ar'$  соответствующими олефинами при повышенной температуре и давлении в присутствии алюмосиликатного катализатора [13].

Разработана технология производства высших линейных алкилбензолов и алкилнафталинов с использованием в качестве катализаторов модифицированных природных глин.

В рамках работы по созданию этой технологии были проведены исследования модифицированных природных глин в реакциях алкилирования ароматических углеводородов высшими  $\alpha$ -олефинами [14—17]. Установлено, что максимальная селективность по моноалкилбензолам (93,3%) достигается в присутствии  $H/NH_3$ -формы бентонита, модифицированного солями кобальта. По реакционной способности ароматические углеводороды располагаются в ряд: бензол > толуол > этилбензол >  $n$ -ксилол > изопропилбензол >  $m$ -ксилол >  $o$ -ксилол > нафталин, а олефины составляют ряд: додецен-1 > тетрадецен-1 > тетрамеры пропилена. Исследования реакции алкилирования бензола высшими  $\alpha$ -олефинами  $C_nH_{2n}$  ( $n = 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$ ) в присутствии каталитических систем на основе  $H/NH_3$ -формы бентонитовой глины, модифицированной ионами различных металлов ( $Be$ ,  $Sr$ ,  $Cd$ ,  $Ca$ ,  $Zn$ ,  $Ba$ ,  $Mg$ ,  $Co$ ,  $Nd/Ca$ ,  $La/Ca$ ,  $Nd/Ca/Co$ ,  $La/Ca/Co$ ) [16], показали, что максимальный выход (95,1%) в случае алкилирования бензола додеценем достигается при модификации глины солями лантана и неодима в сочетании с катионами кальция и кобальта. При этом увеличивается селективность, что наблюдали ранее в работах [18, 19].

Хорошие качества показывают в жестких условиях эксплуатации специальные масла и рабочие жидкости

на основе алкилнафталинов [17], которые синтезируют алкилированием нафталина и 2-метилнафталина высшими  $\alpha$ -олефинами в присутствии природной глины, модифицированной солями кобальта и неодима, в температурном интервале 250—300 °С. Установлено, что при уменьшении общего выхода продуктов реакции заметно увеличивается выход диалкилнафталинов. Аналогичный эффект наблюдается при повышении температуры, продолжительности реакции и применении избытка олефина.

Синтетические масла рекомендуется использовать в качестве буровых жидкостей. Разработан способ получения буровых жидкостей на основе углеводородов, имеющих низкую вязкость [20]. Твердые  $\alpha$ -олефины превращаются в жидкие продукты с низкой вязкостью при изомеризации двойной связи в мягких условиях в присутствии твердого кислотного катализатора, например кислой глины или цеолита. Эффективными буровыми жидкостями являются композиции нефтяного масла, состоящего из изомерных олефинов, с парафиновыми углеводородами  $C_{12}H_{26}$ — $C_{18}H_{38}$  нефтяного происхождения и олефинами  $C_{10}H_{20}$ — $C_{20}H_{46}$ , например тетрадеценем-1. Эти жидкости соответствуют по показателям вязкости буровым растворам на масляной основе.

#### Присадки к смазочным маслам

Присадки, добавляемые к смазочным маслам, должны обеспечивать сохранение всего комплекса их эксплуатационных свойств (смазочное действие, антиокислительное, противокоррозионное, моюще-диспергирующее, противозадирные, антипенные и другие характеристики). Многофункциональные присадки повышают смазочные и приработочные свойства как нефтяных, так и синтетических масел [21, 22]. Сырьевой базой для получения присадок к смазочным маслам служат в основном фракции олефинов  $C_{16}$ — $C_{24}$ .

В России более половины всего промышленного производства присадок к смазочным маслам составляют алкилфенольные присадки [23]. Для синтеза высших алкилфенолов в качестве алкилирующих агентов применяют линейные и разветвленные высшие олефины, получаемые как олигомеризацией низших олефинов, так и крекингом нормальных парафинов. Линейные олефины при алкилировании фенолов дают преимущественно *орто*-производные, используемые для получения алкилсалицилатных присадок [24].

Сведения по синтезу многофункциональных присадок на основе высших линейных  $\alpha$ -олефинов  $C_{16}$ — $C_{18}$  и по разработке технологий их получения приведены в работе [25].

Изооктил- и изододецилфенолы применяются как эффективные антиоксиданты для моторного топлива, каучуков и резин, в качестве депрессорных присадок к смазочным маслам, а также в антисептических и бактерицидных средствах.

Алкилирование фенола проводят в присутствии катализаторов кислотного типа ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HF$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$  и  $BF_3$ ). Существенный недостаток этого

процесса связан с необходимостью отмывки продуктов реакции от катализатора. При этом образуется значительное количество фенольных сточных вод — возникает проблема их очистки.

