

**XXXIII ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ
КИНЕТИКЕ**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Пансионат «Березки»
Московская область
16-19 ноября 2015 года

*Российский фонд фундаментальных исследований
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Научный совет по химическому строению и реакционной способности
РАН
НОЦ "Химическая физика биохимических и биологических процессов"
НОЦ "Химия высоких энергий"
Некоммерческое партнерство "Центр диагностики наноструктур и
наноматериалов"*

ОРГКОМИТЕТ

Председатель – д.х.н. профессор М.Я.Мельников
Зам. председателя – д.х.н. Т.Н.Ростовщикова,
д.х.н. профессор Б.Р.Шуб
Ученые секретари – к.х.н. О.И.Верная,
к.х.н. Н.А.Чумакова,
к.х.н. О.И. Громов

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель – академик А.Л.Бучаченко

академик С.М.Алдошин, академик А.А.Берлин, профессор А.Х.Воробьев,
академик М.П.Егоров, академик В.В.Лунин, профессор М.Я.Мельников,
академик В.И.Минкин, профессор В.А.Надточенко,
д.х.н. Т.Н.Ростовщикова, профессор Б.Р.Шуб, д.х.н. Т.И.Шабатина,
д.х.н. И.Г.Тарханова

Школа-симпозиум проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-33-10291).

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Буряк А.К

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, akburyak@mail.ru

Масс-спектрометрический метод широко используется в современных физико-химических исследованиях. Одним из направлений масс-спектрометрии является ее использование для исследования химии поверхности катализаторов. Известны различные варианты масс-спектрометрического метода: нацеленные на анализ элементного состава или состава функциональных групп на поверхности. При исследовании элементного состава используются жесткие разрушающие методы ионизации, такие как лазерная абляция с дальнейшей атомизацией в индуктивно-связанной плазме. Для анализа функциональных групп и нанесенных каталитически активных соединений используются мягкие методы ионизации, такие как лазерная десорбция ионизация и ее варианты: инициированная матрицей/поверхностью лазерная десорбция/ионизация (МАЛДИ/ПАЛДИ).

В докладе основное внимание будет уделено методу ПАЛДИ и его применению для исследования состава лабильных соединений на поверхностях катализаторов разного типа.

МЕХАНИЗМ АВТОКОЛЕБАНИЙ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ НИЗШИХ АЛКАНОВ НА Ni, Co и Pd

*Бычков В.Ю.¹, Тюленин Ю.П.¹, Слинко М.М.¹, Песков Н.В.²,
Корчак В.Н.¹*

¹ Институт химической физики РАН им. Н.Н.Семенова, Москва,
bychkov@chph.ras.ru

² Московский государственный университет, Москва

При каталитическом окислении метана и других низших алканов на Ni, Co или Pd в алкан-кислородных смесях с относительным избытком алкана могут возникать автоколебания скорости реакции. Механизм возникновения колебаний дискутируется в литературе. В докладе будут представлены экспериментальные данные об изменении состава газовой фазы, температуры и состояния катализатора в ходе автоколебаний, позволяющие обосновать механизм данного процесса. Также будут приведены примеры использования данного механизма для математического моделирования автоколебаний.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ведягин А.А.¹, Мишаков И.В.², Бауман Ю.И.¹, Бедило А.Ф.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, vedyagin@catalysis.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Новосибирск

Глобальное изменение климата является одной из основных проблем современного развития цивилизации. Климатические изменения происходят вследствие повышенной эмиссии парниковых и озоноразрушающих газов в атмосферу. В рамках ряда международных соглашений Россия взяла на себя обязательства по ограничению выбросов этих веществ в окружающую среду.

Ключевую роль в разрушении озонового слоя Земли играют летучие хлорзамещенные углеводороды и фреоны. Существующие на данный момент способы их утилизации не удовлетворяют требованиям экологической безопасности, или являются экономически необоснованными, что препятствует их использованию на практике. В связи с этим, разработка новых подходов к обезвреживанию стойких органических загрязнителей, включая галогензамещенные, представляется весьма актуальной. Среди разрабатываемых в настоящее время подходов адсорбционно-каталитические технологии обладают рядом преимуществ.

В докладе будут рассмотрены и сопоставлены кинетические закономерности деструкции галогенсодержащих молекул (на примере фреона-12 и 1,2-дихлорэтана) на аэрогельных VO_x/MgO системах и массивных Ni(Fe)-содержащих сплавах. В обоих случаях процессу разложения предшествует продолжительный индукционный период, изучение природы которого и являлось целью данного исследования.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук и Федерального агентства научных организаций России (проект V.45.3.5).

ОСОБЕННОСТИ КРИОТРОПНОГО ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ В НЕГЛУБОКО ЗАМОРОЖЕННЫХ СРЕДАХ

Лозинский В.И.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991 Москва, ул. Вавилова 28. loz@ineos.ac.ru

Криотропное гелеобразование – это процесс формирования сетки полимерного геля, протекающий при неглубоком замораживании, выдерживании в замороженном состоянии и последующем оттаивании растворов или коллоидных дисперсий, содержащих мономерные или полимерные предшественники, потенциально способные давать гели. Получаемые в таких условиях полимерные материалы получили название **криогелей**. Они представляют собой макропористые гетерофазные гели, роль порогена при образовании которых выполняют поликристаллы замерзшего растворителя.

В зависимости от свойств исходной системы и режимов криогенной обработки можно получить два вида таких гелевых матриц: макропористые (с размерами пор порядка 0.1-10 мкм) и обладающие губчатой морфологией сверхмакропористые (с порами в десятки и сотни мкм) криогели. При адекватном выборе предшественников и условий замораживания-оттаивания можно сформировать полимерные криогели с любым типом связей в узлах пространственной сетки, т.е. химически-сшитые (ковалентные), ионотропные, физические (нековалентные), а также смешанного типа системы.

Главными особенностями процессов криотропного гелеобразования в умеренно замороженных средах в отличие от гелеобразования в незамороженных системах являются: эффекты снижения критической концентрации гелеобразования; экстремальная температурная зависимость эффективности (выхода гель-фракции) и скорости процесса; более высокая скорость гелеобразования в определенном диапазоне отрицательных температур по сравнению с аналогичным по исходному составу незамороженным раствором, и др.

Специфический характер пористости криогелей (развитая система взаимосвязанных пор) в сочетании с подходящими физико-механическими и осмотическими свойствами делают эти гелевые материалы привлекательными для решения задач прикладного характера. В частности, макропористые и сверхмакропористые криогели на основе синтетических и природных полимеров применяются в биотехнологии и медицине, пищевой и кожевенно-обувной промышленности, защите окружающей среды, строительства и др.

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ КАК СРЕДА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Покровский О.И.¹, Паренаго О.О.^{1,2}, Лунин В.В.^{1,2}

¹ - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

² - Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

* - oleg.pokrovskiy@supercritical.ru

Сверхкритический флюид (СКФ) - особое состояние вещества, характеризующееся физическими свойствами, которые можно рассматривать как промежуточные между жидкостными и газовыми. С одной стороны, СКФ обладает растворяющей способностью, подобно жидкостям. С другой, для СКФ характерны низкая вязкость и высокие коэффициенты диффузии, подобно газам. Кроме того, у СКФ есть ряд особых свойств: отсутствие межфазного натяжения, особые механизмы теплопередачи, высокие значения коэффициентов изотермической сжимаемости и теплового расширения, возможность варьирования плотности в широких пределах за счёт небольших изменений температуры и давления. Такое сочетание свойств делает СКФ весьма привлекательной средой для проведения химических процессов, в том числе каталитических. В докладе будут разобраны разнообразные примеры использования СКФ для проведения синтетических процессов, в том числе:

- гидрирование в растворе сверхкритического (СК) CO_2 , а также в газорасширенных жидкостях (GXL) на основе CO_2 ;
- использование СК- CO_2 как пластификатора твёрдых субстратов;
- окисление в среде СК- CO_2 экологически привлекательными окислителями - перекисью водорода и озоном;
- асимметрический органокалалитический синтез по Михаэлю в среде СК- CO_2 ;
- аммонолиз в среде сверхкритического аммиака;
- реакции восстановления с использованием низших спиртов в сверхкритическом состоянии.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛАХ ВЕНТИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Руднев В.С.^{1,2}, Лукиянчук И.В.¹, Васильева М.С.^{1,2}

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

В последнее время все большее значение в экологическом и промышленном катализе приобретают катализаторы на металлических носителях, которые имеют высокие механическую стойкость и теплопроводность. Среди методов получения как носителей катализаторов, так и каталитически активных композитов 'оксидный слой/металл' в настоящее время привлекает внимание плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – электрохимическое формирование оксидных слоев на поверхности металлов действием электрических искровых и дуговых разрядов. Метод позволяет в течение 5 – 20 мин в экологически приемлемых водных электролитах формировать на поверхности металлов вентильной группы (Al, Ti, Zr, Mg и др.) многокомпонентные оксидные слои, в том числе содержащие оксиды переходных металлов и благородные металлы. Покрытия имеют высокую адгезию к металлической основе, развитую поверхность, в большинстве случаев устойчивы к действию повышенных температур.

В докладе будут даны представления о методе ПЭО. Показано его применение для получения металлоксидных носителей и катализаторов, содержащих на поверхности, наряду с оксидом обрабатываемого металла (например, γ -Al₂O₃ на алюминии или TiO₂, на титане), ZrO₂, MnO_x, CoO_x, CeO_x, SiO₂, NiO, CuO_x, Pt и другие оксиды и соединения переходных металлов, благородные металлы. Проанализирован состав, строение и термическое поведение формируемых композитов. Будут представлены результаты исследований поверхностных слоев, получаемых комбинированием ПЭО с методами импрегнирования, экстракционно-пиролитическим, темплатным золь-гель синтезом. Рассмотрена активность ряда полученных катализаторов в реакциях окисления монооксида углерода, дожига сажи, конверсии нафталина.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА НА ПАРОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА Ag-СОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

*Абиль-заде А.Э., Дахнави Э.М., Савельева А.С., Мамонтов Г.В.,
Магаев О.В., Князев А.С., Водянкина О.В.*

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, E-mail: dahnavi@rambler.ru

Наиболее значимым фактором, определяющим кинетику окислительных процессов, является начальная концентрация кислорода ($[O_2]_0$). Новые каталитические системы [1-3], разработанные в лаборатории каталитических исследований Томского государственного университета, проявляют высокую активность и селективность окисления этиленгликоля в глиоксаль (ГО). Известно, что сравнение каталитических систем должно проводиться по результатам, полученных в оптимальных условиях, достигнутых для каждого катализатора. Так как рассматриваемый процесс является быстротекущим (0.03 – 0.1 сек), очень экзотермичным и чувствительным к изменениям технологических параметров, задача поиска оптимального условия на макрокинетическом уровне для данного катализатора является достаточно сложной. Наиболее эффективным способом поиска оптимальных условий при фиксированных расходах этиленгликоля и кислородсодержащего газа на заданную загрузку катализатора является варьирование $[O_2]_0$ в исходной смеси.

В данной работе исследовано влияние $[O_2]_0$ путем изменения соотношения воздуха и азота при сохранении общей загрузки в реактор окисления, температуры на входе в каталитический слой и в наружном термостате. Увеличение доли кислорода приводит к значительному росту температуры в слое катализатора: с ростом концентрации O_2 меняются температурный профиль по высоте слоя катализатора, увеличивается температура на входе в слой ($T_{нач}$), в «горячей точке» ($T_{ГТ}$) и на выходе из слоя катализатора ($T_{вых}$). Интересным является тот факт, что при этом положение «горячей точки» (ГТ) в слое катализатора снизу вверх (от выхода) проходит через максимум.

Анализ реакционной смеси показывает, что максимальная концентрация ГО в условиях процесса достигается при $[O_2]_0=10\pm 0.5$ % об. Селективность процесса образования ГО коррелирует с положением и температурой в «горячей точке»: чем выше $T_{ГТ}$, тем выше скорость превращения ЭГ и ниже селективность его расходования в ГО. Таким образом, варьируя $[O_2]_0$, можно установить оптимальный температурный режим реактора, управлять скоростью и селективностью процесса синтеза глиоксаля.

Список литературы

1. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А., Князев А.С. Глиоксаль. М.: Academia, 2007. 248 с.
2. Salaev M.A., Krejker A.A., Magaev O.V., Malkov V.S., Knyazev A.S., Borisova E.S., Khanaev V.M., Vodyankina O.V., Kurina L.N. Ethylene Glycol Oxidation over Supported Catalyst in Tubular Reactor // Chemical Engineering Journal. 2011. V. 172. P. 399-409.
3. Mamontov G.V., Magaev O.V., Knyazev A.S., Vodyankina O.V. Influence of the phosphate addition on the activity of Ag and Cu catalysts for partial oxidation of alcohols // Catalysis Today. 2013. V. 203. P. 122-126.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ФЕРРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Fe- И Cu-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ

Адигамова М.В., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Морозова В.П.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
г. Владивосток, e-mail: adigamova@ich.dvo.ru

Модифицированные переходными металлами оксидные покрытия Al_2O_3 или TiO_2 на алюминии или титане, соответственно, представляют интерес как полифункциональные материалы. Так, следует ожидать, что покрытия, содержащие оксиды меди и железа, будут обладать наряду с каталитической активностью, ферромагнитными свойствами. Такие материалы ‘активное покрытие/металл’ могут быть использованы, например, как фильтры, очищающие воздух и, одновременно, как структуры, поглощающие электромагнитное излучение.

В докладе будут представлены данные по составу, строению, каталитическим и магнитным свойствам Fe-, Cu-содержащих Al_2O_3 -покрытий, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования на сплаве алюминии АМг5. Покрытия формировали в течение 10 минут в водном электролите $Na_3PO_4+Na_2B_4O_7+Na_2WO_4$, в который дополнительно вводили $Fe_2(C_2O_4)_3$ и $Cu(CH_3COO)_2$. Полученные покрытия имеют развитую поверхность. Содержание железа в покрытиях по данным микронзондового анализа составляет около 20 ат.%, а меди 1.3–2.3 ат.%. Согласно данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, на поверхности покрытий присутствуют: Cu^{2+} и Cu^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+} . В целом, в основе химического состава поверхностного слоя покрытий – фосфаты и оксиды железа (II, III) и меди (I, II).

Развитая поверхность и высокое суммарное содержание переходных Me на поверхности покрытий приводят к каталитической активности полученных систем в реакции окисления CO в CO_2 . Измеренная в условиях эксперимента температура начала конверсии составляла $T_{10}=260^\circ C$, температура полуконверсии $T_{50}=310^\circ C$, а полная конверсия наступает при $T_{100}\geq 400^\circ C$. Установлено, что сформированные покрытия проявляют ферромагнитные свойства, величина коэрцитивной силы $H_c=103$ Э. Таким образом, показано, что метод плазменно-электролитического оксидирования позволяет формировать полифункциональные оксидные слои.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА В ИНИЦИИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ КУМОЛА

Зейналов Эльдар Бахадур оглы, Али-заде Али Гошгар оглы

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва. e-mail: alializade11@gmail.com

Фенольные соединения находят широкое применение для стабилизации и увеличения сроков хранения и эксплуатации авиакеросинов, дизельных топлив, смазочных масел, предотвращения старения различных типов полимерных материалов. Сочетание в молекуле фенола ароматического ядра, обеспечивающего высокую термическую устойчивость, и оксигруппы, обладающей полярностью и являющейся одним из сильнейших орто-, пара-ориентирующих заместителей, создаёт благоприятные условия для разностороннего использования фенольных соединений в качестве антиоксидантов. При гомолитическом разрыве связи О-Н образуются феноксильные радикалы, которые способны обрывать цепные радикальные реакции, благодаря чему многие фенолы являются эффективными ингибиторами окисления.

Несмотря на значительный интерес к фенольным антиоксидантам, в данной области существует определённый пробел, связанный с отсутствием точной количественной информации по антиокислительной активности ряда фенолов. Известно, что активность фенольных антиоксидантов в значительной степени зависит от наличия заместителей, их природы и положения в системе ароматического σ - π сопряжения.

В лаборатории "Химия и технология алкилфенолов" Института Нефтехимических Процессов Национальной Академии Наук Азербайджана синтезировали новые соединения - N-(2-гидрокси-4-метилбензил)-морфолин и 2,2'-метиленис-[6-(1-метилциклогексил-4-метил)] фенола и исследовали их антиокислительную активность с использованием инициированного (инициатор - 2,2'-азобисизобутиронитрил) окисления кумола - модельной реакции для количественного исследования антиоксидантов.

Были определены кинетические параметры антиокислительной активности фенолов. Установлено, что образующийся феноксильный радикал, экранированный объёмными фрагментами, стабилен и не реализует реакции, ведущие к обрыву ещё одной цепи окисления и рекомбинации феноксильных радикалов. Полученные кинетический материал рекомендован для включения в базу данных по антиокислительной активности промышленных фенольных антиоксидантов.

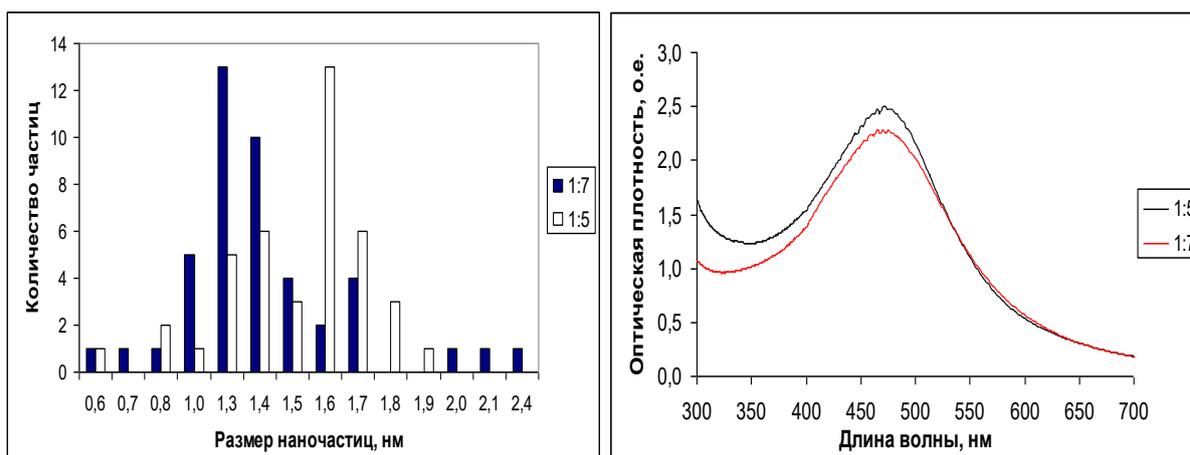
НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ТИОХОЛЕСТЕРИНОМ: ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Анистратова Е.С., Беляев А.А., Шабатина Т.И.

Кафедра химической кинетики, Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, anistratova_es@mail.ru

В настоящее время особый интерес вызывает исследование наночастиц металлов и их систем на основе самоорганизующихся органических матриц, в том числе жидких кристаллов, некоторых полимеров и биомолекул, позволяющих не только стабилизировать наноразмерные частицы, но и организовать их в единый супрамолекулярный ансамбль.

В работе методом двухфазного синтеза в водно-органической системе с последующей стабилизацией тиохолестерином (L) получены практически монодисперсные серии наночастиц серебра в соотношении Ag:L – 1:5 и 1:7. Полученные образцы были охарактеризованы методами ПЭМ, электронной дифракции и УФ-видимой спектроскопии. По данным ПЭМ установлено, что при соотношении Ag:L = 1:5 средний размер наночастиц составил $(1,6 \pm 0,2)$ нм, 1:7 – $(1,3 \pm 0,2)$ нм. Сдвиг пика плазмонного поглощения для второй системы в коротковолновую область также указывает на тенденцию уменьшения размера наночастиц при увеличении количества стабилизирующего лиганда. В дальнейшем планируется изучение реакционной способности и каталитической активности получаемых наносистем.



Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку работы (грант РФФИ №13-03-00792).

РАЗЛОЖЕНИЕ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА НА СПЛАВЕ Fe-Cr-Al, НАГРЕВАЕМОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ, ПО МЕХАНИЗМУ КАРБИДНОГО ЦИКЛА

¹Бауман Ю.И., ²Сигаева С.С., ¹Ведягин А.А., ¹Мишаков И.В.,
²Цырульников П.Г.

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

² Институт проблем переработки углеводородов, г. Омск

e-mail: bauman@catalysis.ru

В связи с началом выполнения Россией обязательств по Киотскому протоколу становится необходимостью разработка эффективных методов утилизации галогенуглеводородов (ГУВ), относящихся к озоноразрушающим соединениям. Перспективным выглядит метод каталитического разложения ГУВ по механизму карбидного цикла с образованием углеродного наноструктурированного продукта. Ранее нами было показано, что в результате дезинтеграции массивных изделий на основе металлов подгруппы железа формируются активные катализаторы разложения хлоруглеводородов. В то же время, хорошо известно, что некоторые из этих сплавов (нихромы, фехраль) характеризуются высоким удельным сопротивлением, что делает возможным осуществлять их нагрев путем пропускания электрического тока.