Разработаны способы алкилирования фенолов высшими  $\alpha$ -олефинами с использованием в качестве катализаторов арилсульфоокислот, обладающих мягким каталитическим действием. В частности, рекомендованы бензол- и толуолсульфоокислоты [26, 27]. Процесс проводят при 90—120 °С и мольном соотношении фенол:олефин:катализатор = 1:1,25:(0,1—0,3). Выход алкилфенолов достигает 90%. Для удаления толуолсульфоокислоты из продуктов реакции предложено нейтрализовать ее водным аммиаком и отделять соль центрифугированием.

Алкилирование фенола фракцией олефинов  $C_{20}$ — $C_{40}$  в присутствии бензолсульфоокислоты позволяет в оптимальных условиях реакции [28] получить алкилфенолы, используемые для производства малозольных присадок с улучшенными характеристиками.

Все большее применение в синтезе высших алкилфенолов находят гетерогенные катализаторы, которые обеспечивают достижение ряда технологических преимуществ (простота организации непрерывного производства, исключается необходимость нейтрализации реакционной массы). Из таких катализаторов весьма эффективны катионообменные смолы, которые отделяются от реакционной массы простым фильтрованием. Из отечественных катионитов наиболее часто используются сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола КУ-23. Что касается широко применяемого в промышленности сильнокислотного катализатора КУ-2, то он вызывает скелетную изомеризацию олефинов, а также протекание вторичных реакций, таких как полимеризация олефинов, переалкилирование и т.д. Предложены способы подавления реакции полимеризации, основанные на образовании комплекса КУ-2 с трехфтористым бором и фенолом и на модификации катионита солями металлов [29]. Так, при алкилировании фенола октенем-1 в присутствии модифицированного КУ-2 выход моноалкилфенолов составляет 92,4—98,1% против 83,3% в случае проведения реакции с немодифицированным КУ-2. Запатентован способ получения высших алкилфенолов в присутствии КУ-2, модифицированного солями металлов VII—VIII групп периодической системы [30]. Указанная каталитическая система вызывает преимущественное образование *пара*-алкилфенолов. При алкилировании фенола линейными олефинами на катионите КУ-2 усиливается тенденция к большему образованию дипроизводных, чем при алкилировании разветвленными олефинами, что связывается с уменьшением стерических затруднений.

Несомненными преимуществами обладают активированные природные глины как катализаторы процессов алкилирования фенолов высшими  $\alpha$ -олефинами: широкая сырьевая база, доступность и дешевизна, возмож-

ность получения *орто*-замещенных алкилфенолов, используемых в качестве основы для производства неионогенных ПАВ. Последние вместе с отработанным катализатором могут применяться в составе композиций буровых растворов [31]. Рекомендован способ алкилирования фенолов олефинами  $C_8H_{16}$ — $C_{18}H_{36}$  при температуре 120—175 °С на гранулированной активированной кислотной глине [32].

Установлено, что при проведении реакции алкилирования фенола на природной бентонитовой глине в *Н*-форме в оптимальных условиях (температура 185 °С, мольное соотношение фенол:  $\alpha$ -олефин = 2:1, загрузка катализатора 100% в расчете на фенол, продолжительность реакции 4 ч) выход высших алкилфенолов в зависимости от фракции алкилирующих олефинов составляет (% масс.):  $C_{12}H_{24}$  — 89,5;  $C_{14}H_{28}$  — 85,7;  $C_{16}H_{32}$  — 69,7;  $C_{18}H_{36}$  — 65,3;  $C_{20}H_{40}$  — 64,0. Показано преимущественное образование *о-втор*-тетрадецилфенола при алкилировании фенола фракцией  $C_{14}H_{28}$  — 62,0% (*пара*-изомера 23,7%) при общем выходе моноалкилата 85,7%. В случае проведения реакции  $\alpha$ -олефинами  $C_{12}H_{24}$  и  $C_{14}H_{28}$  на модифицированном солями кобальта природном бентоните выход алкилфенолов достигает 92,5 и 88,4%, соответственно.

Селективность процесса по моноалкилфенолам составляет 99,5% против 83,3% при использовании КУ-2. Неионогенные ПАВ, полученные на основе *о*- и *п-втор*-тетрадецилфенолов, показали хорошие свойства при испытании их в качестве реагентов для повышения нефтеотдачи пластов.

Обязательным компонентом в трансмиссионных, редукторных и компрессорных маслах являются серосодержащие присадки, повышающие смазочную способность масел. В качестве сырья для производства таких присадок используют преимущественно тетрамеры пропилена, изобутилен и его олигомеры. Так, присадку ОТП получают осернением элементной серой фракции тетрамера пропилена при 140—180 °С в течение 10—25 ч [33]. Технология получения присадок Вигос, ТОС базируется на процессе осернения тетрамера пропилена, который проводится в присутствии сероводорода при высоком давлении в течение 10—15 ч.

В патенте [34] описаны способы получения серосодержащей присадки, реализующие взаимодействие олефинов  $C_{12}$ — $C_{30}$  с хлоридами или бромиды серы в течение 10—20 ч в присутствии в качестве катализатора гидроксида металла.

В России разработаны способ и технология получения серосодержащей присадки, основанные на взаимодействии смеси олефина фракции  $C_{20}$ — $C_{30}$  и рапсового масла (соотношение 1—2,5:1) с серой в присутствии в качестве ускорителя диалкилдитиофосфата цинка [35]. Опытные промышленные испытания консервационного состава «Альфакор 2», представляющего собой композицию высших олефинов, амидоэфира алкенилэтантарной кислоты и магниевой соли моноамида малеиновой кислоты [36], показали, что по защитной способности и

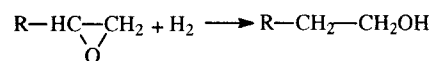
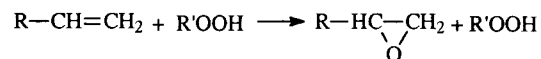
технологическим качествам этот состав соответствует требованиям к маслам, предназначенным для нанесения защитной пленки на металл в электростатическом поле [37]. Исследования масляных растворов олефинов фракции C<sub>20</sub>—C<sub>30</sub> [38] подтвердили, что они обладают хорошей водовытесняющей и проникающей способностью, высокими последствием и растекаемостью, не влияют на уровень удельного объемного сопротивления композиций.

Еще один вид присадок к смазочным маслам — моюще-диспергирующие, в производстве которых применяются олефины. Для синтеза моюще-диспергирующих сукцинимидных присадок традиционно используются продукты алкилирования дорогим импортным олигоизобутиленом (молекулярная масса порядка 1000, максимальное содержание двойных связей в α-положении). Поскольку спрос на сукцинимидные присадки в нашей стране превышает их предложение, были разработаны технологические основы и принципиальная технологическая схема синтеза таких присадок на базе фракций высших олефинов C<sub>20</sub>—C<sub>26</sub>, C<sub>28+</sub>. Организовано производство олигоэтиленсукцинимидной присадки ЛАГ-03. Технология основана на взаимодействии фракций высших олефинов с малеиновым ангидридом в присутствии ди-*трет*-бутилпероксида с последующей конденсацией полученного олигоэтиленантарного ангидрида с полиэтиленполиаминами [39]. Отличительной особенностью сукцинимидных присадок является их эффективное моющее и диспергирующее действие, значительно более высокое, чем у моющих присадок других типов.

#### Синтетические моющие средства

В качестве основы синтетических моющих средств (СМС) все большее применение находят полиэтилированные спирты. Перевод сырьевой базы ПАВ для производства СМС на линейные спирты с четным числом углеродных атомов позволяет получать синтетические моющие средства, обладающие повышенной биоразлагаемостью и моющей способностью в жесткой воде при низких температурах. Кроме того, при использовании полиэтилированных спиртов сокращается или полностью исключается содержание фосфатов в СМС.

Один из методов синтеза полиэтилированных спиртов заключается в эпексидировании олефинов органическими гидропероксидами с последующим гидрированием полученных α-оксидов в спирты:



На примерах додецена-1 и тетрадецена-1 в работе [40] был изучен процесс получения нормальных высших спиртов, включающий стадию эпексидирования этих олефинов гидропероксидом этилбензола в присутствии катализаторов на основе молибдена. Установлено, что в

оптимальных условиях выход эпексисоединений составляет 93,5%, в том числе 1,2-эпексидодекана — 87,2%, 1,2-эпекситетрадекана — 51,7%. Каталитическая активность органических производных молибдена снижается в ряду: комплексный молибденовый катализатор > нафтенат молибдена > диоктилмолибдат.

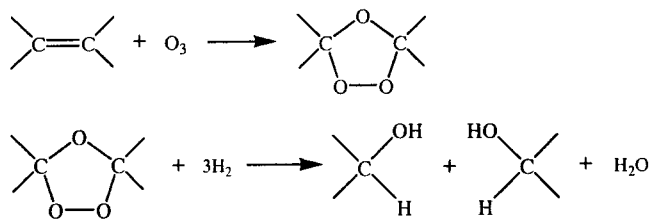
Гидрирование продуктов эпексидирования осуществляли в автоклаве на никелевом катализаторе (никель на кизельгуре) при температуре 100 °С, давлении 30 кгс/см<sup>2</sup> в среде гексана. В случае 1,2-эпекситетрадекана общий выход первичных и вторичных спиртов составил 64,6%, в том числе тетрадеканол-1 — 60,7%.

Разработаны также способы получения нормальных высших спиртов в условиях межфазного катализа через стадию эпексидирования фракций α-олефинов C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>—C<sub>18</sub> пероксидом водорода с участием фосфорновольфрамовых гетерополисоединений в качестве катализаторов [41, 42]. Функционирование таких реакционных систем осуществляется за счет введения в них межфазных агентов — солей четвертичных аммониевых оснований, транспортирующих анионы-окислители, образующиеся в водном растворе пероксида водорода, к органическим субстратам. Наиболее эффективными катализаторами межфазного переноса из ряда аммониевых солей являются триоктилбензиламмонийхлорид, гексадецилтриметиламмонийхлорид и смесь додецил- и тетрадецилметиламмонийхлоридов. По реакционной способности в этих процессах высшие олефины располагаются в ряд: C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> > C<sub>14</sub>H<sub>28</sub> > C<sub>16</sub>H<sub>32</sub> > C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>. Выход 1,2-эпексидов в расчете на превращенный олефин составляет (%): C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> — 79,3; C<sub>14</sub>H<sub>28</sub> — 78,5; C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>—C<sub>18</sub>H<sub>36</sub> — 73,1.