В докладе будет показано, что закономерности разложения 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) на сплаве Fe-Cr-Al, нагреваемом электрическим током, отличаются от протекания реакции в реакторе с внешним нагревом. В результате процесса происходит образование двух типов углеродных отложений: нитевидного продукта и углеродного материала с необычной морфологией (рис. 1).

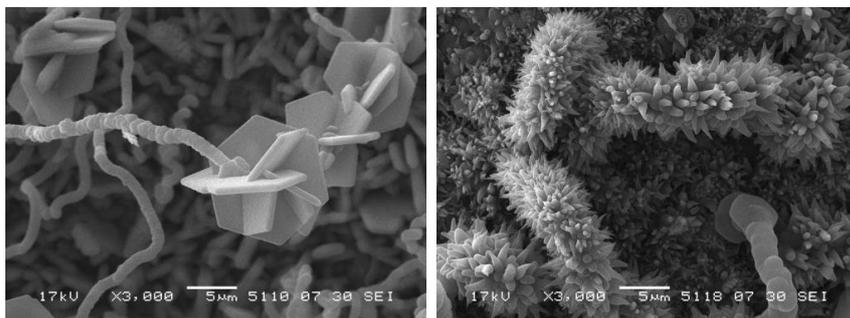


Рисунок 1. Снимки СЭМ углеродного материала с необычной морфологией, образующегося в процессе разложения ДХЭ на Fe-Cr-Al сплаве, нагреваемом электрическим током, при 700°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-33-50724_мол-нр).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НА ЭВОЛЮЦИЮ СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ ИОН-РАДИКАЛЬНЫХ ПАР

Бессмертных А.О.^{1,2}, Боровков В.И.^{1,2}, Багрянский В.А.¹

¹ Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет (НГУ), Новосибирск, alena.bessmertnykh@gmail.com

При действии ионизирующего излучения на растворы создается ансамбль ион-радикальных пар (ИРП), электронные спины партнеров каждой из которых коррелированы. Переходы между синглетным и триплетным спиновыми состояниями ИРП отражаются на кинетике рекомбинационной флуоресценции раствора в виде осцилляций (квантовых биений). Химическая реакция одного из партнеров меняет магнитное окружение неспаренного электрона, что влияет на спиновую эволюцию ИРП. Таким образом, наблюдение за квантовыми биениями дает возможность измерения скорости такой реакции. Этот подход к измерению скоростей ион-молекулярных реакций был реализован на примере систем, в которых квантовые биения обусловлены сверхтонкими взаимодействиями (СТВ) электрона с ядрами партнеров ИРП. Для наблюдения за спиновой эволюцией ИРП применен метод времяразрешенного магнитного эффекта (ВМЭ). Метод ВМЭ основан на анализе отношения кинетик рекомбинационной флуоресценции в ненулевом и нулевом магнитных полях, $I_B(t)/I_0(t)$. Флуоресценция регистрировалась с использованием наносекундного рентгеновского флуориметра, разработанного в ИХКГ СО РАН.

Данный метод использовался для изучения реакций образования КР аминов в облученных алкановых растворах, а также для изучения спин-зависимых реакций партнеров ИРП с третьей парамагнитной частицей. Обнаружено, что спин-зависимая реакция партнеров ИРП с нитроксильным радикалом TEMPON в облученных растворах тетраметилпиперидина и пара-терфенила- d_{14} приводит к уменьшению амплитуды биений во ВМЭ, что может быть объяснено наличием добавочных скоростей фазовой и спин-решеточной релаксации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-01046)

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЛАККАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Бовт Е.А., Баранова О.В., Виниченко М.В., Дорошкевич В.С.

Донецкий национальный университет, г. Донецк, bio-chem@mail.ru

Лакказы (*n*-дифенол: кислород оксидоредуктаза, КФ 1.10.3.2.) относятся к классу голубых полимедьсодержащих оксидоредуктаз, обладают широкой субстратной специфичностью, катализируют окисление широкого круга фенольных соединений с сопутствующим восстановлением молекулярного кислорода до воды без образования промежуточных высоко реакционно-способных токсичных интермедиатов кислорода. Каталитические свойства лакказ делает возможным их широкое использование в целлюлозно-бумажной, текстильной, пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, а также медицине.

Цель работы – изучение основных кинетических закономерностей таких как: константа Михаэлис-Ментен K_m , максимальной скорости V_{max} , константы эффективности фермента k_{cat} , определение оптимума значений температуры фермента, а также поиск новых субстратов окислительных процессов, катализируемых лакказой *Trametes versicolor*.

Объекты исследования: гидрохинон, метилгидрохинон, трет-бутилгидрохинон, 4-трет-бутилпирокатехин, пирогаллол, резорцин и флороглюцин. Контроль за скоростью процесса осуществляли с помощью спектрофотометрического метода. Все исследования проводили в цитратном буферном растворе (рН 4.6) при 308 К. Кинетические исследования выполняли при варьировании концентрации изучаемых веществ – потенциальных субстратов лакказного окисления в пределах от $6 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ М в пределах 295 – 323 К.

На основании проведенных исследований были рассчитаны основные кинетические параметры лакказного окисления исследуемых субстратов – K_m , V_{max} и k_{cat} . Установлено, что скорость окисления двухатомных фенолов выше, чем трехатомных. Также определен оптимум температуры действия лакказы *Trametes versicolor* в цитратном буферном растворе рН = 4,6, он составляет – 313 К.

КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ ГЕНТАМИЦИНА СУЛЬФАТА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Бородина А.Н., Хватов Д.И., Верная О.И., Шабатин В.П., Семенов А.М., Шабатина Т.И.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва

Широкое и не всегда оправданное использование антибиотиков в медицине за последние десятилетия привело к возникновению большого числа устойчивых штаммов болезнетворных микроорганизмов, представляющих серьезную угрозу для жизни и здоровья людей. В настоящее время эта проблема решается за счет получения новых, модифицирования имеющихся антибактериальных препаратов и за счет одновременного использования известных антибиотиков и наночастиц металлов.

В рамках настоящей работы осуществлен криохимический синтез композиций гентамицина сульфата с наночастицами серебра, предварительно полученными термическим разложением нанопорошка безводного карбоната серебра и восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия. Для подтверждения состава и определения антибактериальной активности полученной композиции и ее прекурсоров использовался комплекс физико-химических и биологических методов анализа, таких как рентгенофазовый анализ, ИК, УФ – спектроскопия, термоаналитические исследования, газовая хроматография, диско диффузионный метод определения устойчивости препаратов к штаммам бактерий.

Установлено, что полученная композиции представляет собой частицы гентамицина сульфата со средним размером 240 нм, включающие более мелкие (4-80 нм) наночастицы серебра. Показано, что композиции гентамицина сульфата с наночастицами серебра оказалась более активной к процессам подавления роста бактерий *E. Coli 52*, по сравнению с исходным гентамицина сульфатом и наночастицами серебра.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Вержичинская С. В.¹, Брыжин А. А.¹, Ю. В. Мин¹, И. Г. Тарханова²,

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, e-mail: seol93@rambler.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Катализаторы на основе иммобилизованных металлосодержащих ионных жидкостей находят все более широкое применение благодаря сочетанию уникальных свойств активных компонентов, а также развитой поверхности носителей. Гетерогенные катализаторы на основе ионных жидкостей применяют в целом ряде процессов, таких как гидроформилирование, гидрирование, гидродехлорирование, карбонилирование, реакция Хека, реакция Фриделя-Крафтса, реакция Хараша, одним из перспективных направлений является их применение для окислительного обессеривания нефтяного сырья.

В настоящей работе проведены сравнительные испытания активности катализаторов на основе хлорида меди, соединений молибдена и гетероциклических азотистых оснований на разных минеральных носителях в окислении серосодержащих соединений в углеводородной среде. Изучено влияние природы носителя, последовательности стадий синтеза на активность и стабильность каталитических композиций.

Исследование структуры катализаторов и продуктов реакции проведено с использованием методов хроматомасс-спектрометрии.

Co-СОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТЫ ZSM-5 В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ СО

Василевский Г.Ю., Середина В.О., Шилина М.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, vasilevskiy_g@mail.ru

Формирование на поверхности цеолита новых катионных центров в нетипичном электронном состоянии – путь, который представляет не только научный интерес, но и открывает возможности для создания новых эффективных каталитических систем.

В настоящей работе различными методами были синтезированы образцы цеолитов ZSM-5 ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 55$), модифицированные солями кобальта. Методом ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО установлено, что кобальт на поверхности цеолита может находиться в катионной форме Co^{2+} (2203 см^{-1}), оксидной CoO (2180 см^{-1}), оксидоподобной $[\text{Co}-\text{O}-\text{Co}]^{2+}$ (2194 см^{-1}) и в нетипичной степени окисления Co^+ ($2045, 2094, 2113, 2136 \text{ см}^{-1}$). Состояние кобальта в образцах зависит от метода синтеза и величины ионного обмена. Восстановление с помощью монооксида углерода образцов Co-ZSM-5, содержащих одинаковое количество переходного металла, но введенного разными методами, позволяет варьировать на поверхности цеолита соотношение катионов кобальта в различных степенях окисления. Наибольшее соотношение $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ достигается для образцов, синтезированных методом пропитки.

Показано, что под воздействием адсорбированного СО катионы кобальта Co^+ формируются на поверхности цеолита ZSM-5 уже при комнатных температурах. Зарегистрированы комплексы монооксида углерода с Co^{2+} и Co^+ разного стехиометрического состава. Показано, что сформированные на поверхности цеолита центры Co^+ стабильны в восстановительной и инертной атмосфере.

Установлено, что образцы цеолита ZSM-5, модифицированные солями кобальта, проявляют каталитическую активность в реакции окисления СО кислородом уже при температурах 100–250 °С.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ Fe-Cr КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Волкова А.В., Лапшин М.А., Румянцев Р.Н., Ильин А.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Россия, e-mail: rrn@isuct.ru

В производствах аммиака на стадии среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром используются железохромовые катализаторы зарубежных производителей. Это обусловлено тем, что в России отсутствуют производства данного вида контактов, обладающих высокой активностью и селективностью в этом процессе. Поэтому, несмотря на большое количество работ по этой тематике, исследования, посвященные разработкам этих контактов, не теряют своей актуальности.

Целью работы является выявление закономерности изменения свойств Fe-Cr катализаторов, приготовленных из оксидов железа различной структуры. Для приготовления катализаторов использовали два вида оксидов: гематит (α -Fe₂O₃) и маггемит (γ -Fe₂O₃). Синтез катализаторов состава 93% Fe₂O₃ и 7% Cr₂O₃ проводили в ролико-кольцевой вибрационной мельнице путем совместной механической активации оксидов железа и хрома в течении 60 минут. и дальнейшей термической обработке при 400°C. Исследования каталитической активности проводили на микрокаталитической установке проточного типа со стационарным слоем катализатора. Состав реакционного газа был аналогичен промышленному. В ходе исследований установлено, что катализатор, приготовленный из γ -Fe₂O₃ показывает лучшие результаты, по сравнению с аналогичным катализатором, приготовленным из α -Fe₂O₃. Так, например, при 350°C степень превращения СО составляет 82 и 71 % соответственно. Можно предположить, что это связано с более высокой удельной поверхностью данного оксида и, как следствие, более высокой реакционной способностью.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОАЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ

А. В. Воронцов, Ю. В. Новаковская

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

e-mail: vorontsov@phys.chem.msu.ru

Первичные углеродные наночастицы, полученные различными способами, включают алмазное ядро и внешнюю оболочку, состоящую преимущественно из атомов углерода в sp^2 -гибридизации. Свойства первичных частиц определяются, в первую очередь, строением поверхности и реакционной способностью ее структурных элементов: их конфигурацией, а также числом, свободной валентностью и эффективными зарядами составляющих их координационно-ненасыщенных атомов углерода. Все эти аспекты до сих пор не изучены.

С целью выявления закономерностей формирования элементов поверхности и влияния локальной кривизны поверхности частицы на этот процесс была проведена оптимизация структуры углеродных наночастиц, содержащих от 70 до 250 атомов углерода, причем в качестве исходных приближений были взяты фрагменты периодической решетки алмаза. На поверхности оптимальных структур встречается только один тип алмазоподобных фрагментов – небольшие (до 3 Å) четырехатомные пирамидальные шапки, стабилизируемые преимущественно пятичленными кольцами, часть атомов которых принадлежит алмазному ядру. По сравнению с правильной структурой алмаза эти шапки слегка искажены и скручены. Другие характерные фрагменты поверхности правильного алмаза — шестичленные кольца в конформации «кресло» — при большой локальной кривизне поверхности существенно искажены: на их месте формируются либо кольца меньшего размера (пятичленные), либо относительно протяженные складчатые кольца, окаймляющие неглубокие впадины, способные захватывать небольшие инородные частицы.

При меньшей локальной кривизне поверхности, когда увеличивается число мостиков $—C—C—$ и цепочек двухкоординированных атомов $—C—$, именно эти элементы начинают играть решающую роль в формировании основных мотивов поверхности. Формирование дополнительных связей между мостиковыми атомами приводит к появлению пяти- и шестичленных колец, которые либо стабилизируют уже имеющиеся на поверхности кольцевые или пирамидальные элементы, либо (путем сшивки между собой) объединяются в последовательности колец, которые при дальнейшем уплощении могут выступать зародышами поперечных сечений нанотрубок или лент графеноподобных слоев. При наименьшей локальной кривизне поверхности (из рассмотренных нами) конфигурация поверхностных шестичленных колец становится наиболее плоской

Все перечисленные структурные элементы могут оказаться граничными, обрамляя полости различной протяженности, обычно с выделяемыми сегментами меньшего размера. Последние способны за счет дисперсионных сил связывать как небольшие инородные частицы, так и частицы с относительно длинным неразветвленным скелетом, выступая в роли адсорбционных центров.

Остающиеся в структуре двухкоординированные атомы характеризуются относительно небольшой связанной валентностью, от 1.8 до 2.7, имея небольшие положительные заряды. Их ближайшие соседи обычно отрицательно заряжены, что создает определенную поляризацию соответствующих участков поверхности, делая возможными поляризационные взаимодействия с инородными частицами.

ПОЛУЧЕНИЕ ХИРАЛЬНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ НАНОСИСТЕМ СЕРЕБРО-ТИХОЛЕСТЕРИН И ОЦЕНКА ИХ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТИ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Громова Я. А., Анистратова Е. С., Шабатина Т. И.

Кафедра химической кинетики, Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, chemyaninka@mail.ru

Оптически активные соединения играют исключительно важную роль во многих биохимических процессах, их исследование принципиально в фармацевтике. В связи с этим не удивителен интерес исследователей к поиску новых подходов к получению хиральных матриц, с помощью которых можно добиться эффективного разделения оптических изомеров лекарственных соединений. Разделение синтетических рацемических смесей на оптически активные компоненты всегда представляло сложную задачу. Однако в последние десятилетия стали активно развиваться хроматографические методы разделения энантиомеров. Тонкослойная хроматография (ТСХ) является простым, экспрессным и дешевым методом решения подобных проблем.

Целью работы является получение хиральных матриц на основе гибридных наносистем, включающих наночастицы серебра (НЧС), стабилизированных оптически активным мезогенным лигандом тиохолестерином, а также оценка их энантиоселективности по отношению к следующим оптически активным соединениям: 2,2-диамино-1,1-бинафтол, 1,1-би-2-нафтол, трифторантранил-этанол (ТФА). НЧС были получены методом боргидридного восстановления из ионов серебра в присутствии тиохолестерина. Проведено три синтеза и получены системы с соотношением НЧС:L 1:5, 1:2, 1:0.5, соответственно. На основании электронных микрофотографий было заключено, что соотношение 1:5 удовлетворяет критериям нормального распределения НЧС по размерам. Средний размер НЧС составил (2.5 ± 0.4) нм. Пластины для ТСХ на основе силикагеля модифицировали путем распыления раствора НЧС в толуоле. Для приготовления подвижной фазы (ПФ) использовали смеси воды с различными полярными растворителями, отличающимися природой и элюирующей способностью. Пластины для ТСХ, модифицированные жидкокристаллическими матрицами, содержащими НЧС, стабилизированные тиохолестерином, проявляют энантиоселективность по отношению к 2,2-диамино-1,1-бинафтолу и ТФА (коэффициент селективности, $\alpha=1.56$) на ПФ состава ацетонитрил-ацетон-вода (20:40:40).

Таким образом, в работе показана возможность разделения оптически активных соединений с использованием в качестве хирального селектора жидкокристаллических матриц на основе НЧС, стабилизированных тиохолестерином.

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку работы (грант РФФИ №13-03-00792)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И СТИРОЛА С ПАЛЛАДИЕМ

Данилов Ф.О., Шамсиев Р.С.

Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, fillcolens@gmail.com

Стирол (СТ) – один из важнейших крупнотоннажных мономеров. При его производстве образуется незначительное количество фенилацетиленов (ФА). Актуальной задачей является очистка стирола от ацетиленовых примесей, ингибирующих процесс полимеризации. Ранее [1] было предположено, что в реакции гидрирования ФА активные центры палладиевых катализаторов связаны сразу с двумя молекулами ФА. В настоящей работе проведено квантово-химическое исследование адсорбции молекул ФА и СТ на частицах палладия, а также возможности координации нескольких молекул субстрата на активном центре катализатора.

Расчеты выполнены с использованием программы Priroda в рамках метода функционала плотности DFT-PBE/L11. В качестве модели активного центра катализатора рассматривался кластер Pd₂₁. Моделирование взаимодействия молекулы ФА или СТ с Pd₂₁ показало, что в наиболее энергетически выгодных комплексах π-электронное облако фенильного кольца контактирует с поверхностью палладия. Длина связи C≡C в комплексах Pd₂₁(ФА) коррелирует со значениями энергии Гиббса адсорбции ($\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298} = 24.3\text{--}53.6$ ккал/моль). Значения $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$ для комплексов Pd₂₁(СТ) находятся в пределах 29.9–34.0 ккал/моль, что заметно меньше значений энергий адсорбции для Pd₂₁(ФА) и свидетельствует о её селективном характере. Значения $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$ для комплексов Pd₂₁(ФА)₂ и Pd₂₁(СТ)₂ также не нарушают эту закономерность. Кроме того, две молекулы ФА способны более компактно располагаться на поверхности кластера, по сравнению с молекулами СТ.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (№ госрегистрации 114120870179, проект №564).

Список литературы

1. А.С. Беренблум, Х.А. Аль Вадхав, Е.А. Кацман//Нефтехимия. 2015. Т.55. № 2. С.125

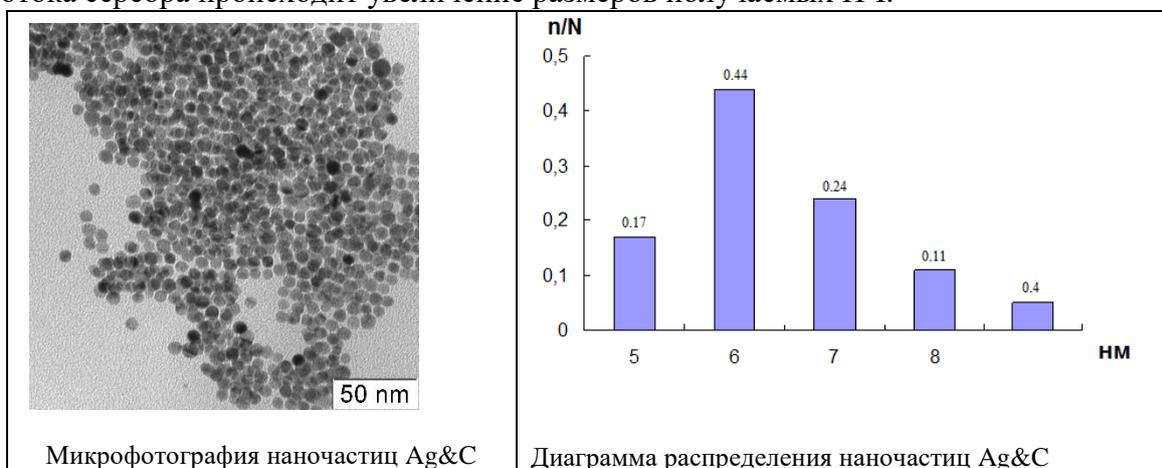
КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ Ag&C

Дементьев А.Ю., Петрова Е.П., Загорский В.В., Шабатина Т.И.