В рамках этих исследований был проведен синтез высших жирных спиртов гидрированием эпексидов, различающихся не только молекулярной массой, но и положением эпексидного кольца. В частности, были использованы 1,2-эпексигексадекан, 1,2-эпексиоктадекан и смесь эпексидов, полученная из фракции олефинов C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>—C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>, и в качестве гидрирующего агента алюмогидрид лития. Хроматографический анализ полученных спиртов показал, что гидрирование алюмогидридом лития приводит к образованию только вторичного спирта. По данным хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов гидрирования смеси эпексидов в присутствии никеля на кизельгуре суммарный выход первичных спиртов составил 40,7%, вторичных — 9,6%, общий выход спиртов 76,3%.

Разработана также технология промышленного производства нормальных высших жирных спиртов на основе метода озонирования линейных высших α-олефинов [43, 44]. Озонирование олефинов осуществляется при атмосферном давлении в температурном интервале от -40 °С до 130 °С. Выход озонидов близок к теоретическому. Для переработки озонидов в спирты могут быть использованы методы каталитической гидрогенизации и гидролиз водой с последующей гидрогенизацией смеси кислот и альдегидов [45].

Суммарно процесс можно представить следующей схемой:



Нами изучена возможность получения первичного спирта озонированием тетрадецена-1. Реакцию озона с олефином проводили в растворе гептана при температуре 20 °С и атмосферном давлении. В ИК спектрах продуктов реакции были обнаружены интенсивные полосы поглощения 1110 см<sup>-1</sup> и 1062 см<sup>-1</sup>, характерные для озонидов.

Гидрирование озонида тетрадецена-1 осуществляли в среде гептана в присутствии катализатора (никель на кизельгуре) при температуре 130 °С в течение 3 ч. ЯМР Н<sup>1</sup> спектр продуктов реакции содержит линии, характерные для тридеканола-1. Выход первичного спирта составляет 62%(масс.).

Разработан синтез винилкетон, многоатомных и непредельных спиртов путем жидкофазного окисления α-олефиновых углеводородов в мягких условиях в присутствии гомогенных катализаторов. В работе [46] было показано, что наибольшую активность в процессе окисления децена-1 проявляют ацетилацетонаты кобальта и натрия. Установлено, что в этих условиях (70—90 °С) окисление децена-1 протекает без деструкции углеродной цепи с образованием кетонов и спиртов, причем селективность по децен-1-ону-3 в случае ацетилацетоната кобальта составляет 80%, а ацетилацетоната натрия — 63% [47].

Отдельно остановимся на моющих средствах, производимых на основе алкилдиметиламинов и диалкилметиламинов, сырьевой базой для которых служат α-олефины.

Синтез алкилдиметиламинов осуществляется при взаимодействии линейных α-олефинов (C<sub>8</sub>—C<sub>18</sub>) с бромидом водорода в присутствии пероксидных катализаторов [48]. За рубежом из общего количества алкилдиметиламинов, получаемых из различных видов сырья, 80—85% приходится на долю α-олефинов C<sub>8</sub>—C<sub>15</sub>.

В США производством этих аминов на основе линейных α-олефинов занимаются две компании: «Амоко» и «Проктер энд Гэмбл». Компания «Проктер энд Гэмбл» выпускает алкилдиметиламины C<sub>12</sub>—C<sub>16</sub>; некоторая их часть расходуется на получение жирных аминоксидов, используемых в производстве жидких моющих продуктов. Компания «Амоко» из α-олефинов C<sub>8</sub>—C<sub>10</sub> производит алкилдиметиламины и в небольшом объеме жирные третичные амины. В связи с довольно высокой стоимостью этих аминов область их применения ограничивается в основном использованием в качестве жидкостей для мытья домашней посуды (производство ком-

пании «Проктер энд Гэмбл»). Кроме того, жирные аминоксиды применяются для производства шампуней, средств ухода за волосами и др.

### Биоразлагаемые поверхностно-активные вещества

К одним из ценнейших продуктов, получаемых на основе высших линейных α-олефинов, относятся детергенты с высокой биоразлагаемостью. Создание таких продуктов — это поистине крупное достижение в области синтетических моющих средств. Эти ПАВ практически не оказывают вредного влияния на окружающую среду. К числу такого рода ПАВ относятся олефинсульфонаты с углеродными цепями нормального строения.

Олефинсульфонаты — смеси продуктов, образующихся при прямом сульфировании высших олефинов триоксидом серы с последующей нейтрализацией. Олефинсульфонаты вводятся в рецептуры жидких, порошкообразных, гранулированных и кусковых синтетических моющих средств. Их преимущества: высокая скорость биохимического разложения, хорошая растворимость, термостойкость, универсальное моющее действие, хорошая пенообразующая способность. Дерматологическое действие олефинсульфонатов более мягкое, чем синтетических алкилсульфатов и линейных алкилбензолсульфонатов.

Другой важный фактор, определяющий интерес к α-олефинсульфонатам, — простота технологии их производства. Российскими специалистами проведен широкий круг исследований в области синтеза и разработки ассортимента олефинсульфонатов [49—51]. Исследована возможность использования в качестве сырья для их получения фракций α-олефинов C<sub>8</sub>—C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>—C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>—C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>—C<sub>28</sub>. Предлагается применять эти α-олефины для производства следующих продуктов: шампуней и пеномоющих средств; порошкообразных моющих средств для стирки тканей; технических моющих средств и препаратов, в том числе активной основы пенообразователя для пожаротушения с использованием морской воды; эмульгатора для эмульсионной полимеризации при получении каучуков; пенообразователя в производстве газосиликатобетонов и пенобетонов.

### Продукты окисления высших олефинов как сырье для органического синтеза

Процессам жидкофазного окисления α-олефинов в органическом синтезе отводится первостепенная роль. Они позволяют получать весьма ценные продукты (высшие спирты, кислоты, кетоны, альдегиды, эпоксины), используемые в синтезе ПАВ, в производстве полимерных материалов, пластификаторов, моющих средств и т.д. К числу достоинств окислительных процессов относится также доступность и низкая стоимость окислителей, среди которых главное место занимает кислород воздуха.

В патентной литературе представлены различные методы эпоксидирования моноолефинов вплоть до C<sub>30</sub>. Так, например при окислении α-олефинов кислородом в

присутствии смесей соединений Mo, Rh, Ni, Co, Ir, Fe, Ru, Nb, Ti, Mn основными продуктами являются эпокси-ды и аллиловые спирты [52]. Оксид гептена с выходом 50% получают при окислении гептена кислородом в присутствии фталоцианината меди и  $\text{MoO}_3$  [53].

Есть патент, в котором предлагается метод сопряженного окисления додецена-1 с бензальдегидом кислородом в присутствии  $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ . Выход эпоксида составляет 86,6% [54]. Методом сопряженного окисления можно осуществить эпоксидирование высших олефинов с одновременным получением органических кислот [55], причем выход эпоксидов весьма высок (от 80 до 96%). В этом методе используются цеолитные катализаторы типа NaY, в которых до 48% ионов металлов обменивается на ионы Co и Ni.

Описан процесс получения кетонов из  $\alpha$ -олефинов, имеющих не менее пяти углеродных атомов [56]. Процесс окисления олефинов до карбонильных соединений интенсифицируется в присутствии хлоридов щелочно-земельных металлов в двухфазной системе [57]. Разработаны способы получения карбонильных соединений окислением олефиновых углеводородов  $\text{C}_2$ — $\text{C}_{12}$  в присутствии катализатора  $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$  [58]. Так, в результате окисления 1-бутена получен метилэтилкетон с выходом 80—85%.

Эффективными катализаторами процесса окисления олефиновых углеводородов до метилэтилкетонов являются гетерополиоксиды [59]. Наиболее типичные представители таких кислот содержат Mo(VI), W(IV), V(V) и гетероатомы P, Si, As и т.д.

На основе высших олефинов получают также высшие жирные кислоты. Кислоты  $\text{C}_5$ — $\text{C}_8$  используются для производства синтетических смазочных материалов, пластификаторов и др.; кислоты  $\text{C}_{10}$ — $\text{C}_{20}$  применяются для получения ингибиторов коррозии, эмульгаторов и др.

Запатентован двухстадийный способ получения синтетических жирных кислот из  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_5$ — $\text{C}_9$  [60]. На первой стадии олефины подвергают гидроформилированию при 80—105 °С под давлением 10—15 МПа в присутствии карбонил кобальта. На второй стадии полученные альдегиды окисляют кислородом в присутствии катализатора при 30—50 °С и давлении до 5 МПа.

Описан синтез кислот, основанный на взаимодействии олефинов с монооксидом углерода и водой в присутствии карбонил кобальта и никеля [60а] при 120—250 °С при давлении 20—30 МПа. Исследование реакции с использованием модельного олефина (1-гексена) показало [61], что наиболее высокий выход кислот (92—95%) достигается в температурном интервале 140—150 °С при давлении 12—13 МПа. Имеются данные о возможности использования в качестве катализаторов соединений платины и палладия, родия и иридия, осмия и рутения, а также модифицированного трибутилфосфином кобальтового катализатора [9].

### Полимерные материалы

Олефины служат сырьем для получения технически ценных полимерных материалов. К числу таких мате-

риалов относится полибутен, получаемый полимеризацией бутена-1 на катализаторе Циглера—Натты. Полибутен-1 — это поликристаллическая смола, она сочетает такие эксплуатационные свойства, как гибкость, высокая ударная вязкость, сопротивление разрыву, стойкость к ползучести. Эти свойства позволяют использовать полибутен-1 для производства в широком ассортименте труб и трубных изделий, в частности, в системе трубопроводов передвижных домов, в теплосистемах для полов и в горячих водораспределительных системах [62, 63]. Кроме того, полибутен-1 широко применяется для создания пленочного покрытия и в качестве жаростойкого покровного слоя.