Кафедра химической кинетики, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, alexdamon@mail.ru

Известно, что наночастицы серебра обладают особыми каталитическими и физико-химическими свойствами, которые активно исследуются и используются в настоящее время. Наночастицы серебра, капсулированные в поли-*n*-ксилилене (РРХ), были получены методом низкотемпературной соконденсации в условиях высокого вакуума (10^{-5} мм.рт.ст.) Количество серебра в образце варьировали, меняя температуру испарения серебра. Удельные скорости конденсации потока паров серебра при разных температурах испарения металла измеряли методом кварцевого микровзвешивания. Установлено, что при изменении температуры испарения серебра от 950°C до 1100°C, скорости конденсации паров меняются на порядок.

Полученные образцы исследовали методами ПЭМ, электронной дифракции и оптической спектроскопии. Из полученных данных видно, что в образцах стабилизируются глобулярные частицы серебра, равномерно распределенные в матрице РРХ. Средний размер частиц составил $(3,8 \pm 0,3)$ нм для образца, полученного при 1050°C и $(4,6 \pm 0,3)$ нм, полученного при 1100°C. Установлено, что с увеличением скорости потока серебра происходит увеличение размеров получаемых НЧ.



При дальнейшем вакуумном пиролизе (650-700°C) образцов происходит формирование НЧ серебра, покрытых слоем аморфного углерода. Образцы изучены методом ПЭМ, электронной дифракции, КР спектроскопии, низкотемпературной адсорбции. Средний размер таких частиц составил (6.8 ± 1.0) нм, что немного больше в сравнении с исходными частицами, из которых и был получен образец, вследствие образования углеродной оболочки. Удельная площадь поверхности составила $68 \text{ м}^2/\text{г}$. В дальнейшем планируется исследование реакционной способности и каталитических свойств, полученных наносистем при взаимодействии с CCl_4 .

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку работы (грант РФФИ №13-03-00792).

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИИЗОПРЕНА В МАССЕ МОНОМЕРА

Елфимов П.В., Аветисян А.Р., Елфимов В.В., Попов С.В.

Федеральное государственное унитарное предприятие “Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева”, Санкт-Петербург, office@fgupniisk.ru

В настоящее время в числе самых массовых каучуков общего назначения - *цис*-1,4-полиизопрен. Технология его получения практически неизменна на протяжении последних 50-ти лет и ясна из следующей схемы:



Самые энергоёмкие и аппаратёмкие стадии – это те, которые следуют после полимеризации изопрена, т.е. это установки по ректификации растворителей – изопентана и толуола (ректификационные колонны), дегазаторы (аппараты объёмом 100 м³, заполненные водой с $t \sim 100$ °С), конденсаторы, градирни, электродвигатели, контрольно-измерительное оборудование (КИП), трубопроводы, насосы и т.д. и т.п.

В случае осуществления процесса полимеризации изопрена в массе (в отсутствие растворителя) из технологической схемы могли бы быть исключены все последующие стадии после узла введения стоппера и антиоксидантов: отмывка полимера, выделение полимера, сушка полимера – а это 80% металлоёмкости и 70% энергоёмкости процесса. Основные задачи, которые при этом требуют решения, сводятся к съёму тепла реакции полимеризации и преодолению сил высоковязкого трения при перемешивании полимеризационной массы.

Анализ мировых информационных источников показал, что в настоящее время процесс полимеризации в массе не реализован. Хотя, если подойти к теме с другой стороны, а именно: проводить процесс полимеризации изопрена в массе в малообъёмных ячейках, то это сразу снимет множество проблем.

Нами были проведены многочисленные натурные эксперименты, которые показали, что в данном виде процесс вполне осуществим. По всем показателям полученный полимер не уступал серийным заводским образцам, а по ряду показателей превосходил их.

Таким образом, показана фактическая возможность осуществления полимеризация изопрена в массе, что сулит прорыв в научном и технологическом планах. На способ полимеризации изопрена в массе получен патент РФ № 2563844 от 27.06.2014 г.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ: соглашение о субсидии № 14.585.21.0001, уникальный идентификатор RFMEF158514X0001.

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Иванцов М.И.¹, Дементьева О.С.¹, Куликова М.В.¹, Чернавский П.А.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, ivantsov@ips.ac.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Москва

В настоящее время широкое практическое распространение получают композиционные материалы, которые представляют собой системы, состоящие из двух или более компонентов (фаз). Данные композиты обладают как индивидуальными характеристиками и каждого из компонентов, так и комплексом свойств, формирующимся в результате взаимодействия составляющих систему фаз.

В работе изучен процесс формирования композиционных материалов, полученных пиролизом смесей солей кобальта и полимеров (ПДФА, ПАН, ПВХ). Магнитометрическим методом *in situ* показано, что образование металлической фазы кобальта происходит по различным механизмам. Предположено, что образование металлических частиц происходит в результате восстановления исходного соединения кобальта либо продукта деградации полимерной молекулы (H₂, CO и т.д.) либо, например, для ПДФА, водородом, выделяющимся в процессе радикальной полимеризации, протекающей в смеси полимера.

Обнаружено, что в ходе синтеза композиционного материала происходит образование магнитных наночастиц кобальта, капсулированных в образующейся углеродной матрице, предотвращающей низкотемпературное окисление частиц металла, что доказано методом термопрограммируемого окисления.

Таким образом, показана возможность регулирования основных параметров системы – размера частиц, покрытие матрицей (образование капсулы), фазового состава и ее характеристических свойств – магнитных, каталитических и др. путем изменения природы полимера и условий приготовления композиционного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № МК-7017.2015.3).

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ И ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО ДАННЫМ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ

*Исакова К.Е.¹, Грин Е.А.¹, Ковалева Е.Г.¹, Молочников Л.С.², Конев С.Ф.¹,
Байтмиров Д.Р.¹*

¹ Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, ms.isakova.93@mail.ru

² Уральский Государственный Лесотехнический Университет, Екатеринбург

Ксерогели диоксидов элементов IV группы (EO_2) Периодической системы находят широкое применение в качестве катализаторов, сорбентов, покрытий с различными свойствами. Допирование их ионами металлов или введение в состав композиционных материалов (КМ) сильно изменяют свойства чистых диоксидов и, тем самым, существенно расширяют возможности и области их использования, так как изменяют кислотно-основные свойства функциональных групп и электрохимические характеристики активных центров на поверхности частиц и материалов. Данная работа посвящена исследованию влияния модифицирования ксерогелей SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 порошковой целлюлозой и ионами Cu(II) на электроповерхностные характеристики полученных материалов, таких как заряд и потенциал их поверхности, с помощью ЭПР спектроскопии рН-чувствительных нитроксильных радикалов (НР).

ЭПР спектры НР вблизи поверхности чистого и модифицированных порошковой целлюлозой (ПЦ) и ионами Cu^{2+} ксерогелей SiO_2 и КМ ксерогель $\text{TiO}_2(\text{ZrO}_2)$ -ПЦ, представляют собой суперпозицию двух сигналов. Анизотропный сигнал дают молекулы НР, расположенные непосредственно у самой поверхности материалов. Изотропный сигнал принадлежит НР, более удаленным от их поверхности и не испытывающим ее влияния в виде торможения их (НР) вращательной подвижности. Показано, что чистые ксерогели диоксидов элементов заряжены отрицательно; (отрицательный электрический потенциал возрастает (по абсолютной величине) в ряду $\text{SiO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2$), ксерогели, модифицированные ионами Cu^{2+} , - положительно; а с ростом доли ПЦ в КМ наблюдается тенденция уменьшения отрицательной заряженности поверхности вплоть смены заряда поверхности на положительный в случае КМ на основе SiO_2 . В работе экспериментально установлена непосредственная взаимосвязь между заряженностью поверхности и сорбционными (по отношению к ионам Cu^{2+}) и каталитическими свойствами КМ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00898).

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА В ЛЕГКОМ НЕФТЯНОМ СЫРЬЕ

Вержичинская С.В.¹, Фролова Н.В.¹, Исхаков И.Н.¹, Тарханова И.Г.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, кафедра химической технологии углеродных материалов и природных энергоносителей, ldar_93@bk.ru

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва

В связи с ростом добычи сернистых нефтей все более актуальными становятся вопросы удаления соединений серы из смесей углеводородов, в частности сульфидов, поскольку сульфидная сера составляет 10-40% от общей серы, большинства сернистых и высокосернистых нефтей России и СНГ.

Ранее было показано, что комплекс ионной жидкости с имидазольными фрагментами и хлоридом меди, иммобилизованный на поверхности силикагеля и модифицированный HCl активен в бесщелочной окислительной демеркаптанации легких нефтепродуктов. В настоящей работе установлено, что в условиях процесса бесщелочной демеркаптанации ($T = 50 - 90^{\circ}\text{C}$, $p = 1\text{ атм}$) может протекать и окисление диэтилсульфида в светлых фракциях нефти. Предварительное удаление диалкилсульфидов из сырья для бесщелочной окислительной демеркаптанации не требуется, так как их окисление протекает независимо.

Кинетическое исследование, позволяющее в дальнейшем оптимизировать параметры проведения процесса, показало, что частные порядки реакции по диэтилсульфиду, катализатору и кислороду равны единице, а величина энергии активации составляет 39 кДж/моль, что согласуется с литературными данными для гетерогенно-каталитических реакций [1].

Список литературы

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. // М.: Наука. 1986 г. 304 с.

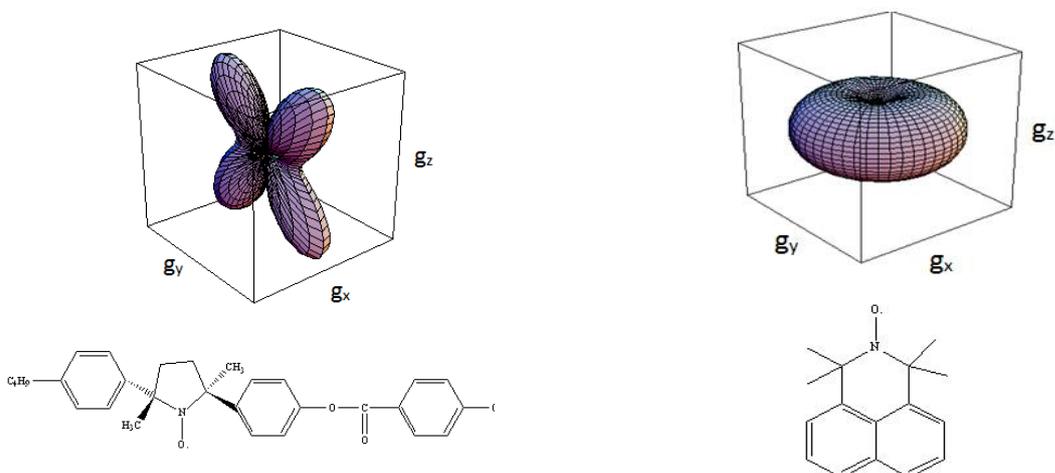
ОРИЕНТАЦИОННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ И ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ НИТРОКСИЛЬНЫХ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В СМЕКТИЧЕСКИХ SmA и SmB МЕЗОФАЗАХ

Калина А. А., Чумакова Н. А., Помогайло Д.А.

Московский Государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет г. Москва, e-mail: andrey-kalina2010@yandex.ru

Настоящая работа посвящена исследованию структуры и динамики смектических жидкокристаллических мезофаз методом спинового зонда. Путем численного анализа серий спектров ЭПР, зарегистрированных при различных положениях макроскопически упорядоченных переохлажденных образцов в магнитном поле, получены полные ориентационные функции распределения спиновых зондов различного строения в SmA и SmB мезофазах жидкого кристалла Н59 (N-децилоксибензилиден-р-толуидин). Установлены положения главных ориентационных осей зондов в среде жидкого кристалла. Путем анализа спектров ЭПР неупорядоченных образцов, зарегистрированных при температурах существования смектических мезофаз, установлены характеристики вращательной диффузии парамагнитных молекул. Показано, что вращательная подвижность примесных частиц в жидкокристаллических матрицах имеет сложный характер и может быть описана в рамках модели анизотропной броуновской диффузии только в предположении существования низкоамплитудных высокочастотных колебаний парамагнитных молекул вблизи положения равновесия (квазилибраций).

На рисунках представлены ориентационные функции распределения спиновых зондов различного строения в жидком кристалле Н59, в качестве осей координат выбраны главные оси g-тензора парамагнитных молекул.



АБТС КАК МЕДИАТОР ФЕРМЕНТАТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ

Кравченко Е.М., Одарюк И.Д.

Донецкий национальный университет, г. Донецк,
e-mail: elena_grazhina@mail.ru

В технологических процессах, в которых возникает необходимость окислять фенолы или их производные, часто используются лакказы. Повысить эффективность, а иногда и расширить возможности этих процессов можно, применяя данные ферменты совместно с их редокс-медиаторами. В работе проведен сравнительный анализ реакционной способности одно-, двух- и трехатомных фенолов в реакции их окисления лакказой из *Trametes Versicolor* с целью подбора субстратов и условий для выполнения кинетических исследований с лакказо-медиаторными системами.

На основании полученных данных по кинетике расходования субстратов и накопления продуктов в реакции лакказного окисления фенолов, последние можно расположить по мере уменьшения их реакционной способности в следующий ряд: пирокатехин > гидрохинон >> флороглюцин > галловая кислота. То есть в данном ряду трехатомные фенолы окисляются медленнее, чем двухатомные, которые считаются классическими субстратами лакказ. Как выяснилось, наименее реакционноспособными являются одноатомные фенолы. Так, соотношение скоростей ферментативного окисления пирокатехина и ионола составляет 55, а *n*-оксибензойная кислота еще менее активна, чем последний. Значение k_{cat} реакции лакказного окисления 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиазолин-6-сульфонат) – АБТС более чем на порядок выше двухатомных фенолов.

Эффективность действия АБТС как медиатора проверяли в реакции лакказного окисления ионола. Даже незначительные концентрации АБТС ($\sim 10^{-7}$ М) в несколько раз ускоряют реакцию окисления последнего. При этом пока в системе присутствует ионол, соотношение стационарных концентраций АБТС и его катион-радикала остается постоянным. Полученные данные по кинетике лакказо-медиаторного окисления ионола и значительное усиление хемилюминесцентного свечения при окислении пирогаллола лакказой в присутствии АБТС говорят об эффективности медиаторного действия последнего.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВ НА КОМПЛЕКСАХ КОБАЛЬТА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАМИ

Кузьмин И.А., Вашурин А.С., Голубчиков О.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, wonderful_37@list.ru

В легких фракциях нефти и попутном газе, содержание меркаптанов может составлять от 40 до 70% от всех серосодержащих соединений, что снижает их качество и повышает его токсичность. Использование тетрасульфокислот фталоцианина кобальта (II), позволяет мягко и селективно окислять меркаптаны и.

В настоящей работе изучена кинетика окисления 2-меркаптоэтанола в присутствии фталоцианиновых катализаторов. В качестве окислителя использовали молекулярный и атомарный кислород, получаемый при разложении перекиси водорода в реакционной смеси.

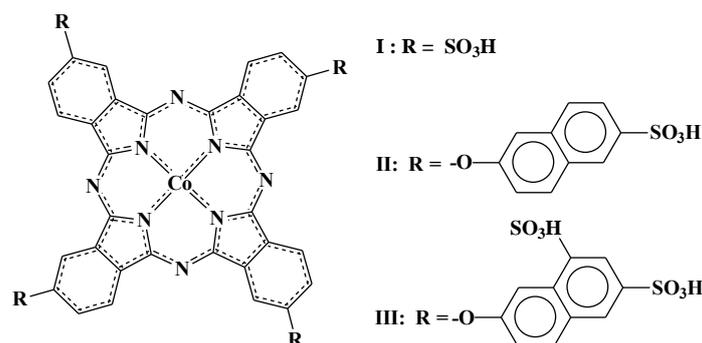


Рис. 1. Структура фталоцианиновых катализаторов.

Полученные кинетические результаты позволяют сделать предположение, что увеличение размера периферических заместителей и числа ионогенных групп приводит к повышению каталитической активности макроцикла. Это вероятно обусловлено снижением влияния электронных эффектов заместителя по отношению к макроциклическому кольцу.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки РФ (2293) и частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-2776.2015.3).

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ Co-Ru-Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Кунгурова О.А.^{1,2,3}, Штерцер Н.В.^{1,2}, Черепанова С.В.^{1,2}, Хасин А.А.^{1,2}

¹ Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа, Новосибирский национальный исследовательский университет, г. Новосибирск, olya-sky@inbox.ru

² Институт катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск

³ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск

В данной работе было изучено влияние содержания рутения на кинетику восстановления кобальт-алюминиевых катализаторов и на каталитические параметры в реакции синтеза Фишера-Тропша.

Кинетику восстановления изучали в неизотермических условиях методом термогравиметрии в среде 50%Н₂/50%Аг при трех скоростях нагрева 3, 6 и 12 °С/мин.

На основе безмодельного подхода к изучению кинетики восстановления были получены зависимости энергии активации от степени превращения по методу Фридмана. Из зависимостей следует, что процесс восстановления непромотированного кобальт-содержащего катализатора протекает через две последовательные стадии образования фазы СоО из Со_{3-х}Аl_хО₄ в интервале Е_а=60-140 кДж/моль, Со⁰ из СоО, который начинается с Е_а около 110 кДж/моль и завершается при контроле процессами внутридиффузионных торможений продуктов/реагентов с Е_а выше 170 кДж/моль. При введении рутения в состав Со-Аl до 1 мас. % значительно (на 300 °С) смещаются температурные интервалы восстановительных стадий в сторону меньших температур и уменьшаются значения Е_а вдоль реакции на 25 % и более.

Промотированные катализаторы также показали высокую каталитическую активность и селективность по С₅₊ продуктам в синтезе Фишера-Тропша, близкие к показателям непромотированного катализатора.

Работа выполнена в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа (НГУ, Институт Катализа им. Г.К. Борескова) и при поддержке проекта Гос. задания № V.45.3.6.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПЕРВИЧНОГО АКТА ОЗОНОЛИЗА СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ 1,3- БУТАДИЕНА, АКРОЛЕИНА И ИЗОПРЕНА

Майоров А.В., Крисюк Б.Э.

National institute of standards and technology, Gaithersburg,
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, hruk78@gmail.com

Методом B2PLYP/AUG-CC-PVDZ показано, что реакция озона с изопреном идет по обоим механизмам: согласованного 1,3-циклоприсоединения (Криге) и полярного присоединения (Демура). При конкуренция с учетом всех конфигураций ПС на обеих двойных связях изопрена, но без учета ангармонизма частот колебаний, составляет 45% к 55% соответственно. Степень конкуренции обоих механизмов разная для первой и второй двойных связей. Для >=< с заместителями -Н, -Н, -С-, -СН₃: $k_d / k_{cr} = 2$; для >=< с заместителями -Н, -Н, -Н, -С-: $k_d / k_{cr} = 0.1$. При этом для бутадиена соотношение каналов без учета вырожденности и различных конфигураций, где имеет место только >=< с заместителями -Н, -Н, -Н, -С-: $k_d / k_{cr} = 0.125$. То есть относительная реакционная способность этой двойной связи при переходе от бутадиена к изопрену осталась неизменной, при этом в абсолютном отношении она снизилась в два раза. Что касается влияния дополнительной -СН₃, то её присутствие снизило реакционную способность механизма Криге в 4-5 раз, а Демура повысило в 3-4 раза.

Кроме этого показано, что в случае изопрена предпочтительной для атаки по механизму Криге является двойная связь с меньшим количеством нейтральных заместителей и большим электроположительных, то есть один -С и 3 -Н, а для механизма Демура предпочитаемая та связь, где больше электронейтральных заместителей, -С, -СН₃, -Н, -Н. Данный результат является уникальным, так как даёт возможность понять фундаментальную разницу между двумя механизмами озонирования, а так же оценить возможное влияние заместителей на константу скорости реакции сопряженных систем.

Показано, что бутадиен и изопрен реагируют с озоном в десятки раз быстрее, чем акролеин. То есть не только сопряжение, но и величина электронной плотности драматически влияет на скорость реакции. Так для акролеина константа скорости 313 л/моль*с, где более 99.99% идет по механизму Криге. Эксперимент – 181 л/моль*с.

Так же рассчитана суммарная константа скорости реакции для изопрена, 1870 л/моль*с, где соотв. Криге и Демура - 889 л/моль*с и 986 л/моль*с, и E_a – 18 кДж/моль и 26 кДж/моль для Криге и Демура. Эти примерно в 4 раза меньше экспериментальной величины 9060 л/моль*с. Однако расчетная константа скорости получена без учета ангармонизма, учет которого, как показывают наши оценки в случае группы -СН₃, увеличивает константу скорости в 2-4 раза. Для 1,3-трансбутадиена суммарная константа скорости реакции – 3280 л/моль*с, что очень близко к экспериментальной 3758 л/моль*с.

Данные B2PLYP подтверждены для бутадиена и акролеина методами: CCSD и MRMP2 поправками поверх CASSCF. Рассчитывали в G09, GamesUS, FireFly, Moltran.

КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ β - МОДИФИКАЦИИ ДИОКСИДИНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ

Марков М.А., Хватов Д.И., Верная О.И., Шабатин В.П., Семенов А.М., Шабатина Т.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва

Возникновение резистентности у различных патогенных микроорганизмов к антибиотикам является серьезной проблемой, чреватой такими неприятными последствиями как увеличение сроков госпитализации, большие затраты на лечение, растущий уровень заболеваемости и смертности. Одним из современных путей решения данной проблемы является одновременное использование антибактериальных препаратов с наночастицами металлов, к которым у большинства бактерий не вырабатывается резистентности. С помощью разработанных нами новых методов криохимической размерной и структурной модификации лекарственных веществ синтезированы стабильные гибридные наноформы β - модификации 2,3-бис-(гидроксиметил)хиноксалин-N,N'-диоксида (диоксидина) с наночастицами меди, предварительно полученными боргидридным методом синтеза и терморазложением безводного формиата меди.

Данные рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что полученные нами гибридные наноформы содержат кристаллическую β - модификацию диоксидина. В УФ-спектрах поглощения их водного раствора присутствует двойное поглощение в области 380 нм, характерное для диоксидина и интенсивное плазмонное поглощение при $\lambda=580$ нм, характерное для наночастиц меди. Методами просвечивающей электронной микроскопии и низкотемпературной десорбции аргона установлено, что полученные нами субстанция представляет собой наночастицы β - модификации диоксидина со средним размером 240 нм внутри которых заключены наночастицы меди размер которых меняется от 8 до 80 нм.

Устойчивость *E. coli* 52, *P. aeruginosa* 47 к разным препаратам определяли диско-диффузионным методом. Полученные нами гибридные наноформы β - модификации диоксидина с наночастицами меди более активны к процессам подавления роста микроорганизмов по сравнению с диоксидином и наночастицам меди.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Милютина А.Д., Колесников В.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, alenchik-1991@mail.ru

Одной из главных экологических проблем в мире является утилизация больших объемов сточных вод, содержащих тяжелые металлы. Среди различных технологий удаления тяжелых металлов из водного раствора метод адсорбции считается простой, экономной и эффективной операцией, поскольку не дает вредные побочные продукты.

Цель данного исследования заключается в изучении и сравнении адсорбционной способности углеродных наноматериалов (УНМ) – углеродных нанотрубок (УНТ) и наночешуек (УНЧ) для удаления ионов меди(II), железа(II) и железа(III) из их водных растворов.

Исследуется серия сорбционных опытов путем добавления УНМ в раствор электролита, содержащего ионы тяжелых металлов. Процесс проводится при постоянном перемешивании и постоянном фиксированном значении pH. По истечению времени эксперимента суспензия электролита с УНМ, фильтруется. Из фильтрата берется проба для определения остаточной концентрации ионов тяжелых металлов и исследуется атомно-абсорбционной спектрометрией.

Оптимальное извлечение ионов Cu^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} из водного раствора было достигнуто в течение 30 мин при pH 4,0. Оптимальное количество адсорбента для достижения максимальной сорбционной емкости УНТ составило 0,2 г/40 мл, а УНЧ – 0,1 г/40 мл.

Эффективность сорбции ионов меди зависит от начальной концентрации ионов металла в растворе: чем больше концентрация, тем меньше степень извлечения, но выше сорбция ионов. Установлено, что оптимальные значения сорбции ионов меди достигаются при условиях: pH 5,0, начальная концентрация ионов меди(II) 200 мг/л при комнатной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.574.21.0110 от 20 октября 2014 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57414X0110

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СХЕМ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРЯМЫХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Калиткин Н.Н.¹, Новиков Д.В.², Князев А.С.²

¹ Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, г. Москва, kalitkin@imamod.ru

² Томский государственный университет, г. Томск, novikov.tsu@gmail.com

Системы ОДУ, описывающие химическую кинетику имеют ряд характерных особенностей (часто оказываются жесткими, характеризуются большим различием в величинах концентраций компонентов, которое может достигать многих порядков), делающих непригодным применение большинства классических методов решения ОДУ [1].

В литературе описано применение множества методов для решения жестких систем ОДУ: многошаговых методов Гира, явных и неявных схем Рунге-Кутты, схем Розенброка, Розенброка-Ваннера, Мишельсена и др.). Однако, разные схемы могут существенно различаться по эффективности и надежности (robust), т.е. гарантированности получения правильного решения. Оценка надежности схем теоретическими методами затруднительна, поэтому для обоснования выбора оптимальных схем, помимо сравнения теоретических свойств, необходимо обязательное численное тестирование схем на представительном наборе тестов.

Поведено численное тестирование наиболее перспективных схем на представительном наборе тестовых задач из химической кинетики с гарантированной точностью вычислений (с апостериорной оценкой погрешности на сгущающихся сетках) [2].

Отобраны наиболее надежные и эффективные схемы, обеспечивающие получение правильного решения для широкого спектра прямых задач химической кинетики, которые могут быть рекомендованы для включения в пакеты прикладных программ.

Список литературы:

1. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. – М.: Наука, 1984
2. Калиткин Н.Н., Альшин А.Б., Альшина Е.А., Рогов Б.В. Вычисления на квазиравномерных сетках. – М.: Физматлит, 2005

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО И НУКЛЕОФИЛЬНОГО КИСЛОРОДНЫХ ЦЕНТРОВ В КЛАСТЕРАХ ОКСИДА СЕРЕБРА МЕТОДОМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Окишева О.С.^{1,2}, Зильберберг И.Л.²

¹Новосибирский государственный исследовательский университет, физический факультет, Новосибирск

²ИК СО РАН им. Г.К.Борескова, Новосибирск, olga775822@yandex.ru

Реакция эпоксицирования этилена на серебряном катализаторе является одной из важнейших реакций гетерогенного катализа. Механизм данной реакции до сих пор остается предметом дебатов. Из экспериментальных данных известно, что поверхность серебряного катализатора окисляется при рабочих условиях и согласно общепринятой концепции, активным центром, ответственным за протекание реакции эпоксицирования этилена, является атомарная электрофильная форма адсорбированного кислорода O^{\cdot} .

В настоящей работе для изучения механизма реакции в рамках теории DFT был выбран кластер, содержащий 18 атомов серебра и 5 атомов кислорода. Данный кластер выделен из структуры оксида серебра Ag_2O и описывает его поверхность (100). Были смоделированы две различные кислородные формы. В случае, когда адсорбированный атом кислорода соединен мостиковой связью Ag-O-Ag с атомами серебра, которые не связаны с подповерхностным атомом кислорода, реализуется форма с закрытой оболочкой O^{2-} . В случае, когда адсорбированный атом кислорода взаимодействует с атомами серебра, которые уже связаны с подповерхностным кислородом, реализуется анион-радикальная кислородная форма. В работе были рассчитаны энергетические и геометрические параметры для двух разных оксоцентров. Расчет позволил отнести смоделированные нами кислородные формы к нуклеофильному и электрофильному оксоцентрам соответственно. Также была показана возможность стабилизации разных кислородных форм на поверхности выбранного кластера и рассчитан энергетический профиль реакции для этих оксоцентров. Расчеты показывают, что оба центра могут участвовать в формировании этиленоксида через «прямой» механизм реакции с газовой фазой этилена (без образования оксометаллоцикла), однако в случае анион-радикального кислорода значительно меньше энергии требуется для десорбции молекулы этиленоксида с поверхности.

КИНЕТИКА ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИЭТИЛЕНА

Подзорова М.В.¹, Тертыйшина Ю.В.², Монахова Т.В.²

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова», г. Москва, mariapdz@mail.ru

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН», г. Москва

Как известно, термоокисление смесевых композиций полимеров – это сложный процесс, который зависит от температуры, природы полимеров, типа взаимодействий между ними. В данной работе исследуется кинетика термоокисления полимерных смесей полилактид (L-ПЛА) – полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и окисленный ПЭ, как модель вторсырья, в соотношении 10, 20, 30 и 40 мас.% (в смеси 30ПЛА – 70ПЭНП).

ПЭ – широко известный синтетический полимер. ПЛА – биodeградируемый полимер, получаемый из возобновляемого сырья: отходов сельскохозяйственного производства. В настоящее время L-ПЛА активно исследуется учеными во многих странах мира и представляется перспективным полимером медицинского назначения и упаковочным материалом для пищевой промышленности.

Для изучения процесса термоокисления были выбраны 3 температуры: 100, 110 и 130 °С, т.е. температуры до и выше T плавления ПЭ, которая составляет 104-106 °С. T плавления ПЛА значительно выше: 164 – 166 °С. Обнаружено, что смесевые композиции окисляются быстрее, чем 100% ПЛА, но медленнее, чем ПЭ. Из анализа кинетических кривых следует, что с увеличением температуры и содержания окисленной фракции полиэтилена процесс окисления ускоряется. Однако при 110 °С нет прямой зависимости между содержанием окисленной фракции ПЭ и скоростью окисления. Данный вопрос требует дальнейших исследований, возможно, с применением различных методов изучения структуры полимеров.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ И НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТАХ

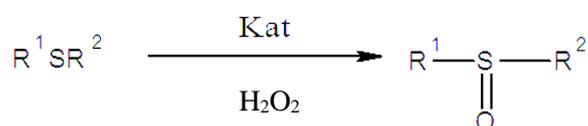
Поликарпова П.Д., Есева Е.А., Акопян А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва, polikarpova-polina@rambler.ru

В целях сокращения вредных выбросов и улучшения экологической обстановки в мире постоянно ужесточаются требования к моторным топливам, в том числе и по содержанию серы. Учитывая высокую долю сернистых и высокосернистых нефтей в общем объеме добычи в России, актуальной является задача снижения содержания серы в нефтяных дистиллятах. Для уменьшения содержания серы может быть использован процесс окислительного обессеривания, который не требует серьезных капиталовложений и прост в эксплуатации.

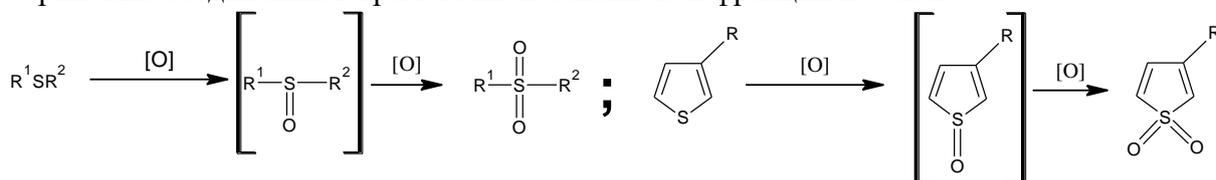
Целью настоящей работы является создание оптимальных каталитических систем для окисления модельных смесей сульфидов и нефтяных дистиллятов на основе пероксида водорода и соединений переходных металлов, а также изучение кинетики данных процессов.

В качестве модельных сульфидов были выбраны метилфенилсульфид и *n*-бутилсульфид, которые присутствуют в нефтях и продуктах ее переработки. Окисление проводили пероксидом водорода в присутствии соли переходного металла в условиях, позволяющих селективно окислять сульфиды до сульфоксидов:



В результате работы был определен порядок реакции по сульфиду и найдены константы скоростей реакций, равные 0,024 мин⁻¹ и 0,022 мин⁻¹ для метилфенилсульфида и *n*-бутилсульфида, соответственно.

Аналогичные каталитические системы были использованы для окисления сернистых соединений в прямогонной бензиновой фракции по схеме:



При исследовании кинетики окисления модельных смесей органических сульфидов, а также прямогонной бензиновой фракции было выяснено, что основное количество сернистых соединений окисляется в течении двух часов реакции, т.е. для технологии окислительного обессеривания процесс следует проводить не менее двух часов.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА (II), МАРГАНЦА (II) И КОБАЛЬТА (II)

С. Н. Родякина^{1,2}, А. С. Алиханян¹, Н. Г. Ярышев², Н. Н. Камкин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской Академии наук.

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования. Московский Государственный Педагогический Университет, г. Москва, Chemistry333@mail.ru

В настоящее время, одним из наиболее изучаемых летучих комплексных соединений металлов являются карбоксилаты, в частности, их пивалаты и оксопивалаты. Способность переходить в газовую фазу при относительно низких температурах позволяет активно использовать указанные соединения в качестве прекурсоров в методе химического парофазного осаждения - CVD (англ. Chemical Vapor Deposition). Этот метод предусматривает осаждение летучих комплексных соединений металлов, как при повышенном, так и при нормальном ($P=1 \cdot 10^5$ Па) давлении. Оптимальные условия синтеза не могут быть подобраны без знания термодинамических характеристик данных соединений. В результате работы были получены оксопивалаты марганца(II) и кобальта(II), а так же пивалатсвинца (II). Исследования проводились методом термогравиметрии (ТГА) в токе азота при атмосферном давлении, а так же методом масс-спектрометрии. Согласно масс-спектру в газовой фазе над комплексом пивалата свинца (II) находится молекула $Pb(Piv)_2$, в то время, как по ТГА можно сделать вывод, что в результате реакции получения образовалось соединение состава $Pb(Piv)_2 \cdot 1,7H_2O \cdot nPiv$, которое разлагается с образованием PbO . Согласно масс-спектру в газовой фазе над комплексом марганца находится молекула Mn_4OPiv_6 . В результате термического разложения доказано, что оксопивалат марганца (II) состава $Mn_4OPiv_6 \cdot 3H_2O$ разлагается с образованием MnO , который в последствии окисляется до Mn_2O_3 . По результатам масс-спектра в газовой фазе над комплексом кобальта находится молекула Co_4OPiv_6 . Согласно ТГА разложение происходит с образованием CoO , а в результате синтеза образуются две формы Co_4OPiv_6 (60%) и $Co_4OPiv_6 \cdot 3H_2O$ (20%). Посчитаны энтальпии сублимации для всех указанных карбоксилатов металлов. Таким образом, возможно активное использование полученных и исследованных в данной работе соединений как прекурсоров для осаждения из газовой фазы.

КИНЕТИКА ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Росляков И.В., Куратова Н.С., Колесник И.В., Напольский К.С.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Москва, ilya.roslyakov@gmail.com

Пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) получены анодированием металла в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжениях от 40 до 120 В. Переходные процессы на стадии термической обработки данного материала исследованы методами термогравиметрического и рентгенофазового анализа, а также ИК-спектроскопии. Установлено, что исходные образцы АОА рентгеноаморфны и содержат в составе примесные оксалат-анионы. Отжиг материала при температуре ~ 800 °С приводит к его кристаллизации в смесь низкотемпературных фаз Al_2O_3 и полному удалению из структуры сорбированных примесей. При этом кристаллизация является первичным процессом, а образующийся на первой стадии $\eta-Al_2O_3$ с высокоразвитой морфологией приводит к увеличению удельной площади поверхности материала до ~ 80 м²/г и инициирует удаление сорбированных примесей. При этом исходная пористая структура остается стабильной вплоть до температуры ~ 1000 °С.

Кинетика переходных процессов изучена путем проведения термогравиметрических измерений при различных скоростях нагрева 2, 5, 20 и 50 К/мин. В результате анализа полученных данных процесс удаления примесей из структуры АОА был описан в рамках кинетической модели двумерной диффузии. Значение энергии активации процесса составляет величину ~ 400 кДж/моль и увеличивается с ростом толщины стенок каналов для серии пористых пленок, полученных при различных напряжениях анодирования. Наблюдаемая закономерность вызвана увеличением диффузионного пути для продуктов разложения примесных анионов в процессе их удаления из структуры при термической обработке.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-09012) и проекта РНФ № 14-13-00809. И.В. Росляков благодарит за поддержку Совет по грантам Президента РФ (СП-758.2015.1).

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT ВЛИЯНИЯ НОСИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ РАСПАДА ПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЯ

Соколов И.Е., Шамсиев Р.С.

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), г. Москва,
sokolov_iliya@yahoo.com

На протяжении длительного времени остаются актуальными реакции получения органических веществ, протекающие с расщеплением связи углерод-углерод в насыщенных молекулах. Одной из таких реакций является каталитическая деоксигенация карбоновых кислот. Ранее нами было показано, что ключевой стадией процесса является разрыв связи углерод-углерод с образованием COOH-частицы, координированной на металле.

В настоящей работе методом DFT-PBE/L11 изучено влияние природы носителя катализатора на активационный барьер разрыва C–C связи в молекуле пропановой кислоты. В качестве активных центров рассмотрены малые кластеры Pd_n (n = 9, 12 и 13) с различной симметрией, нанесенные на различные подложки. Модели подложек представляли собой электронейтральные структуры: Al₁₅O₃₆H₂₉ (γ-Al₂O₃), C₂₄H₁₂ (углеродный носитель) и Si₂₄O₄₈H₁₆ (SiO₂).

Анализ полученных данных позволил выявить следующие закономерности: наличие подложки в модели активного центра во всех случаях приводит к увеличению активационного барьера; в ряду γ-Al₂O₃ > SiO₂ > C_n высота активационного барьера исследуемой стадии уменьшается.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (№ госрегистрации 114120870179, проект №564).

ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА НАНОКАНАЛОВ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ИХ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРОНИЦАЕМЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Степанова Д.П.¹, Ковалева Е.Г.¹, Молочников Л.С.², Пестов А.В.³

¹ Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, darya.st.91@mail.ru,

² Уральский Государственный Лесотехнический Университет, Екатеринбург,

³ Институт органического синтеза, УрО РАН, Екатеринбург

Высокоорганизованные (но недорогие!) проницаемые наноканальные мембраны на основе анодного оксида алюминия (ААО) в ряду прочих важных применений также могут использоваться в качестве подходящих носителей для каталитически-активных органических и биоорганических групп и ферментов. В этом случае локальная кислотность среды в каналах мембран (pH^{loc}) и электрический потенциал их поверхности (SEP) будут являться важными параметрами оптимизации гибридных систем в различных процессах. В данной работе мы использовали pH-чувствительные нитроксильные радикалы (НР) для исследования кислотно-основных свойств ААО чистых мембран и модифицированных алкоксидами Al и Si и фосфолипидами, с диаметром каналов от 18 до 228 нм и оценки заряженности поверхности внутри них.

Установлено, что ААО мембраны с различным диаметром каналов и отличающиеся фазовым состоянием оксида Al_2O_3 , проявляют различные кислотно-основные свойства и отличаются знаком заряда поверхности наноканалов. Оксидные материалы, находящиеся в γ -фазе (ААО1), имеют положительный заряд поверхности, а поверхность каналов ААО мембран с достаточной долей аморфной фазы (ААО2) заряжена отрицательно. На этот факт указывает сдвиг кривых ЭПР титрования НР в этих оксидах влево и вправо от градуировочной кривой в водном растворе, соответственно. Найдено, что с увеличением диаметра каналов ААО2 мембран с 30 до 70 нм кривые титрования сдвигаются вправо, приближаясь к кривой титрования раствора НР, что указывает на уменьшение положительного заряда поверхности. Такая же тенденция наблюдается при осаждении глицеролата кремния. Осаждение отрицательно-заряженных фосфолипидов на поверхности ААО2 приводит к изменению заряда поверхности наноканала с положительного на отрицательный. Из данных ЭПР титрования и элементного анализа следует, что природа и полярность функциональных групп алкоксидов Al (глицеролатов и втор-бутилатов) не влияют на заряженность их поверхности и кислотно-основные свойства, так как кривые титрования НР в соответствующих модифицированных мембранах почти накладываются друг на друга.

Обнаружено, что pH^{loc} внутри каналов исследуемых образцов отличаются от pH внешних растворов (pH^{ext}) на 0.4 – 1.3 единицы. В ААО1 с диаметром каналов 58 нм и выше $pH^{loc} = pH^{ext}$, в то время как его наблюдается его снижение с уменьшением диаметра каналов до 29 и 18 нм. Проведенные исследования являются необходимой базой для проведения различных каталитических реакций и для рационального дизайна каталитических гибридных самоорганизованных систем на основе ААО мембран.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00898).

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОВЕДЕНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАУЧУКА

Сухарева К.В.¹, Андриасян Ю.О.², Михайлов И.А.¹, Попов А.А.^{1,2}

1 - Российский Экономический Университет им. Г.В. Плеханова, Москва

2 - Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН), Москва

e-mail: aspirantras@mail.ru

При набухании высокомолекулярных соединений в различного рода растворителях происходят механохимические процессы, такие как механоактивация и механодеструкция. Характер поглощения полимером растворителя обусловлен различными неоднородностями в структуре самого полимера. При скорости поглощения растворителя, превышающего время, необходимое для распутывания петель и зацеплений между макромолекулами, происходит возникновение градиентов поглощения данного растворителя. Возникновение градиентов, вызванных неоднородностью поглощения растворителя, приводит к образованию «давления набухания», действие которого вызывает механоактивацию и механодеструкцию полимерных цепей.