Отметим, что крупным производителем полибутена-1 является компания «Шелл Кемикл» (США), выпускающая продукт под торговой маркой «Дурефлекс».

Наиболее крупнотоннажными продуктами среди пластмасс являются полиолефины. Общая мощность по производству всех марок полиэтилена (полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, линейный полиэтилен низкой плотности) в 2005 году достигла 76,5 млн тонн [64].

Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) — относительно новый термопласт, пользующийся за рубежом растущим спросом. Так, в период с 1993 г. по 2000 г. мировое потребление его выросло на 9,2%. В мире производством этого продукта занимается около 100 компаний. Интерес к этому полимеру объясняется замечательным комплексом свойств и универсальностью использования. ЛПЭНП обладает повышенной износостойкостью, высокой ударной вязкостью, стойкостью к растрескиванию при сохранении высоких прочностных свойств, теплостойкостью и др.

На рынке полиэтиленовой пленки на него приходится наибольший удельный вес — до 60% [65]. Высокие прочностные показатели ЛПЭНП позволяют сократить расход полимера (до 30%) при изготовлении пленки за счет уменьшения ее толщины в сравнении с «обычным» полиэтиленом при той же плотности и текучести расплава.

Марки ЛПЭНП, выпускаемые зарубежными фирмами («Мобил», «Монтекатино», «Юнион Карбайд», «Дау Кемикл» и др.) обладают улучшенной перерабатываемостью, что обусловлено длинноцепочечным разветвленным строением и модификацией молекулярного массового распределения.

Синтез ЛПЭНП осуществляется сополимеризацией этилена с  $\alpha$ -олефинами, такими как бутен, гексен, 4-метилпентен-1, октен и др. [66—69]. Исключительные свойства имеет ЛПЭНП, получаемый сополимеризацией этилена с октеном-1.

В работе [69] изучали влияние природы сомономера на степень кристалличности сополимера на основе этилена и  $\alpha$ -олефинов. Показано, что увеличение длины цепи  $\alpha$ -олефинов не вызывает значительного уменьшения кристалличности ЛПЭНП и даже несколько снижает вероятность нарушения кристаллической структуры получаемого сополимера.



При использовании в качестве сомономера высокомолекулярных  $\alpha$ -олефинов, например октена-1, наиболее эффективен процесс растворной полимеризации. Не случайно именно этот процесс получения ЛПЭНП внедрились известные фирмы «Дау Кемикл», «Дюпон», «ДСМ» и др. [65].

Развивается производство широкого круга новых полимеров плотностью от 0,810 до 0,850 г/см<sup>3</sup> — полиолефиновых пластимеров и эластомеров, конкурирующих по свойствам с пластифицированными поливинилхлоридом, СКЭП(Т) и ЭВА-сополимерами. В качестве катализаторов для получения таких полиолефинов используется широкий ряд каталитических систем [70], в частности металлоценовые системы, отличающиеся высокой эффективностью и возможностью варьировать свойства полимеров [71].

\* \* \*

Представленный краткий обзор демонстрирует широкие потенциальные возможности высших олефинов как сырьевой базы для получения ценных органических продуктов и материалов. Благодаря высокой реакционной способности олефинов, их доступности и относительно низкой стоимости они сохраняют первостепенное значение как сырье для основного органического синтеза.