Согласно данным по гель-проникающей хроматографии деструкция идет интенсивнее при снижении температуры модификации каучука с +25 °С до +8 °С, что отражается на данных среднemasсовой молекулярной массы (M_w). M_w до набухания = 1067333, M_w после набухания = 1009725. Мы видим, что происходит снижение молекулярной массы у образца после набухания по сравнению с образцом до набухания при нормальной температуре, что еще раз подтверждает ранее высказанное предположение, что при набухании протекают такие механохимические процессы, как механоактивация и механодеструкция. Так же мы видим, что интенсификация деструкционных процессов объясняется тем, что со снижением температуры снижается подвижность сегментов макромолекул, что в свою очередь приводит к возникновению дополнительных центров напряжения. M_w после набухания при +25°C = 1009725, M_w после набухания при +8 °С = 408700.

КОЛЕБАТЕЛЬНО-РЕШЁТОЧНАЯ МОДЕЛЬ ВОДЫ

Титов С.В., Островский Г.М., Серов С.А.

АО «НИФХИ им. Л. Я. Карпова», Москва, titov@nifhi.ru

В рамках квазихимического приближения модели решёточного газа в диполь-ленnard-джонсовской системе, которая моделирует равновесную парожидкостную двухфазную водную систему, с помощью комплекса вычислительных программ изучены основные термодинамические свойства такой системы – внутренняя и свободная энергия, теплоёмкость и энтропия.

Конденсированная фаза представлена в виде ансамбля кластеров, состоящих из неполяризуемых диполей с экспериментальным дипольным моментом воды, которые взаимодействуют друг с другом также и посредством Леннард-Джонсовского потенциала, отвечающего атому кислорода. Диполи расположены в решётке алмаза с варьируемым параметром и известной долей вакансий и совершают колебательное движение как относительно своего местоположения, так и меняя свою ориентацию.

Найденные значения пяти частот колебаний диполя использованы в колебательной поправке в свободной энергии, решёточная часть которой является потенциальной энергией и энтропией решётки в узлах которой располагаются диполи восьми дискретных ориентаций (в направлении на или от ближайшего узла), а сами эти функции зависят от вероятностных корреляторов взаимного пространственного расположения диполей.

Рассчитана диаграмма расслаивания двухфазной системы вплоть до критической точки. С помощью оценки зависимости частот от параметра ячейки проведено моделирование теплового расширения конденсированной фазы при фиксированной доле вакансий.

Данный подход позволяет проводить наглядное качественное рассмотрение большого количества аллотропных модификаций льда.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 14-03-00886а).

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНОГО КЛАСТЕРА РУТЕНИЯ ИЗ РАСТВОРА LiCl В 2.5 М HCl. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛАСТЕРА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ

Ткаченко В.Ю.¹, Джабиева З.М.²

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, ФФФХИ, Москва

²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Моск обл., e-mail: timur@cat.icp.ac.ru

В работе сообщается о синтезе *бис*-(пентахлороксорутената) и его взаимодействие с LiCl в 2.5 М HCl. Реакция связывания Ru(IV) из концентрированного раствора LiCl приводит к образованию нового кластерного соединения $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), структура которого установлена методом РСА. Соединение **1** кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр. гр. $1-42m$, $a = 7.08 \text{ \AA}$, $c = 17.00 \text{ \AA}$, $V = 852.18 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0426$ для 5914 независимых отражений [$I > 2\sigma(I)$]. Структурная организация **1** на супрамолекулярном уровне включает формирование слоёв, образованных окаэдрами $[\text{RuOCl}_5]^{3-}$ и $[\text{LiCl}_6]^{5-}$.

Кластер **1** охарактеризован ИК- и электронной спектроскопией. Как показывает ИК-спектр, интенсивная полоса с $\nu_{\text{as}} = 1063 \text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний Ru - O - Ru свидетельствует о биядерности **1**. Биядерная структура **1** сохраняется в кислых растворах, именно её наличием и объясняется устойчивость кластера в растворе. Объемная каркасная структура **1** обладает высокой термической стабильностью. Кластер распадается лишь при 500°C, о чем свидетельствует ТГА.

Как показали спектрофотометрические и кинетические исследования реакции окисления воды сильными окислителями, кластер **1** является активным и стабильным катализатором (TOF = 0.012 ммоль/мин, число оборотов за 3 ч реакции TON = 260).

Кинетические кривые образования кислорода при окислении воды показывают, что литиевый противокатион, в отличие от других катионов (K, Rb, Cs), оказывает стабилизирующее действие на катализатор, а также существенно увеличивает активность катализатора.

Работа поддержана грантом Отделения химии и наук о материалах РАН

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТОНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

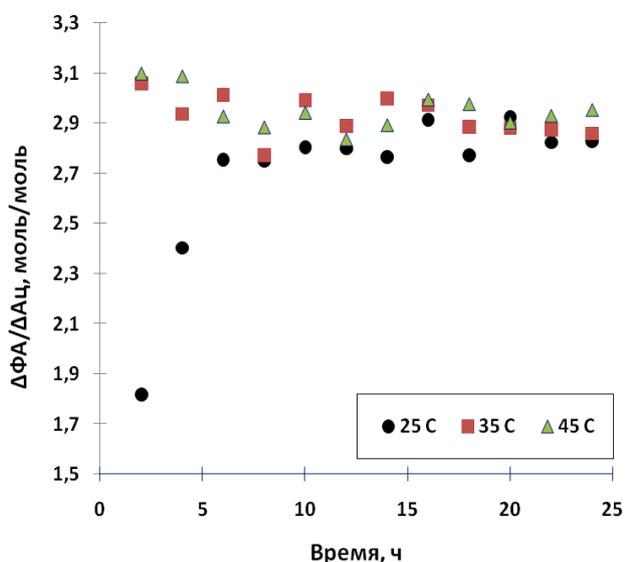
*ур-Рахман Анис¹, Абель-заде А.Э.¹, Князев А.С.¹, Водянкина О.В.¹,
Дахнави Э.М.²*

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск,
E-mail: Vodyankina_o@mail.ru

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, г.Казань,
ул. К.Маркса, 68, E-mail: dahnavi@rambler.ru

Продукты реакции альдольной конденсации ацетона с различными альдегидами, в частности с формальдегидом, востребованы в промышленности, и используются в основном как связующие в составе композиционных материалов, в строительстве и ремонте нефтяных скважин, используется в качестве модифицирующих агентов клеев и других полимерных систем. В зависимости от условий синтеза можно получить различные продукты, обладающие управляемым набором полезных потребительских свойств, что очень удобно для создания материалов с заданными свойствами на основе одних и тех же реагентов. В тоже время такая универсальность может создавать технологические проблемы в отсутствии установления закономерностей протекания процесса и без изучения кинетики данной реакции в различных условиях.

Предварительные эксперименты показали, что на кинетику реакции альдольной



конденсации ацетона с формальдегидом наибольшее влияние оказывает температура и концентрация катализатора, а на свойства конечных продуктов (олигомеров) – соотношение реагентов. В данной работе исследовано влияние температуры на кинетику расходования реагентов и образования продуктов при фиксированных концентрациях компонентов исходной смеси в изотермическом режиме. Эксперименты проводились с использованием калориметрической установки «ATLAS» (Syrris) в режиме метода компенсации тепла, с автоматическим контролем рН, температуры реакционной смеси и

энтальпии реакции. Установлено, что в условиях реакции образуются несколько промежуточных соединений, обнаруженных методом ВЭЖХ.

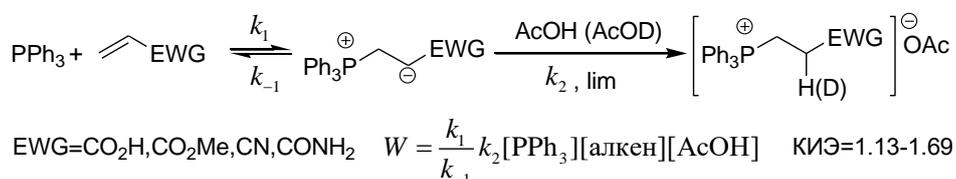
Показано, что формальдегид вступает в реакцию с ацетоном в мольном соотношении $\sim 3/1$, которое сохраняется независимо от температуры реакции. Анализ реакционной смеси подтверждает образование, в основном, триметиллол ацетона в качестве конечного продукта в данных условиях. Характер изменения концентраций промежуточных продуктов свидетельствует об их равновесном образовании. В работе приводятся результаты расчета термодинамических характеристик основных реакций процесса. На основании анализа полученных данных предложена схема реакции, определены константы скорости основных реакций.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ В РЯДУ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ И ЭЛЕКТРОН-ДЕФИЦИТНЫХ АЛКЕНОВ

Фатхутдинов А.Р., Ильин А.В., Шамсутдинова Ф.Г., Салин А.В.

Казанский федеральный университет, Химический институт
А.М. Бутлерова, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18
albert_lol@mail.ru

Фосфин-катализируемые реакции электрон-дефицитных алкенов нашли широкое применение в органическом синтезе для конструирования новых связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. Ключевой стадией данных реакций является первоначальное присоединение фосфина по электрофильной кратной связи непредельного реагента (по типу реакции Михаэля), приводящее к генерации реакционноспособного фосфониевого цвиттер-иона. Для получения информации о структуре и реакционной способности данных интермедиатов нами был изучен механизм кватернизации третичных фосфинов непредельными карбоновыми кислотами и их производными.



Неожиданным выводом исследования явилось то, что в кислой среде лимитирующей стадией реакции является перенос протона к карбанионному центру возникающего цвиттер-ионного интермедиата. Этот вывод основан на: 1) кинетическом уравнении третьего порядка, в которое входит концентрация третьего протонодонорного реагента; 2) отсутствии корреляции между скоростью и электрофильностью непредельного субстрата; 3) сильной зависимости скорости реакции от основных свойств растворителя; 4) наличии кинетического изотопного эффекта (КИЭ) в дейтероуксусной кислоте. Этот вывод свидетельствует о высокой лабильности образующегося цвиттер-ионного интермедиата, при которой распад на исходные реагенты осуществляется с большей скоростью, чем перенос протона к карбанионному центру ($k_{-1} \gg k_2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 15-33-20067 а).

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ГЛИОКСАЛЯ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Фомченков М.А.¹, Дахнави Э.М.², Мальков В.С.¹, Водянкина О.В.¹.

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, E-mail: sqwi@bk.ru

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, г.Казань, ул. К.Маркса, 68

Понимание основных направлений превращений бифункциональных соединений в водных растворах, в частности альфа-дальдегидов на примере глиоксаля (ГО), а также кинетических закономерностей этих реакций является актуальным для системной биологии, климатологии и химической технологии. Основные направления превращений ГО определяются рН и концентрацией субстрата. Так, основные маршруты реакций и их кинетика при $5 < \text{pH} < 8$ исследована авторами [1] в присутствии аммонийсодержащих солей, однако расшифровать однозначно продукты параллельно протекающих процессов с участием ГО и продуктов его превращения, таких как гидратация ГО, олигомеризация и альдольная конденсация, не удалось. Целью настоящей работы явилось изучение кинетики превращения ГО в гликолевую кислоту при $11 > \text{pH} > 9$ с использованием карбонатного буфера.

Показано, что в качестве основных продуктов в выбранных условиях образуются гликолевая (ГК) и муравьиная (МК) кислоты. Образование этих кислот протекает по параллельным маршрутам (рис.1). Эффективные константы скорости образования этих продуктов были рассчитаны с использованием программы «KINET» [2].

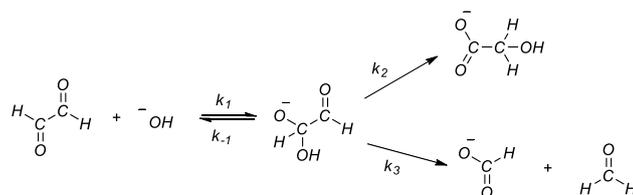


Рисунок 1. Схема превращений глиоксаля в щелочной среде

Данное исследование выполнено при поддержке Программы “Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета” в 2015г.

Список литературы

1. Nozière Barbara, Dziedzic Pawel, Córdova Armando Products and kinetics of the liquid-phase reaction of glyoxal catalyzed by ammonium ions (NH_4^+) // Journal of Physical Chemistry A. 2009. V. 113. P. 231-237.
2. Абраменков А. В. KINET Программа для численного моделирования кинетики сложных химических реакций [В Интернете] // www.chem.msu.su. - Абраменков А. В., 2012. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/KINET2012/welcome.html>.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, ВЛИЯНИЕ НА НИХ ПОДЛОЖКИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Харитонов В.А., Гришин М.В., Шуб Б.Р.

Федеральное государственное бюджетная учреждение науки Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, vch.ost@mail.ru

В настоящее время нанокатализаторы являются одним из наиболее перспективных и многообещающих направлений в катализе. В данной работе каталитические свойства борорганических наночастиц (БОН), их зависимость от подложки, на которую наносится нанокатализатор, а также от заряжения наночастиц приложенным электрическим полем, исследовались на примере модельной реакции разложения аммиака.

В качестве подложек использовались SiO_2 , Al_2O_3 и высоко ориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Для каждой из подложек определена разность потенциалов между БОН и подложкой, возникающая при их контакте: $\Delta V = -0.6, -0.2$, и 0.0 В для подложек SiO_2 , Al_2O_3 и ВУПГ, соответственно. Наблюдается корреляция между скоростью катализа и контактной разностью потенциалов БОН и подложки – большим ΔV отвечает большая скорость катализа и наоборот. В работе предложено объяснение каталитической способности БОН и влияния подложки как влияние заряда, возникающего на поверхности БОН.

Последующее исследование каталитических свойств БОН от приложенной разницы потенциалов показало, что заряжение БОН действительно приводит к предполагаемому изменению скорости разложения NH_3 .

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-03-31068, 14-03-00156, 14-03-90012, 13-03-00391, 15-03-00515.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТНОШЕНИЙ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИПЛЕТНОГО *n*-МЕТОКСИФЕНИЛНИТРЕНА С КИСЛОРОДОМ, ТИФЕНИЛФОСФИНОМ И *n*-МЕТОКСИНИТРОЗОБЕНЗОЛОМ

Шамукаев В.А., Сафиуллин Р.Л.

Уфимский институт химии Российской академии наук, Уфа,
ShamukaevVA@gmail.com

Известно, что взаимодействие *n*-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином (ТФФ) сопровождается яркой хемилюминесценцией (ХЛ) в видимой области с максимумом в области 570 нм. Показано, что добавки циклогексена приводят к уменьшению интенсивности ХЛ. Была изучена зависимость максимальной интенсивности ХЛ в реакции *n*-метоксинитрозобензола с ТФФ от нитрозосоединения, ТФФ, циклогексена и кислорода в реакционной среде. Предложен механизм образования эмиттера ХЛ. На основании полученных зависимостей были установлены отношения констант скоростей триплетного *n*-метоксифенилнитрена с *n*-метоксинитрозобензолом, кислородом, ТТФ и циклогексеном.

$$k_4/k_8=1,6\pm 0,5 \quad k_8/k_9=90\pm 36 \quad k_4/k_d=12\pm 7$$

${}^3\text{ArN:} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R-PhNOO}$	(4)
${}^3\text{ArN:} + \text{R-PhN=O} \rightarrow \text{ArN=N(O)Ar}$	(8)
$\text{Ph}_3\text{P} + {}^3\text{ArN:} \rightarrow {}^3\text{ArN=PPh}_3 + h\nu$	(9)
${}^3\text{ArN:} + \text{C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{продукты}$	(d)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № НР 14-03-32078\14)

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Ni/MOF-5 ДЛЯ РЕАКЦИИ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРБЕНЗОЛА

Агафонов А.А., Локтева Е.С.

Лаборатория катализа и газовой электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, agafonov1994andrey@gmail.com

Реакция гидродехлорирования (ГДХ) является экологически безопасным способом переработки хлорированных органических соединений. Металлорганические каркасные структуры (MOFs) благодаря значительной поверхности и развитой пористой структуре перспективны для применения в качестве носителей катализаторов, они обеспечивают хорошее диспергирование и доступность активного компонента. В данной работе MOF-5 применяли как подложку для Ni/MOF-5 катализатора реакции парофазного ГДХ хлорбензола в проточной системе. MOF-5 и Ni(АсАс)₂/MOF-5 синтезировали согласно

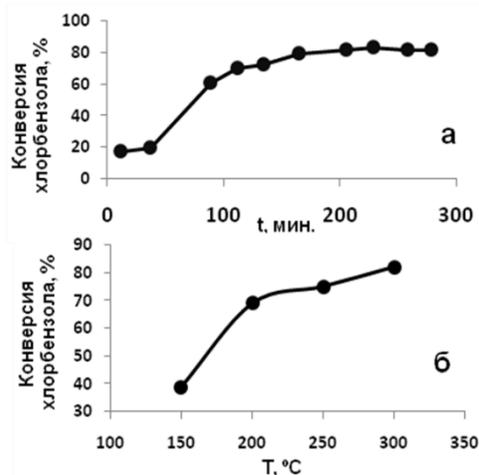


Рис.1. а) Зависимость конверсии от времени при $T=300^{\circ}\text{C}$, **б)** зависимость конверсии от

конверсия при 300°C постепенно возрастает от 17 до 80% и остается приблизительно постоянной в течение 2,5 ч и более. Такие зависимости наблюдались и при других температурах опыта. Стабильные значения конверсий хлорбензола при повышении температуры от 150 до 200°C возрастали от 40 до 60%, а при дальнейшем повышении от 200 до 300°C увеличивались от 60 до 80% (рис.1б).

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (НШ-3171.2014.3).

Список литературы

1. Н. Zhao, Н. Song, L. Chou, Inorganic Chemistry Community 15 (2012) 261–265.

АНТИРАДИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА 6-АМИНО-2,3-ДИГИДРО-2-ТИОКСО-4(1H)-ПИРИМИДИНОНА

Байбуртлы А.В.¹, Насибуллина Р.А.², Якупова Л.Р.², Сафиуллин Р.Л.²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акмиллы», г. Уфа.

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Уфимский институт химии РАН, г. Уфа, [jkupova@anrb.ru](mailto:jakupova@anrb.ru)

В настоящей работе изучено влияние 6-амино-2,3-дигидро-2-тиоксо-4(1H)-пиримидинона (ТАУ) на радикально-цепное окисление 1,4-диоксана с целью измерения константы скорости взаимодействия этого производного урацила с пероксильным радикалом k_7 .

Показано, что введение в окисляющийся 1,4-диоксан ТАУ приводит к снижению скорости поглощения кислорода (рисунок). Ингибированное окисление протекает с выраженным индукционным периодом, что позволяет для расчета k_7 использовать уравнение:

$$\Delta[\text{O}_2] = -k_2 \cdot (k_7)^{-1} \cdot [\text{RH}] \cdot \ln(1 - t/\tau_{\text{ind}}),$$

где $\Delta[\text{O}_2]$ – количество поглощенного кислорода, моль·л⁻¹, [RH] – 1,4-диоксан, моль·л⁻¹, k_2 – константа скорости продолжения цепи ($\text{RO}_2^* + \text{RH}$) ($k_2 = 9.5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), k_7 – константа скорости взаимодействия RO_2^* с молекулой ТАУ, л·моль⁻¹·с⁻¹, τ_{ind} – индукционный период, с. Индукционный период определяли, обрабатывая кинетические зависимости интегральным методом. Стехиометрический коэффициент ингибирования (f) рассчитывали, исходя из величины индукционного периода с использованием уравнения: $\tau = f \cdot [\text{InH}]/w_i$. Установлено, что 6-амино-2,3-дигидро-2-тиоксо-4(1H)-пиримидинон является сильным ингибитором окисления – $k_7 = (3.0 \pm 0.5) \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; на одной молекуле урацила гибнет один пероксильный радикал $f = (1.1 \pm 0.1)$.

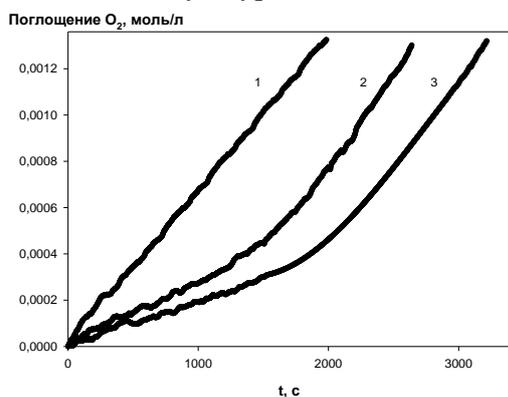


Рисунок. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода при окислении 1,4-диоксана в отсутствие (1) и в присутствии ТАУ при концентрации $1.4 \cdot 10^{-4}$ (2) и $2.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3). Условия реакции: 333 К, [RH] = 9.8 моль/л, $w_i = 1 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹·с⁻¹.

ОПТИМИЗАЦИЯ КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕм БАЗИСА, СОДЕРЖАЩЕГО ФУНКЦИИ МАТЬЕ

Белов А.Н., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В.

Тверской Государственный Университет, Тверь, phystech_belov@mail.ru

Существенное влияние на термодинамические функции сложных молекулярных соединений оказывает внутренне вращение. Математически оно описывается торсионным уравнением Шредингера, в одномерном случае имеющим вид $-\frac{d}{d\varphi}F(\varphi)\frac{d}{d\varphi}\psi + V(\varphi)\psi = E\psi$. Для молекул со сложной внутренней структурой его численное решение представляет собой непростую вычислительную задачу, выполнение которой требует значительных вычислительных ресурсов, а следовательно и времени.

Предлагаемая нами оптимизация заключается в следующем. Для аппроксимации функций $F(\varphi)$ и $V(\varphi)$ использовать не ряды Фурье, как это принято традиционно, а перейти к базису, содержащему функции Матье, например $u_n = ce_n(q, \varphi) + ise_n(q, \varphi)$. Как было показано нами ранее, это снижает количество удерживаемых членов ряда при фиксированной точности, что в свою очередь уменьшает размерность матрицы гамильтониана. В настоящий момент разрабатывается и тестируется программный комплекс для автоматизации вычисления элементов матрицы гамильтониана и его последующего анализа. Полученные на сегодняшний день результаты указывают на повышение вычислительной эффективности при использовании указанного нами подхода.

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ АКТИВАЦИИ НА АППАРАТАХ ВИХРЕВОГО СЛОЯ

*Билалов Р.Р., Киченин С.М., Дебердеев Т.Р., Дебердеев Р.Я.,
Лексин В.В., Какурина В.П., Киселёв А.В., Хайруллина Р.А.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» г. Казань, bill190.90@mail.ru

Одним из направлений развития аппаратов вихревого слоя является попытка их использования в химической технологии. Существуют множество химических процессов, для реализации которых затрачивается большое количество энергии и времени на их реализацию. Эту ситуацию можно изменить, если использовать активационные поля аппаратов вихревого слоя, которые могут привести к изменению условий получения тех или иных химических веществ. В роли активатора при этом будет выступать электромагнитное поле и ферромагнитные частицы внутри аппарата. Из-за высокой скорости вращения электромагнитного поля, частицы вращаются по объему цилиндра, соударяются друг с другом, и при этом вращаются ещё и перпендикулярно своей оси. В случае, когда между этими ферромагнитными частицами в момент удара оказывается микрообъем веществ, происходит разрыв химических связей от комплексного воздействия движущегося потока. Учитывая огромную скорость движения электромагнитного поля и достаточную плотность ферромагнитных анизотропных частиц, число соударений в короткий промежуток времени огромно, отсюда число активированных исходных веществ так же велико.

Была рассмотрена реакция получения диоктилфталата (ДОФ) из 2-этилгесанола и фталевого ангидрида в аппарате вихревого слоя. После обработки реакционной смеси электромагнитным полем с ферромагнитными частицами в течении 10 минут, были проведены анализы на качество полученного продукта. Получены положительные результаты. Это показывает, что данный метод активации химических веществ возможен, и его можно использовать для получения других продуктов химической промышленности.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАТИВНОЙ И ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ЛИПАЗЫ В РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Бурматова О.С., Сальникова К.Е.

Тверской государственный технический университет, Тверь,
burmatova_olia.boss@mail.ru

В настоящее время достаточно актуальны исследования по получению биодизельного топлива переэтерификацией растительных масел с метанолом в присутствии ферментного катализатора. В качестве биокатализатора процесса используют нативную или, в большинстве случаев, иммобилизованную липазу.

В проведенном исследовании изучали, каким образом выбор того или иного катализатора на основе липазы влияет на скорость реакции переэтерификации. Процесс проводили в среде сверхкритического диоксида углерода, что позволяет проводить процесс в более мягких условиях (по сравнению с гомогенной переэтерификацией при атмосферном давлении), с меньшими затратами времени и большей селективностью.

В экспериментах варьировали массу катализатора, давление, температуру, объем расходуемого диоксида углерода и мольное соотношение масла и метанола.

Анализ продуктов реакции переэтерификации проводили на жидкостном хроматографе Ultimate 300. Активность нативного и иммобилизованного фермента определялись перед началом каждого эксперимента и по его истечении по методу Ота-Ямада.

По результатам проведенных испытаний доказана высокая стабильность иммобилизованной липазы в процессе многократного использования по сравнению с нативным ферментом. Максимальный выход продукта также получен для реакции с гетерогенным катализатором ($m = 1 \text{ г}$) – при мольном соотношении растительного масла к метанолу 1:6, $T = 50^\circ\text{C}$, $P = 18 \text{ Мпа}$, время процесса = 5 ч, объем сверхкритического диоксида углерода 180 см^3 .

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ДИСУЛЬФИДОВ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ КОМПЛЕКСАМИ ФТАЛОЦИАНИНОВ С *d*- И *f*-МЕТАЛЛАМИ

Вашурин А.С., Голубчиков О.А.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, asvashurin@mail.ru

Тонкий органический синтез практически важных дисульфидов, например, тиурама E, предполагает использование металлокомплексных катализаторов. Перспективными катализаторами окисления тиосоединений в дисульфиды являются металлокомплексы замещенных фталоцианинов. Использование таких катализаторов позволяет проводить синтез в мягких условиях с высокой селективностью. Для установления оптимальной для катализа структуры макроцикла необходимы сведения о механизме данного процесса.

В настоящей работе исследована кинетика окисления 2-меркаптоэтанола и диэтилдитиокарбамата натрия кислородом воздуха в присутствии комплексов кобальта, иттербия, эрбия, неодима и самария с сульфопроизводными фталоцианина. Установлено, что в гомогенном процессе для всех систем реализуется координационный механизм с образованием тройного комплекса с общим зарядом. Очевидно, что стадия разрушения тройного координационного комплекса кислород – макроцикл – субстрат лимитирует процесс.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-2776.2015.3).

КЛАСТЕРЫ МЕДИ НА ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МОЛЕКУЛАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Гаджиев О.Б.

ФГАОУ ВО «ННГУ им. Н.И. Лобачевского»
ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород, e-mail: euriscomail@mail.ru

Гидрохлорирование металлургического кремния и гидрирование хлорсиланов – основа современных и создания новых процессов получения кремния для солнечной энергетики и микро-и наноэлектроники. Отмечено, что медь и соединения меди являются катализаторами данных реакций. Аэрогели, например, аэрогель графита, являются перспективными материалами для создания нового поколения нанесенных катализаторов. Анализ базы данных SciFinder показывает ~2300 ссылки на периодическую и патентную литературу (“aerogel catalysis”). Моделирование процессов на нанесенных медных катализаторах является актуальной и практически важной задачей.

В представленном исследовании на уровне теории RI-B3LYP/Def2-SVP+D3 выполнено моделирование адсорбции атома Cu, кластеров Cu₂, Cu₃, HCuCl, H₂SiCl₂, H₂SiF₂, H₂SiClCuCl на графеноподобных высококонденсированных молекулах ароматических углеводородов (Рис. 1), которые являются структурными аналогами слоев графита – важного носителя для нанесенных катализаторов.

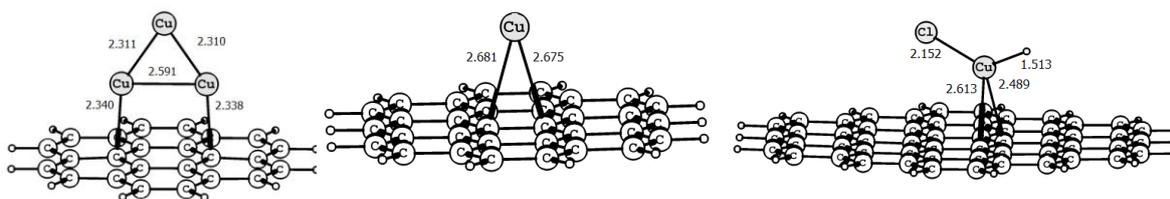


Рис. 1. Примеры оптимизированных структур для молекул носителей: C₂₄H₁₂, C₃₂H₁₄, C₅₄H₁₈.

Показано, что рассчитанные энергии адсорбции для атомов и кластеров меди находятся в интервале –80...–120 кДж/моль (для основного электронного состояния).

Работа частично поддержана грантом (соглашение между МОН РФ и ННГУ)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

*Гатин А.К., Гришин М.В., Дохликова Н.В., Курсанкин А.А., Сарвадий С.Ю.
Харитонов В.А., Шуб Б.Р.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, akgatin@yandex.ru

Определение свойств наноструктур является достаточно сложной задачей. Наиболее совершенными, позволяющими работать на уровне единичных наночастиц, единичных дефектов, единичных адсорбатов являются зондовые методы исследования поверхности, в том числе сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия

Задача работы заключалась в сравнении физико-химических свойств наночастиц никеля, синтезированных различными методами

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке (давление остаточных газов $\sim 2 \times 10^{-10}$ торр), оснащенной сканирующим туннельным микроскопом «Омикрон», Оже- и масс-спектрометрами.

Методами сканрующей туннельной микроскопии и спектроскопии установлены форма, характерные размеры, и электронное строение наночастиц никеля, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) тремя различными методами: лазерного электродиспергирования (ЛЭД), нанесения из мицеллярного раствора, пропитки. Показано, что наночастицы, полученные первыми двумя методами окислены, наночастицы нанесенные методом пропитки поверхностного оксида не имеют. На наночастице никеля, полученной методом пропитки получено атомное разрешение.

Адсорбционные свойства окисленных наночастиц никеля определялись по отношению к молекулярному водороду. Для этого образцы, экспонировались в H_2 при давлении $P = 1 \times 10^{-6}$ Тор при различных температурах. Установлено, что восстановление молекулярным водородом окисленных наночастиц, нанесенных методом ЛЭД возможно уже при $T = 300$ К. Восстановление окисленных наночастиц, нанесенных из мицеллярного раствора протекает при $T = 750$ К.

Работа поддержана грантами РФФИ № 15-33-20831, 15-03-02126, 13-03-00391, 14-03-90012, 14-03-00156.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ D-МАЛЬТОЗЫ НА Ru-СОДЕРЖАЩЕМ ПОЛИМЕРНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Григорьев М.Е.¹, Ахметзянова У.Р., Мурзин Д.Ю.²

¹ ФГБОУВПО «Тверской государственный технический университет», Тверь, MAX-ur@yandex.ru.

² Або Академи, Турку, dmitry.murzin@abo.fi

Немаловажным этапом разработки и изучения химических систем является их математическое описание. Возможность моделирования, прогнозирования и управления химической реакцией позволяет полностью контролировать ход химического превращения.

Для математического моделирования кинетики был выбран процесс гидрирования D-мальтозы до D-мальтита с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора.

На основании ранее полученных кинетических данных и используя для описания реакции механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда, была выдвинута гипотеза о возможном механизме протекания каталитического гидрирования D-мальтозы. Предположения о данном механизме были сделаны исходя из результатов проведенных физико-химических исследований катализатора, в частности о наличии рутения в двух состояниях: Ru (0) и Ru(IV) (по данным хемосорбции удельная площадь металлического рутения составила 1 м²/г).

Полученные ранее кинетические зависимости можно объяснить гипотезой о существовании прямого гидролитического гидрирования D-мальтозы до D-сорбита (побочного продукта) с участием двух молей водорода и одного моля воды на моль D-мальтозы. Ориентировочно можно считать, что реакция описывается кинетическим уравнением с конкурентной адсорбцией реагентов.

ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ Au_nH_m

Дохликова Н.В., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Шуб Б.Р.

Учреждение Российской академии наук Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ezhikk@inbox.ru

В приближении функционала электронной плотности исследовано влияние адсорбции атомарного водорода на электронное и атомное строение нанокластеров золота Au_n с размерами 0.6, 0.8, 1, 1.4 и 1,5 нм ($n=13,20,55,100,147$). Установлено, что возмущение, обусловленное адсорбцией водорода, локализовано в области порядка длины связи Au-Au, и процесс последовательной адсорбции атомов водорода слабо коррелирован. Влияние ранее адсорбированных атомов связано, в основном, с перестройкой делокализованных s-состояний золота, дающих относительно небольшой вклад в энергию взаимодействия Au-H. При этом тенденция некоторого уменьшения энергии связи Au-H с ростом числа атомов водорода обусловлена сдвигом d-зоны в область меньших энергий. Рассчитанные изменения в плотности состояний в окрестности уровня Ферми находятся в согласии с результатами экспериментов, проведенных методом СТМ для системы Au/H [1]. Кроме того, были выявлены особенности в зависимостях энергетических и электронных характеристик нанокластеров вида Au_n и Au_nH_m при определенных значениях n и $n+m$, соответствующих «электронному» ряду магических чисел, т.е. при построении внешней электронной оболочки нанокластера хемосорбированные атомы водорода замещают атомы золота, что не противоречит выводу о локальности возмущения, вносимого в нанокластер адсорбцией атома водорода.

Список литературы

1. Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кожевин В.М., Колченко Н.Н., Ростовщикова Т.Н., Харитонов В.А., Шуб Б.Р., Явсин Д.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 8. С. 1696.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ Ni(I)

Дробышев А.В., Шамсиев Р.С., Флид В.Р.

Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова, г. Москва, a.v.drobyshev@gmail.com

Комплексы Ni(0) эффективно катализируют [2+2]-циклодимеризацию норборнадиена (НБД) с образованием димеров *транс*-строения. В целях выявления роли парамагнитных комплексов никеля, обнаруженных в ходе реакции [1], ранее, на основании квантовохимических расчетов, был предложен механизм образования экзо-*транс(цис)*-экзо димеров в присутствии каталитически активного комплекса Ni(H)(η^2 -НБД) [2]. Согласно данному механизму, стадия формирования первой связи углерод-углерод является наиболее энергетически затратной.

В настоящей работе методом DFT-PBE/TZ2P в спин-поляризованном варианте выполнено моделирование стадии формирования C-C связи в интермедиатах состава Ni(η^2 -НБД)₂L, где L: аллил (All), 2-циклогексенил (СНХ), циклопентадиенил (Ср), пентаметилциклопентадиенил (Ср*), 2,5-ди-(изопропил)циклопентадиенил (*i*Pr₂Ср) и 2,5-ди-(*трет*-бутил)-циклопентадиенил (*t*Bu₂Ср). Как показали расчеты, в ряду лигандов Ср* > *t*Bu₂Ср > Ср > *i*Pr₂Ср > All > СНХ свободная энергия активации исследуемой стадии уменьшается с 35.7 до 17.4 ккал/моль.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-03-00419).

Список литературы

1. Отман Я.Я., Манулик О.С., Флид В.Р. Кинетика и катализ. 2008. 49. С. 502.
2. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. Журн. орг. хим. 2013. 49, №3. С. 358.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТАНОЛА С ПОВЕРХНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРОВ Ag/SiO₂ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ *IN SITU*

Дутов В. В., Мамонтов Г. В., Водянкина О. В.

Томский государственный университет, Томск, dutov_valeriy@mail.ru

Реакции селективного превращения спиртов в карбонильные соединения на нанесенных серебряных катализаторах представляют большой научный и практический интерес. В качестве носителей катализаторов используют SBA-15, HMS [1, 2], алюмосиликаты [3], керамику (Si₃N₄) [4], оксиды переходных металлов [5]. В случае использования оксидных носителей, способных к активации кислорода, или алюмооксидных/алюмосиликатных носителей, обладающих ярко выраженными кислотными-основными свойствами поверхности, механизм влияния носителя на каталитический процесс достаточно подробно исследован в литературе. Однако, участие силикагеля, используемого в качестве носителя в Ag/SiO₂ катализаторах, не обладающего Льюисовской кислотностью поверхности и не способного хемосорбировать кислород, в реакциях дегидрирования и окисления спиртов остается малоизученным. Целью настоящей работы является исследование взаимодействия этанола с поверхностью катализаторов Ag/SiO₂ методом ИК-спектроскопии *in situ*. В качестве объектов исследования выбраны силикагели, полученные методом золь-гель и подвергнутые термообработке при 550 и 900 °С, а также нанесенные серебряные катализаторы на их основе, полученные методом пропитки. Показано образование двух форм адсорбции этанола: (1) физически адсорбированного на Si-OH группах силикагеля, существующего при 100-300 °С, и (2) хемосорбированного этанола с образованием этокси-групп в результате диссоциативной адсорбции этанола на напряженных силоксановых центрах, которые сохраняются даже после термообработки в потоке инертного газа до 500 °С. Получены зависимости степени покрытия поверхности промежуточными соединениями от температуры, обсуждены основные направления превращений этанола.

Список литературы

1. L. Ma, L. Jia et al. *Chin. J. Cat.*, 2014, 35, 108-119
2. L. Jia, S. Zhang et al. *Micr. Mes. Mat.*, 2012, 149, 158-165
3. W.-L. Dai, Y. Cao et al. *J. Catal.*, 2004, 228, 80-91
4. O.V. Vodyankina, A.S. Blokhina et al. *Cat. Tod.*, 2013, 203, 127-132
5. Chen J., Li J. et al. *Chin. J. Cat.*, 2007, 28(12), 1034-1036

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СКВ NO_x АММИАКОМ НА КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ [MO_x/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂-H-Beta] (M = Co, Cu), ПРИГОТОВЛЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО И БИОЛОГИЧЕСКОГО ТЕМПЛАТОВ

Каплин И. Ю.¹, Локтева Е.С.¹, Мытарева А.И.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, kaplinigormsu@gmail.com

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

Оксиды азота, NO_x, являются опасными загрязнителями воздуха, которые образуются в ходе реакций окисления в воздушной атмосфере. Техногенные источники NO_x включают двигатели автомобилей и самолетов, котлы электростанций, промышленные газотурбинные установки и др. Эффективный способ удаления NO_x из отходящих газов – селективное каталитическое восстановление (СКВ) аммиаком.

В работе исследовали каталитическую активность в реакции СКВ NO_x аммиаком композитных катализаторов, включающих цеолит H-Beta и систему Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂, модифицированную CoO_x или CuO. Катализаторы готовили с использованием двух темплатов: сосновых опилок (ОП) и цетилтриметиламмонийбромида (СТАВ). Каталитические испытания проводили при 100 – 500°C с использованием реакционной смеси состава: 500 ppm NO, 600 ppm NH₃, 6 об.% H₂O, 10 об. % O₂, газ-носитель – N₂.

Установлено, что цеолит H-Beta малоактивен, во всем интервале температур конверсия NO_x не превышала 6%. В присутствии биоморфной системы Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ (ОП) максимальная конверсия NO_x (32,5%) достигается при 416°C. Композитная биоморфная система [Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂(ОП)-H-Beta] работает при более низкой температуре, конверсия NO_x составила 44% при 395°C. Однако использование в качестве темплата СТАВ дает лучшие результаты: на катализаторе [Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ (СТАВ)-H-Beta] высокие конверсии (>86%) достигаются при 311 – 500°C. Использование модифицированного композитного катализатора, включающего MO_x/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ (СТАВ) и H-Beta (3:1 объемн.), где MO_x = CuO или CoO_x, обеспечило дальнейший сдвиг реакции в область низких температур: конверсия NO_x, составляющая 78 – 94%, достигается уже при 205 – 311°C. Обсуждаются причины наблюдаемых различий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант РФФИ 13-03-00613).

КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА СТЕАРАТА КАЛЬЦИЯ

Киченин С.М., Яковлев И.Д., Момзяков А.А., Дебердеев Т.Р.,

Дебердеев Р.Я., Какурина В.П., Киселёв А.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
г. Казань, kichenin@bk.ru

Процесс протекает по закономерностям гетерогенной топохимической реакции с реализацией *in situ* эффекта Ребиндера (адсорбционного понижения прочности твердых тел). На этой основе определены оптимальные параметры и условия одностадийного синтеза карбоксилатов Me^{2+} , позволяющие гарантированно получать продукты, соответствующие требованиям технических условий, с весьма высоким выходом.

Экспериментальные данные четко показали, что взаимодействие стеариновой кислоты с гидроксидом кальция в одну стадию при 30-65°C протекает лишь тогда, когда оба реагента находятся в твердом состоянии. Процесс протекает на поверхности твердых частиц стеариновой кислоты по законам гетерогенного процесса и относится к специфической группе топохимических реакций, для которых существенное значение имеет наличие в твердом теле различного рода дефектов. Процесс лимитируется скоростью диффузии реагирующих молекул через слой образующегося продукта, т.е. диффузионными ограничениями. На скорость процесса оказывает влияние температура реакции, при этом наличие жидкой фазы, в том числе и воды, даже в очень небольшом количестве вызывает значительное ускорение реакции с участием твердых веществ.