## ЛИТЕРАТУРА

- Hydr. Proc., 1977, v. 56, № 11, p. 120.
- Котов С.В., Прокофьев К.В. Получение и исследование низкомолекулярных полибутенов и их производных. Обзорная информация. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1990, с. 63.
- Иванова Е.К., Потаповский Л.А., Дорофеев В.А., Рязова И.О. Нефтепереработка и нефтехимия, 1979, № 8, с. 14—15.
- Патент США №4658072, 1987.
- Патент США №5457254, 1995.
- Патент Японии 62-9093, 1987.
- Цветков О.М., Топорищева Р.Л. Химия и технол. топлив и масел, 1984, № 2, с. 15—16.
- Цветков О.Н., Чагина М.А., Школьников В.М. Полиолефиновые масла. Тем. обзор ЦНИИТЭНефтехим. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1985.
- Серебряков Б.Р., Плаксунов Т.К., Аниелес В.Р., Далин М.А. Высшие олефины. Производство и применение. Л.: Химия, 1984, 262 с.
- Патент США №5453553, 1995.
- Патент США №5132477, 1992.
- Патент РФ №2019560. Оpubл. Бюлл. изобр. №17, 1992.
- Патент РФ №2101270. Оpubл. Бюлл. изобр. №1, 1998.
- Мустакимов Э.Р. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. КГТУ, Казань, 2003.
- Мустакимов Э.Р., Чиркунов Э.В., Харламиди Х.Э. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2003, т. 46, вып. 1, с. 141—146.
- Мустакимов Э.Р., Чиркунов Э.В., Харламиди Х.Э. Там же, 2003, т. 46, вып. 1, с. 53—56.
- Васильев А.Н., Галинский А.А. Ж. прикл. химии, 1994, т. 67, № 11, с. 1846.
- Галинский А.А., Васильев А.А. Нефтехимия, 1995, т. 35, № 2, с. 148—151.
- Мустакимов Э.Р., Григорьев Н.В., Чиркунов Э.В., Харламиди Х.Э. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2003, т. 46, вып. 1, с. 79—84.
- Патент США № 5321006, 1994.
- Плаксунова С.Л., Иванова Е.К., Серебряков Б.Р., Школьников В.М. Хим. пром-сть., 1983, № 4, с. 18—22.
- Kumar G., Shudkin R. Eng. Jnn., 1993, v. 42, № 9, p. 723—725.
- Шор Г.И. и др. Химия и технол. топлив и масел., 1989, № 12, с. 16—21.
- Присадки к маслам и топливам. Сб. науч. тр. ВНИИП. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1987, вып. 52, с. 120.
- Зерзева И.М., Волошин И.Л. Исследование свойств высших орто-алкилфенолов и алкилсалицилатных присадок на их основе. М.: Химия, 1992, 120 с.
- Патент США № 2537337, 1947.
- Patent GB № 630487, 1949.
- Гордаш Ю.Т. Алкилсалицилатные присадки к нефтепродуктам. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1993, с. 153.
- Авт. свид. СССР №507556, 1974. Бюлл. изобр., 1976, № 11.
- Патент США №3434745, 1970.
- Патент США №3917218, 1977.
- Патент США №4055605, 1978.
- Равикович А.М., Петкина Е.И., Маслова И.Д., Багрянцева П.П. Химия и технол. топлив и масел, 1968, № 1, с. 50—51.
- Patent EP № 293299. Оpubл. 30.11.1988.
- Патент РФ №2243253. Оpubл. 27.12.2004, Бюлл. № 36.
- Патент РФ №2199577. Оpubл. 27.02.2003, Бюлл. № 6.
- Кадырова А.Р. Дисс. ... канд. техн. наук. КГТУ, Казань, 2004, 153 с.
- Пудовик С.Т., Качалова Т.Н., Кадырова А.Р., Харламиди Х.Э. В: Сб. науч. тр. Казанск. гос. технол. ун-та. Казань, ИПЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим», 2004, с. 91—96.
- Запаров М.М. Дисс. ... канд. техн. наук. КГТУ, Казань, 2006, 125 с.
- Лаптев Т.Ю., Харламиди Х.Э., Чиркунов Э.В. Вестн. Казанск. технол. ун-та, 2005, № 2, ч. II, с. 116—121.
- Кузнецова Л.Ч., Максимовская Р.И., Федотов М.А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 3, с. 537.
- Довганюк Т.В., Беренцевейг В.В., Караханов Э.А., Борисенко А.А. Нефтехимия, 1990, т. 30, № 5, с. 602—608.
- Патент Франции №1111124, 1957.
- Патент США №2671812, 1951.
- Локтев С.М. и др. Высшие жирные спирты. М.: Химия, 1970, 328 с.
- Ефанова Э.А., Харламиди Х.Э., Лебедева Н.М. Нефтехимия, 1982, № 2, с. 242—246.
- Харламиди Х.Э., Ефанова Э.А., Батыршин Н.Н. Там же, 1987, № 4, с. 47—51.
- Lappin G.R. Alpha Olefines application hand book. New York—Bazel, 1989, p. 453.
- Правдин В.Г. Автореф. дисс. ... докт. техн. наук, ВНИИПАВ, 1983.
- Земенков Д.И. и др. В: Сб. науч. тр. ВНИИПАВ. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1987, Вып. 4.
- Рудой А.П. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук, ВНИИПАВ, 1990.
- Патент США №3993672, 1976.
- Патент ФРГ №2057192, 1973.
- Патент США №4483998, 1984.
- Авт. свид. СССР №1116036, 1982. Бюлл. изобр., 1984, №36.
- Патент США №3342521, 1968.
- Патент США №4237071, 1978.
- Swet E.W. Catal. Rev., 1967, v. 1, p. 73.



59. Григорьев А.А., Моисеев И.И., Клименко М.Р., Липина Ю.Л. Хим. пром-сть, 1972, № 1, с. 14.  
60. Патент США №3409648, 1969.  
60 а. Патент США №2593440, 1951.  
61. Рыбаков В.А., Нахимов А.М., Огородников С.К. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, вып. 8, с. 1835—1838.  
62. Ким В.С. Справочник по пластмассовым трубам. Л.: Химия, 1985, с. 18.  
63. *Hyase Nisao e.a.* Sumitomo Kinzaku, 1991, № 7, p. 78—85.  
64. European Chem. News, 1994, v. 62.  
65. European Chem. News, 1997, v. 24.  
66. Плаксунов Т.К., Финогенова Л.Т., Буниат-Заде А.А. Высокомолек. соед., 1980, № 2, с. 404.  
67. Буниат-Заде А.А., Плаксунов Т.К., Булатникова Т.Л., Труцелев Г.И. В: Полиолефины. Сб. науч. тр. ВНИИОлефин. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981, с. 3—11.  
68. Плаксунов Т.К., Далин М.А., Буниат-Заде А.А. Тез. докл. XII конф. по высокомолекулярным соединениям, Алма-Ата, 1985.  
69. Плаксунов Т.К., Зильбертер С.Л., Далин М.А. В: Полиэтилен и композиции на его основе. Сб. науч. тр. ВНИИОлефин. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1986, с. 84.  
70. Буниат-Заде А.А., Плаксунов Т.К. Совершенствование технологии производства полиолефинов. Темат. обзор. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1986, с. 84.  
71. Монтаньян А.А., Флойд Дж.С. Нефтегазовые технологии, 1985, № 4, с. 52—55.