PdCo/C КАТАЛИЗАТОР ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРБЕНЗОЛА, ПОЛУЧЕННЫЙ ПИРОЛИЗОМ ОПИЛОК, ПРОПИТАННЫХ РАСТВОРАМИ Pd(NO₃)₂ и Co(NO₃)₂

Клоков С.В., Локтева Е.С., Маслаков К.И.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, servadklokov@gmail.com

В работе [1] пиролизом опилок, пропитанных раствором Pd(NO₃)₂, получен катализатор Pd/C, активный в реакции гидродехлорирования (ГДХ) хлорбензола, в котором палладий присутствует только в металлическом состоянии. С целью изменения состава активного центра катализатор модифицировали кобальтом. Полученные образцы Pd/C, PdCo/C и Co/C содержали 1% Pd и/или 2% Co.

Анализ данных РФЭС и ПЭМ показал, что сплавы состава PdCo в катализаторе PdCo/C отсутствуют. По данным РФЭС, в образцах Pd/C и PdCo/C присутствуют только восстановленные частицы палладия ($E_B = 335,2\text{--}335,4$ эВ), а кобальт в Co/C и PdCo/C присутствует только в окисленном состоянии ($E_B = 781,0$ эВ). По данным ПЭМ, в Pd/C присутствуют восстановленные частицы Pd, как покрытые, так и не покрытые углеродной оболочкой; в составе PdCo/C покрытых углеродом частиц Pd не найдено.

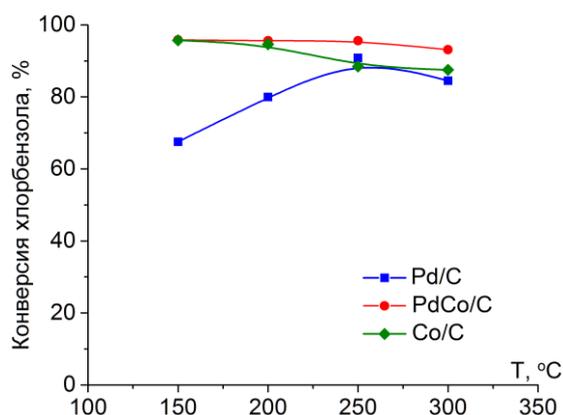


Рис. 1. Зависимость конверсии хлорбензола от температуры в присутствии PdCo/C катализаторов

Все катализаторы проявили высокую активность в реакции газофазного ГДХ хлорбензола (рис. 1). Однако, при низких температурах конверсия хлорбензола оказалась выше в присутствии Co-содержащих катализаторов. По-видимому, это связано с присутствием в Pd/C частиц Pd, покрытых углеродной оболочкой. Добавление кобальта к монометаллическому палладиевому катализатору позволяет избежать образования таких частиц. Удивительно, что Co/C оказался более эффективным по сравнению с Pd/C, хотя металлического Co в его составе не

обнаружено. Для детального выяснения причин различия в активности полученных систем необходимы дальнейшие исследования.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №14-33-00018). Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Список литературы

1. Е.С. Локтева, Е.В. Голубина, М.В. Антонова С.В. Клоков, К.И. Маслаков, А.В. Егоров, В.А. Лихолобов. Катализатор гидродехлорирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок // *Кинетика и катализ.* — 2015. — Т. 56, № 6. — С. 753–762.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОГИДРОКСИПИПЕРИДИНА

Корнейчук А.Я., Сенявин В.М., Кураמיшина Г.М.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра физической химии, Москва,
andreykorn1990@gmail.com

Исследованные пиперидинметанола с группой $-CH_2OH$ во 2 (I), 3 (II) и 4 (III) положениях а также 4-гидрокси-1-пиперидинэтанол (IV) представляют большой интерес, как для практических приложений в аналитический и фармацевтической химии, в качестве прекурсоров в синтезе алкалоидов, так и для конформационного анализа, вследствие возможности образования меж- и внутри- молекулярных водородных связей.

Для изучения конформационного состава и определения наиболее стабильных конформаций соединений исследованы спектры ИК поглощения и КР веществ в различных агрегатных состояниях, а также в виде растворов в растворителях различной полярности. В интерпретации спектров использованы результаты квантово-химических расчетов, выполненных на различных уровнях теории (Хартри-Фока, теории возмущений 2-го порядка, теории функционала плотности) с базисными наборами различной полноты. На основе расчетов всех возможных конформаций молекул и их гидратов, при учете влияния растворителей различной полярности в рамках модели поляризованного континуума, а также расчетов ассоциатов различного строения предложена полная интерпретация колебательных спектров с учетом поворотной изомерии, определены аналитические частоты для идентификации устойчивых конформаций I-IV. Молекулы исследованных соединений могут существовать в различных поворотно-изомерных формах, определяемых конформацией («кресло» или «ванна») шестичленного цикла и взаимной аксиальной и/или экваториальной ориентацией amino- и алкилгидрокси-заместителей. Определена относительная устойчивость конформеров I-IV в изученных условиях, предложены области аналитических частот для идентификации конформеров различного строения.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 14-03-00929а.

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ 1,1-ДИФТОРБУТАНА

Котомкин А.В.¹, Русакова Н.П.¹, Туровцев В.В.^{1,2}, Орлов Ю.Д.¹

¹ Тверской государственный университет,

²Тверская государственная медицинская академия, Тверь, e-mail: prospectpobedy@mail.ru

К настоящему времени исследовано электронное строение большого количества органических соединений фтора, однако точное определение многих свойств требует учета вкладов внутреннего вращения. В ходе исследования было изучено внутреннее вращение вокруг всех связей С-С в молекуле 1,1-дифторбутана $F_2C_4H_8$ и построены 3 потенциальные кривые $V(\varphi)$. Проведено нахождение всех минимумов на $V(\varphi)$, соответствующих устойчивым конформациям, а также переходных состояний (TS). Поворот фрагментов вокруг связей С-С на каждые 10° и расчёт равновесных геометрий были выполнены с помощью программы GAUSSIAN 03.

Вращения в $F_2C_4H_8$ вокруг первой от фторов связи С-С дало наличие трех конформеров, два из которых $gosh^+$ и $gosh^-$ конформеры. Третий, *цис*-конформер имеет энергию на 1,4 кДж/моль большую, чем *gosh*-конформации. Полученные величины барьеров (11,8 кДж/моль и 16,3 кДж/моль) показывают невозможность свободного вращения при нормальных условиях. Данные расчетов показали преобладание *gosh* конформеров в веществе. В качестве отправной точки последующих вращений была использована $gosh^+$ - структура.

Кривая вращения $V(\varphi)$ вокруг второй от F связи С-С асимметрична и имеет три минимума, соответствующие *цис* -, $gosh^+$ - и $gosh^-$ - конформерам. Состоянию с наименьшей энергией на $V(\varphi)$ соответствует *цис*-ротамер, в то время как энергия состояний $gosh^+$ - и $gosh^-$ больше на 5,1 и 3,2 кДж/моль соответственно. Высота активационных барьеров позволяет говорить о возможности только заторможенного вращения и перехода *gosh* к *цис*- форме.

Вращение волчка CH_3 вокруг третьей от фторов связи С-С показывает наличие основного состояния, соответствующего трем равным глобальным минимумам на $V(\varphi)$ с высотой барьера вращения 12,3 кДж/моль.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОРБЦИИ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ (III) И (IV) НА СМОЛЕ PUROLITE S-985

Мирошниченко А.А., Соловьева О.С.

ФГБОУ ВПО Омский государственный технический университет, г. Омск,
shansiya@rambler.ru

Исследование кинетических закономерностей сорбции металлов платиновой группы на сорбентах различной природы могут стать научной основой для понимания механизма сорбции, разработки новых сорбентов и успешного их внедрения в производство переработки технологических растворов.

Целью данной работы является изучение кинетических закономерностей сорбции хлорокомплексов рутения на хелатообразующей смоле Purolite S-985, содержащей полиаминные функциональные группы.

На первом этапе работы определили сорбционную емкость смолы Purolite S-985 по отношению к хлорокомплексам рутения, которая составила 65,9 мг/г. Для изучения кинетических свойств смолы Purolite S-985 использовали метод «ограниченного объема», варьируя время перемешивания от 30 минут до 24 часов при различных температурах (298, 318 и 338 К). Для установления типа кинетики сорбции хлорокомплексов рутения на смоле Purolite S-985 использовали метод Бойда-Адамса. Полученные кинетические зависимости являются линейными, что позволяет сделать предположение, что сорбция хлорокомплексов рутения на смоле S-985 определяется «смешанной» кинетикой. При этом значения коэффициентов диффузии при сорбции хлорокомплексов рутения имеют порядок 10^{-5} см²/с, что характерно для процессов лимитируемых стадий внешней диффузии. Таким образом, анализ построенных кинетических зависимостей критериев позволяет сделать вывод, что скорость сорбции хлорокомплексов рутения на смоле Purolite S-985 лимитируется пленочной диффузией.

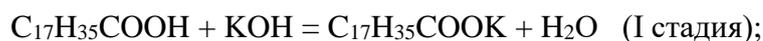
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА СТЕАРАТА КАЛЬЦИЯ

Момзяков А.А., Яковлев И.Д., Фадеева К.С., Дебердеев Р.Я., Дебердеев Т.Р.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» г. Казань,
Alex-m-v@yandex.ru

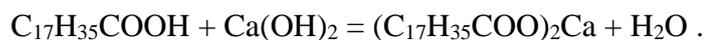
Стеарат кальция представляет собой порошкообразный химический продукт при нормальных условиях с температурой плавления около 155 °С. Сферы использования этой добавки насчитывают сразу несколько химических отраслей: от бытовой химии, до фармацевтики. Например, стеарат кальция широко применяется в качестве эффективного стабилизатора при производстве полистирола, полиамида, ПВХ, полиолефинов..

Производство в России и за рубежом осуществляется растворным методом по следующей технологии:



При этом существует ряд недостатков: во-первых, двухстадийный синтез предполагает использование большого количества воды, для промывки.

Нами предлагается прямой синтез получения стеарата кальция в одну технологическую стадию. Технология основана на протекании химического процесса взаимодействия стеариновой кислоты и гидроксида кальция.



Процесс протекает в твердой фазе, не переходя в состояние расплава. Таким образом, рассматривая химическую кинетику в сравнении с растворным методом промышленного производства, следует заметить, что кинетика растворного метода имеет во много раз замедленный характер, нежели синтез в твердой фазе. Несмотря на то, что сам по себе твердофазный синтез должен идти продолжительное время, нам удалось вести синтез в течение 5-6 минут с получением 100%-го выхода. Инновационность предлагаемого нами технологического решения состоит в том, что представляемая разработка синтеза стеарата кальция происходит в твердофазном синтезе на межфазной границе, выделяя явные преимущества по сравнению с ныне существующими аналогами.

ЦЕОЛИТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРАТАЦИИ 2,3-БУТАНДИОЛА

Никитина М.А., Иванова И.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, marianikitina88@gmail.com

Важным продуктом переработки биомассы является 2,3-бутандиол, который получают ферментативным путем из различных сахаров. Эфиры данного спирта находят применение в фармацевтических и косметических отраслях. Но наиболее востребованными являются продукты дегидратации 2,3-бутандиола - метилэтилкетон (МЭК) и бутадие-1,3. Кетон широко используется как растворитель в лакокрасочной отрасли, а бутадие является мономером в производстве синтетических каучуков.

В качестве катализаторов процесса дегидратации 2,3-бутандиола наиболее часто используют оксиды металлов. В литературе также имеются сведения о применении цеолитов в этом процессе, однако информация об активности данных катализаторов и природе их каталитического действия крайне ограничена. Целью настоящей работы было исследование влияния типа кислотных центров цеолита ВЕА на селективность процесса дегидратации.

В ходе работы была получена серия образцов с различными типами кислотных центров: с центрами Брэнстеда (цеолиты H-ВЕА), с сочетанием центров Льюиса и Брэнстеда (цеолиты Zr-ВЕА) и модельный катализатор с льюисовской кислотностью (Al_2O_3). Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, РФЭС, ЯМР, УФ-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Кислотные свойства исследовали методами ТПД NH_3 и ИКС CO . Каталитическую активность систем изучали в реакции дегидратации 2,3-бутандиола при 250°C. Установлено, что цеолитные катализаторы с центрами Брэнстеда (H-ВЕА) обладают высокой активностью и селективностью по МЭК, аналогично катализаторам с льюисовской кислотностью (Al_2O_3). Напротив, наличие двух типов центров приводит к образованию тяжелых продуктов конденсации – ди- и триоксоланов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ НА АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Николаев С.А., Эзжеленко Д.А., Кротова И.Н., Голубина Е.В.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, * e-mail: serge2000@rambler.ru

Методами ионного обмена и пропитки получены композиты Pd/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, (Cu+Pd)/Al₂O₃, Pd/Cu/Al₂O₃, Cu/Pd/Al₂O₃ с весовым содержанием Pd и Cu равным 0.6 и 0.3 %, соответственно. С помощью методов ПЭМ и РФЭС установлено, что в невосстановленном образце Pd/Al₂O₃ палладий находится в виде 12 нм частиц, состоящих из PdO. Обработка Pd/Al₂O₃ в токе водорода при 523 К приводит к восстановлению поверхности 12 нм частиц до Pd (95%) и PdO (5%). Введение меди в состав предшественника невосстановленного Pd/Al₂O₃ приводит к стабилизации 3-4 нм частиц, состоящих из PdO. Концентрация 3-4 нм частиц PdO увеличивается при переходе от (Cu+Pd)/Al₂O₃ к Pd/Cu/Al₂O₃ и Cu/Pd/Al₂O₃. Обработка Pd-Cu образцов в токе водорода при 523 К приводит к частичному восстановлению поверхности 3-4 нм частиц PdO, что согласуется с данными по восстановлению малых кластеров MO_x [1].

Анализ РФЭ-спектров Pd 3d позволил оценить процентное отношение Pd/PdO в восстановленных образцах (Cu+Pd)/Al₂O₃, Pd/Cu/Al₂O₃ и Cu/Pd/Al₂O₃ как 70/30, 50/50 и 40/60. Анализ РФЭ-спектров C 1s позволил установить, что в исходных восстановленных образцах число адсорбированных из атмосферы и сильно связанных с поверхностью катализатора молекул углеводородов и CO, изменяется в ряду: Pd/Al₂O₃ >> (Cu+Pd)/Al₂O₃ > Pd/Cu/Al₂O₃ > Cu/Pd/Al₂O₃. В ходе каталитических испытаний установлено, что температура 30% конверсии CO для восстановленных образцов Pd/Al₂O₃, (Cu+Pd)/Al₂O₃, Pd/Cu/Al₂O₃, Cu/Pd/Al₂O₃ равна 460, 436, 398, 345 К.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что взаимодействие палладия и меди приводит к формированию катализаторов с меньшим размером нанесенных частиц, в состав поверхности которых входит PdO, препятствующий адсорбции углеводородов и сильной ассоциативной адсорбции CO на каталитически активной поверхности. В результате более доступной для адсорбции субстратов реакции поверхности биметаллические Pd-Cu катализаторы проявляют более высокую активность.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 13-03-00320)

Список литературы

1. A.K. Singh et al // ChemCatChem, 2013, V.5, P.652
2. H.-L. Jiang et al // Journal of Materials Chemistry, 2011, V.21, P.13705

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ ПОЛИЗОЛОНОВ-4 МЕТОДОМ ВЭЖХ

Рузиев И.М.¹, Мухамадиев Н.К.¹, Мукаррамов Н.И.²

¹Самаркандский университет, Узбекистан, m_nurali@mail.ru

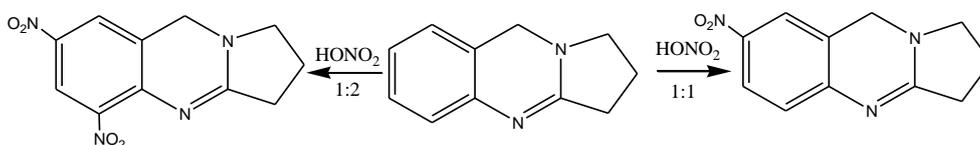
²Институт химии растительных веществ АН РУз, Узбекистан

Хиназалоны нашли широкое применение в как физиологические активное соединение в органической химии и фармацевтике. Поэтому разработка новых методов синтеза и изучения их кинетики является актуальной в органической химии.

Работа посвящена выявлению оптимального условия разделения динитрополизолонов-4 в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с целью изучения кинетики реакции нитрования полизолонов-4.

Исследование проводилось на жидкостном хроматографе «Agilent-1200» с программным обеспечением. Разделительная колонка заполнена Silosorb C-18. В качестве подвижной фазы использовали смесь растворителей – CH₃CN, CH₃OH и H₂O с варьированием их соотношений. Детектор - диодноматричный.

Синтез нитропроизводных полизолонов-4 проводили по схеме:



Для изучения закономерностей удерживания в качестве физико-химических характеристик использовали число атомов углерода в боковой цепи молекулы (n_C), а так же полярности молекул. Линейность зависимости лагориформического значения величин удерживания ($\lg t$) от физико-химических характеристик оценивали расчетам коэффициента корреляции по методу наименьших квадратов.

Установлено оптимальное условие разделения нитрополизолонов-4: элюент – H₂O: CH₃CN:CH₃OH=64:35:1. Скорость подвижной фазы – 0,80 мл/мин. Длина волны – 280 нм. На основе полученных данных можно констатировать, что найденная оптимальная условия обеспечивает высокая эффективность ($N=3750$; ВЭТТ= 0,026 мм) и селективность

($\alpha = 1,68$) по отношению нитрополизолонов-4 и полнота их разделения ($R_s = 3,2$).

По найденному условию изучена кинетика реакции нитрования полизолонов-4 с расчетом кинетических характеристик (порядок реакции, константа скорости) и энергии активации реакции. Проведена оптимизация условия реакции по выходу основного продукта.

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ ПРОПИЛТИАЛА

Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.

ФГБОУ ВО Тверской государственный университет, Тверь, a002186@mail.ru

В работе изучено внутреннее вращение $C_2H_5-CH=S^{IV}H_2$ (*n*-пропилтиала), найдены устойчивые ротамеры и переходные состояния, возникающие при вращении около связи C-C в $n-C_nH_{2n+1}-CH=S^{IV}H_2$. Структура $C_2H_5-CH=S^{IV}H_2$ определена с использованием программы GAUSSIAN 03 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Расчет потенциальной функции $V(\varphi)$ сделан для двугранного угла C-C-S с шагом 10° , дополнительно на $V(\varphi)$ найдены положения всех экстремумов.

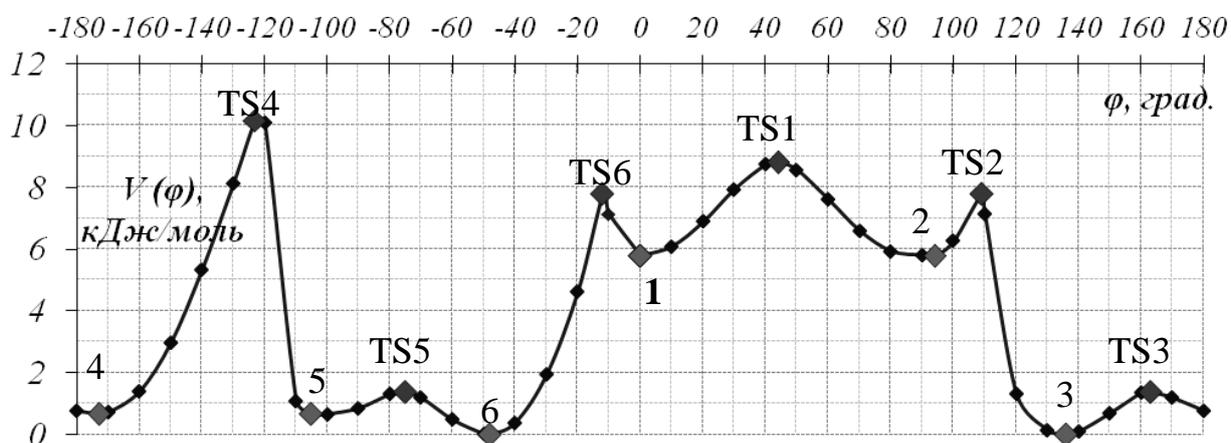


Рисунок: $V(\varphi)$ внутреннего вращения вокруг связи C-C в $C_2H_5-CH=S^{IV}H_2$.

Исходная конформация пропилтиала обозначена цифрой 1 ($\angle C-C-S = 0^\circ$) на рисунке. В результате получено шесть переходных (TS) и шесть основных состояний (1-6). При расчете относительных величин $V(\varphi)$ за нуль была принята полная энергия $E_{total}(6)$; все активационные барьеры V_{max} определены по отношению к этой величине. Исходя из $V(\varphi)$, можно предположить существование равновесных структур 1, 2, 3 и 6 при не очень больших температурах. Значения E_{total} состояний 1, 2, 3 и 6 (где $E_{total}(1) - E_{total}(6) = E_{total}(2) - E_{total}(3) = 5,8$ кДж/моль) свидетельствуют о практически равных возможностях реализации ротамеров в органическом синтезе, с преобладанием форм 3 и 6. Низкая величина активационного барьера $V_{max} = E_{total}(TS3, TS5) - E_{total}(4, 5) = 0,7$ кДж/моль свидетельствует о возможном дальнейшем превращении 4 в 3 и 5 в 6. Данные по внутреннему вращению вокруг C-C связи в молекуле *n*-пропилтиала показали отсутствие в веществе *цис*- или *транс*-конформаций, что вероятно связано с жесткостью двойной тиаловой связи и индуктивным влиянием тиаловой группы на углеводородную цепь.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ 1-(ГЕПТАДЕКЕН-8)-6,7-ДИМЕТОКСИ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНА МЕТОДОМ ВЭЖХ

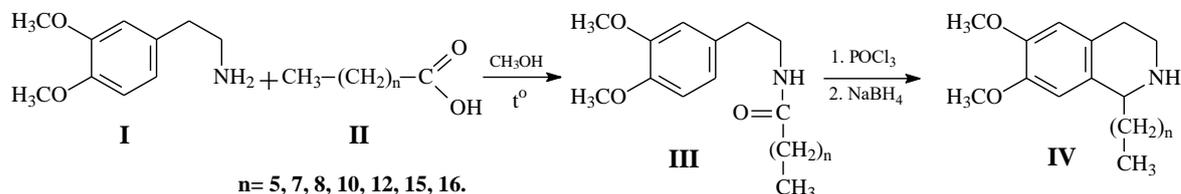
Саидов А. Ш., Узоков Ж. Р., Али-Ахунов А., Мухамадиев Н.К.

Самаркандский государственный университет, факультет естественных наук,
Самарканд, Узбекистан, E-mail: a-saidov85@mail.ru

Природные изохинолины и их производные обладают высокой фармакологической активностью и входят в состав многих лекарственных препаратов. Особый интерес с фармакологической точки зрения представляет получение соединений, сочетающих достаточно длинные углеводородные цепи с циклическим фрагментом тетрагидроизохинолина.

Цель – изучение кинетики реакции образования 1-(гептадекен-8)-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина методом ВЭЖХ.

Для синтеза целевых продуктов была использована простая схема синтеза: получение амидов(III) из гомовератриламина (I) и доступных жирных кислот (II, $n=7\div 18$) с последующей циклизацией по Бишлеру-Напиральскому и восстановлением 3,4-дигидроизохинолинов до тетрагидроизохинолинов (IV):



Были изучены качественный и количественный состав продуктов реакций методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1100, EclipseXDB-18, 3.5 μ m 3.0 \times 150 mm (растворитель CH₃OH:CH₃CN = 1:1, λ = 210 nm, ϑ = 0,500ml/min). Количество образующегося целевого продукта определяли методом абсолютной калибровки. Хроматографирование продуктов проводили по ходу реакции и при различных температурах.

На основе полученных результатов изучены кинетические характеристики реакции: определены порядок, константы скоростей и энергии активации. Предложены механизмы изученных реакций.

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА И ВОДЫ НА НАНОЧАСТИЦАХ НИКЕЛЯ, НАНЕСЕННЫХ НА РПОДЛОЖКИ С РАЗНОЙ РАБОТОЙ ВЫХОДА

Гришин М.В.¹, Гатин А.К.¹, Сарвадий С.Ю.^{1,2}, Харитонов В.А.¹, Шуб Б.Р.¹

¹ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

²МФТИ (ГУ), г. Долгопрудный

Средствами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии исследованы процессы взаимодействия молекулярного водорода и паров воды с наночастицами никеля, нанесенными на различные подложки. Наночастицы никеля, полученные методом выращивания в растворе обратных мицелл и имеющие на своей поверхности слой оксида, были нанесены на подложки, различающиеся электронным строением. Подложки были изготовлены из высокоориентированного пиролиитического графита (ВОПГ), а также кремния, алюминия и титана, покрытых тонкой оксидной пленкой. Для изучения процессов адсорбции, подложки с наночастицами выдерживались в камере СТМ в атмосфере выбранного газа при постоянном давлении $P = 1 \times 10^{-6}$ Торр в течение 30 минут, после чего с помощью сканирующего туннельного микроскопа проводили измерения вольт-амперных зависимостей в некоторых точках поверхности. В ходе эксперимента по адсорбции водорода было выявлено, что процесс восстановления наночастиц никеля при $T=300\text{K}$ проходит лишь, когда значение разности работ выхода для никеля и подложки составляет по модулю 0,3 эВ и более (подложки из титана и кремния). При этом знак заряда, возникающего на наночастицах из-за разности работ выхода, роли не играет. В остальных случаях (подложки из ВОПГ и алюминия) процессы адсорбции не наблюдаются. Эксперименты по адсорбции воды показали, что вода адсорбируется на наночастицах никеля как диссоциативно, так и без диссоциации, а форма адсорбции зависит от знака заряда, возникающего на наночастицах. В случае положительного заряда (подложки из ВОПГ и кремния) вода адсорбируются без диссоциации. Если же на наночастицах возникает отрицательный заряд (подложки из алюминия и титана), адсорбция проходит с диссоциацией. При этом значение по модулю разности работ выхода для никеля и подложки роли не играет.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ СЕРОЙ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ВОСТАНОВЛЕНИЯ СВЯЗИ «УГЛЕРОД-УГЛЕРОД» В УСЛОВИЯХ ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРОВ

Сухачев Я.П., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново
hi.chok.3@gmail.com

В реакциях жидкофазной гидрогенизации в качестве катализаторов используются переходные металлы. Известно, что активность и селективность катализаторов зависит от адсорбционной способности поверхности активного металла по отношению к реагирующим веществам. Экспериментально доказано, что целенаправленное введение в систему каталитических ядов способно выводить из зоны реакции активные центры поверхности с определённой энергией, тем самым, изменяя селективность и значительно увеличивая время жизни катализатора.

Цель данной работы – изучение влияния модификации поверхности скелетного никелевого катализатора в реакции восстановления двойной связи «углерод-углерод» сульфит-ионом.

В качестве катализатора использовали никель Ренея, приготовленный по известной методики. Катализатор имел удельную поверхность $90 \text{ м}^2/\text{г}$ и пористость $0,5 \text{ см}^3/\text{см}^3$. В качестве гидрируемого модельного соединения использовали диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК). Реакцию проводили в автоклаве типа Вишневого при избыточном давлении $0,8 \text{ МПа}$ и температура 303 К , в качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Исследование кинетики восстановления ДЭМК проводили статическим методом в изотермической закрытой системе при постоянном давлении водорода, выбранные условия соответствуют модели промышленного реактора.

Экспериментальные данные позволяют утверждать, что введение в каталитическую систему $1,95 \text{ ммоль}/\Gamma_{(\text{Ni})}$ незначительно понижало активность при давлении $0,8 \text{ МПа}$. Дальнейшее увеличение концентрации вводимого яда до $0,02 \text{ моль}/\Gamma_{(\text{Ni})}$ вызывало падения каталитической активности на 60% . Кроме того, в работе было показано, что сульфидирование поверхности никеля повышало время жизни катализатора.

ПОВЕДЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНА В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ

Токарева А.А., Газзаева Р.А.

ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет имени К.Л. Хетагурова», Владикавказ, e-mail tnastya95@yandex.ru

Известно, что триметиленовый цикл в арилциклопропанах способен окисляться под действием фенилиодозокарбоксилатов с образованием ацетатов соответствующих диолов. Фенилциклопропаны вступают в рассматриваемую реакцию только под действием более сильных электрофильных реагентов – фенилиодозотрифторацетатов [1]. В качестве реагента был использован фенилиодозобистрифторацетат (схема 1). Имеющиеся данные свидетельствуют об электрофильном характере этого процесса.

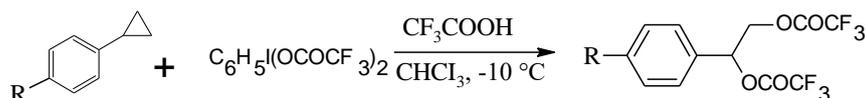


Схема 1

R = H (62%), I (54%), OCH₃ (98%)

Для выяснения влияния электрофильности фенилиодозокарбоксилатов на степень превращения арилциклопропанов, а также влияния строения последних на ход реакции нами изучено действие фенилиодозоацетата, фенилиодозотрихлорацетата, фенилиодозотрифторацетата и трис(трифторацетата) иода на бензилциклопропан и феноксициклопропан. Реакции проводились в смесях соответствующих кислот с CHCl₃ при 20 °С.

Оказалось, что фенилиодозоацетат с этими соединениями не реагирует, а фенилиодозотрихлорацетат и фенилиодозотрифторацетат реагируют с ними исключительно по малому циклу с образованием сложных эфиров. Фенилиодозотрифторацетат дает продукты размыкания малого цикла с более высокими выходами, чем фенилиодозотрихлорацетат. В случае феноксициклопропана наблюдалось осмоление реакционной смеси.

Список литературы

1. Газзаева Р.А., Сагинова Л.Г., Шабаров Ю.С. О действии йодозотрифторацетатов на арилциклопропаны. // ЖОрХ., 1984, т. 20, вып.1, с. 220-221.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ РАЗРЫВА СВЯЗИ Ge-O В ИНТЕРВАЛЕ 298-1500 К

Туровцев В. В., Орлов Ю. Д., Каплунов И. А.

ФБГОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь,
e-mail: turtsma@tversu.ru

Одной из важнейших характеристик при оценке реакционной способности в процессах химических превращений является энтальпия разрыва связи D . Существует значительный массив данных D , однако подавляющее количество величин определено при одной единственной температуре 298 К. Поэтому представляет интерес изучить температурную зависимость D в широком интервале.

Нами на основании литературных данных (экспериментальная частота (волновое число ω_{exp}), гармоническая частота (волновое число ω_{harm}) и постоянная ангармоничности χ), была получена температурная зависимость $D(\text{Ge-O})$ в интервале 298-1500 К (таблица).

$T, \text{ К}$	$D_T(\text{Ge-O}), \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$D_T(\text{Ge-O}), \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$
0	653.7	1000	669.8
298.15	659.0	1100	670.8
300	659.1	1200	671.6
400	661.1	1210	671.7
500	663.1	1211	671.7
600	664.8	1273	672.2
700	666.2	1300	672.4
800	667.6	1400	673.2
900	668.7	1500	673.9
923	669.0		

Показан рост $D(\text{Ge-O})$ с увеличением температуры.

ПОЛУЧЕНИЕ СШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ НА ОСНОВЕ СТАБИЛЬНЫХ ОЛИГОСТИРОЛЬНЫХ СМОЛ

*Фадеева К.С.¹, Вахонина Т. А.², Шарипова С.М.², Кутырев Г.А.¹, Дебердеев Р. Я.¹,
Дебердеев Т. Р.¹*

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, E-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru

²Институт органической и физической химии им.А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
E-mail: TanyaVakhonina@yandex.ru

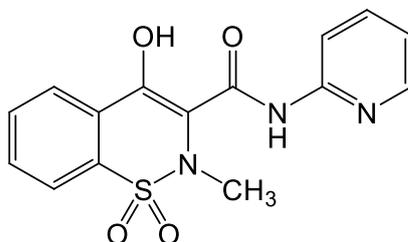
Была исследована возможность синтеза реакционноспособных олигомеров стирола методами катионной и радикальной полимеризации и получения на их основе сшитого полистирола. Для получения олигостирола путём катионной полимеризации использовали технический стирол, 88 % серную кислоту в качестве инициатора полимеризации и толуол для остановки реакции. Синтезы проводили при температуре 20-50 °С. Радикальную полимеризацию стирола вели при 80°С в присутствии перекиси бензоила. В результате были получены смолы различной вязкости, которые проявили стабильность при хранении в течение 6 месяцев. Вязкость синтезированных олигомеров измеряли на вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO, а структуру исследовали методом ¹H ЯМР на спектрометре AVANCE-600 МГц (Bruker). Анализ ¹H ЯМР спектров показал, что в продуктах, полученных путём катионной и радикальной полимеризации, содержатся соединения с ненасыщенными связями. Учитывая это, мы провели отверждение полученных олигостирольных смол. В качестве сшивающих агентов использовали дивинилбензол (ДВБ), триаллилизотиоцианурат (ТАИЦ) и олигоэфиракрилат (МГФ-9). Однако получить сетчатый полистирол на основе смолы, синтезированной путём катионной полимеризации, не удалось даже при большом содержании ДВБ (21 масс %) в композиции. Смолы синтезированные путём радикальной полимеризации отверждали 6 часов при 80 °С и 4 часа при 120 °С. Наилучшие результаты были получены для образцов, содержащих ДВБ (5 масс%) и МГФ-9 (10 масс%), для которых содержание гель-фракции составило 74,5% и 65,1%, соответственно. Образцы характеризуются хорошей химической стойкостью (вода, 10% р-р КОН, 10% р-р H₂SO₄); твёрдость по Шору D 84 усл.ед. Использование МГФ-9 в качестве отвердителя позволяет за счёт наличия полярных групп улучшить адгезионные свойства полистирола.

НАНОРАЗМЕРНАЯ ФОРМА III ПИРОКСИКАМА И ЕЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Абель А.С., Морозов Ю.Н., Федоров В.В., Шабатин В.П., Верная О.И.,
Шабатина Т.И., Сергеев Г.Б.

Кафедра химической кинетики
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

В настоящей работе методом динамической сублимации в потоке нагретого газа – носителя с последующей низкотемпературной конденсацией, осуществлена структурно – размерная модификация 4-гидрокси-2-метил-N-(2-пиридинил)-2Н-1,2-бензотриазин-3-карбоксамид 1,1-диоксида (пироксикама) и получена наноразмерная форма препарата. Структурная формула соединения приведена ниже.



Пироксикам - это эффективный нестероидный противовоспалительный препарат из класса оксикамов, используется в лечении ревматоидного и остеоартрита, первичной дисменореи, послеоперационной боли, может действовать как анальгетик, особенно в случаях, когда имеет место осложняющий воспалительный процесс. Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что криохимически модифицированный пироксикам представляет собой индивидуальную форму III, кристаллическая структура которой была недавно расшифрована [1], ее параметры: пространственная группа – P-1; $a = 8,0106(7) \text{ \AA}$, $b = 10,080(2) \text{ \AA}$, $c = 10,519(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 81,215(9)^\circ$, $\beta = 69,330(5)^\circ$, $\gamma = 69,827^\circ$, файл Кембриджской базы структурных данных (CCDC) - BYISEH07. Эффективная удельная площадь поверхности образцов составляет $13,5 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует размеру частиц $d_{ср} = 300 \pm 30 \text{ нм}$.

Список литературы

1. K. Naelapää, J. Van De Streek, J. Rantanen, A. D. Bond, *J. Pharm. Science*, 2012, **101**, No 11, 4214.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

Филатова А.Е., Манаенков О.В., Долуда В.Ю., Кислица О.В., Матвеева В.Г.

Тверской государственный технический университет, Тверь,
afilatowa@mail.ru

В представленной работе было проведено исследование механизма кинетики гидрогенолиза целлюлозы с использованием катализаторов нового типа на основе сверхсшитого полистирола в среде субкритической воды. В работе были использованы Ru-содержащие катализаторы нового типа на основе сверхсшитого полистирола (СПС) - 3 % Ru/СПС MN 270. Процесс проводили в стальном реакторе высокого давления объемом 50 см³ (Parr Ins., USA) при температуре 205 °С, парциальном давлении водорода 60 бар, времени процесса 1 час. Так как процесс гидрогенолиза целлюлозы является довольно сложным, проводили эксперименты, позволяющие изучить процесс гидрогенолиза глюкозы.

На основе полученных экспериментальных данных была составлена схема, по которой протекает гидрогенолиз глюкозы, а так же был проведен расчет энергии активации для глюкозы $E_a=55,54$ кДж/моль .

Также в работе было проведено сравнение каталитических характеристик Ru-содержащих катализаторов, приготовленных на основе СПС разных типов: СПС (MN 270), NH₂-СПС (MN 100) и SO₃H-СПС (MN 500). Было показано, что СПС марки MN 270 по сравнению с другими носителями обладает более развитой удельной площадью поверхности, в том числе удельной площадью поверхности микропор, что способствует формированию наноразмерных монодисперсных частиц активной фазы.

По результатам работы можно сделать вывод, что катализаторы на основе СПС могут стать основой для создания высокоэффективных каталитических систем, предназначенных для конверсии целлюлозосодержащей биомассы в важнейшее для химической и топливной промышленности сырьё – многоатомные спирты. Работа была выполнена при поддержке РФФИ (номера грантов: 13-08-00126, 15-38-20345).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ РАДИКАЛОВ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HCH}=\text{CH}_2$

Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.

ФГБОУ ВО Тверской государственный университет, Тверь,
chernova_elena_m@mail.ru

Исследование строения и свойств свободных радикалов (R^\bullet) необходимо для прогнозирования направления протекания различных химических и биологических процессов. Малое время жизни R^\bullet ограничивает применение экспериментальных методов исследования. В связи с этим на первый план выходят расчетные методы; среди них наиболее теоретически обоснованными и точными является неэмпирические квантово-механические методы. В комбинации в «квантовой теории атомов в молекулах» они позволяют исследовать электронную плотность радикалов: разделить ее на атомы и фрагменты и изучить внутримолекулярное взаимодействие.

Интересным видится исследование электронного строения радикалов, в которых свободная валентность располагается рядом с кратной связью. Здесь возможно делокализация электронной плотности неспаренного электрона по фрагменту с несколькими углеродами. Такие радикалы называются сопряженными и могут иметь несколько родительских молекул.

В работе проведено исследование электронного строения радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HCH}=\text{CH}_2$, где $n = 0 \div 9$. Оптимизация геометрии радикалов выбранного ряда проводилось в Gaussian'03 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Характеристики атомов и фрагментов получены с использованием программы AIMALL.

Перераспределение электронной плотности и плотности неспаренного электрона во фрагменте $-\text{C}^\bullet\text{HCH}=\text{CH}_2$, что позволяет оценить весь фрагмент как функциональную группу.

Выделен индуктивный эффект фрагмента $-\text{C}^\bullet\text{HCH}=\text{CH}_2$ на углеводородную цепь. Составлена качественная шкала групповых электроотрицательностей для изученного ряда сопряженных радикалов.

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH} \approx \text{CH} \approx \text{CH}_2$ Дополнительные исследования показали, что соединения гомологических рядов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HCH}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CHC}^\bullet\text{H}_2$ имеют тождественное электронное строение, которое может быть представлено в виде:



ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ПОЛИСУЛЬФОНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В ТВЁРДОЙ ФАЗЕ

Яковлев И.Д., Момзяков А.А., Киченин С.М., Дебердеев Т.Р.,

Дебердеев Р.Я., Какурина В.П., Киселёв А.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
г. Казань, igor_d_yakovlev@rambler.ru

Предлагается новый подход к синтезу полисульфона, который основан на ведении синтеза в твёрдофазном режиме. Известно 4 варианта ведения поликонденсации: в твёрдой фазе, в расплаве, в растворе и на межфазной границе. Но возможно совместить условия ведения процесса, при которых межфазное взаимодействие осуществляется в твёрдой фазе. При таком режиме ведения поликонденсации не нужно применять дорогостоящие растворители и затем регенерировать их, но реализация твёрдофазного синтеза сложное мероприятие, связанное с созданием специальных условий для взаимодействия твёрдофазной системы. Достичь этих условий позволяет планетарно-вальцовый экструдер, который представляет собой экструдер, вокруг центрального шнека которого вращаются дополнительные шнеки, так называемые сателлиты, что обеспечивает высокую площадь взаимодействия находящихся в материальном цилиндре реагентов. Экструдер состоит из восьми секций и в каждой из секций можно поддерживать определённый температурный режим, который обеспечивается теплоотводом через рубашку материального цилиндра.

Ведение процесса поликонденсации в таком режиме позволяет выполнять химическое взаимодействие в твёрдой фазе на границе раздела фаз, что в свою очередь сильно увеличивает скорость протекания реакции. Происходит это за счёт интенсивного перемешивания компонентов реакционной смеси и постоянного обновления границы раздела двух твёрдых фаз, что позволяет минимизировать диффузионные ограничения.