## ABSTRACTS

**Role of size effects and interfaces in physical-chemical properties of consolidated nanomaterials.** R. A. Andrievski, A. V. Khatchoyan. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2009, v. 53, № 2.

The peculiarities of size effects in physical-chemical properties are formulated as applied to consolidated nanomaterials. The effect of crystallite size on surface energy, melting point, phase transitions, phonon spectrum, electronic structure and conducting properties is analyzed by the example of the nanomaterials based on metals, alloys, intermetallics, carbides, borides, nitrides, oxides and semiconductors. The role of interfaces is described and pointed. The attention is paid to less-investigated questions.

**Electrorheological fluids.** A. V. Agafonov, A. G. Zakharov. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2009, v. 53, № 2.

The electrorheological phenomenon, structure and properties of the electrorheological fluids are described. The modern theoretical approaches for electrorheological effect are presented and assessed. The review focuses on the nanomaterials which are dispersion phase of the electrorheological fluids. The modern results in sol-gel method of nanostructured colloidal particles preparation and electrorheological response fluidic systems on their base has been presented. The aspects of the practical applications of the electrorheological fluids have been considered.

**Magnetic phase transitions in nanoclusters and nanostructures.** I. P. Suzdalev. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2009, v. 53, № 2.

The theoretical models and experimental data on magnetic phase transition in magnetic nanoclusters and nanostructures have been reviewed. It is shown that nanoclusters in the region 1-50 nm are characterized by the critical cluster size. Clusters with sizes smaller than critical one lose the magnetization by the first order magnetic phase transition (by the jump). The studies of critical cluster sizes and of the first or second order magnetic phase transition appearance were carried out on iron oxide nanostructures with isolated clusters, strong interacted sintering clusters, severe plastic deformation clusters and for highly organized cluster crystals.

**Nanostructured ferromagnetic semiconductors as the future of spintronics.** R.B. Morgunov, A.I. Dmitriev. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2009, v. 53, № 2.

In the review the basic results on research of magnetic properties of nanostructured ferromagnetic semiconductors have been

analyzed and summarized. The considered materials possess the unusual physical properties attracting big attention from both the fundamental researches and practical applications.  $A_{II}B_{VI}$  and  $A_{III}B_V$  semiconductors as well as IV group elementary semiconductors are the most perspective in spintronics.

The nanosizing of elementary semiconductors, doped with transition metals, makes it possible to increase their Curie temperature. The ways how to overcome the main obstacle of use of semiconductors in spintronics — low temperatures — are proposed. Comparison of magnetic and magnetotransport properties of quasi-one-dimensional nanowires  $Ge_{1-x}Mn_x$  with quasi-two-dimensional nanofilms of the same chemical composition indicates dimension limitations effect on temperatures of ferromagnetic ordering and magnetoresistance.

**Nanosized molecular sensors on the basis of tetrapyrrolic macrocycles.** Yu. B. Ivanova, N. N. Kruk, A. S. Starukhin, N. Zh. Mamardashvili. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2009, v. 53, № 2.

The modern approaches in the design of nanosized molecular receptors on the basis of tetrapyrrolic compounds have been reviewed. The representatives of the tetrapyrrolic compounds family have relatively strong fluorescence and phosphorescence, which can be used for the transduction of the initial diagnostic response into analytical signal of the sensor. At the same time these compounds can be used as the initial analytical signal source due to their ability to interact with a number of low-molecular compounds, which are attached to the chelated metal ion as extraligands, and may form the complexes with ions. Tetrapyrrolic compounds can be used for detection of molecular oxygen, since it quenches efficiently the excited singlet and triplet states. The temperature dependence of several spectroscopic properties of tetrapyrrolic compounds allows using them for the temperature detection. Thus, the same porphyrin molecule can join the functions of receptor and transducer.

**Nanocrystalline ceria: Synthesis, structure-sensitive properties and selected applications.** V. K. Ivanov, O. S. Polezhaeva, Yu. D. Tretyakov. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2009, v. 53, № 2.

One of the key fields in modern nanotechnology is the search of new manifestations of size effects influencing the functional properties of nanomaterials. This review contains information on the key size effects typical for nanocrystalline ceria (cerium dioxide), efficient methods of ceria nanopowders synthesis and its most promising applications.