

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

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Пансионат «Березки»
Московская область,
2016 год

*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. Богданов А.В.
к.х.н. О.И. Громов

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель – академик А.Л.Бучаченко

Академик С.М.Алдошин, академик А.А.Берлин, д.х.н., профессор
А.Х.Воробьёв, академик М.П.Егоров, академик В.В.Лунин, профессор
М.Я.Мельников, академик В.И.Минкин, д.х.н., профессор В.А.Надточенко,
д.х.н. Т.Н.Ростовщикова, д.х.н., 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 № 16-33-10292).

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

КРИОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ КАК ИНСТРУМЕНТ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО И БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

¹Лозинский В.И., ¹Звукова Н.Д., ¹Иванов Р.В., ¹Кулакова В.К., ¹Подорожко Е.А., ¹Родионов И.А., ¹Рябев А.Н., ¹Щекольцова А.О., ²Цискаришвили А.В.

¹Лаборатория криохимии (био)полимеров
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова
Российской Академии Наук

²Отделение последствий травм опорно-двигательной системы и гнойных осложнений
Центральный научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии им. Н.Н.Приорова

Криоструктурирование – это подход к приданию определенным полимерным материалам особой макропористой морфологии, формируемой поликристаллами замороженного растворителя, последующее удаление которого оставляет в полимерной матрице сообщающиеся поры, размеры и архитектура которых зависит от типа системы, концентрации предшественников, природы используемого растворителя, условий криогенной обработки. Получаемые с помощью этой технологии препараты получили названия *криогели* (в случае, когда гелеобразование протекает в неглубоко замороженной среде) и *криоструктураты* (в этом случае после удаления кристаллической фазы замороженного растворителя сублимацией или криоэкстракцией получается крупнопористая полимерная губка). Подобные материалы благодаря сочетанию высокой пористости и хорошим механическим свойствам привлекают большое внимание в плане их использования для практических целей, особенно в таких областях, как биотехнология и материалы биомедицинского назначения.

Например, губчатые криогели, синтезированные криополимеризацией гидрофильных мономеров, оказались (после химической модификации для придания матрице необходимой функциональности) эффективными биоаффинными сорбентами для работы с вирусами и клетками. Различные криогели и криоструктураты на основе нетоксичных биополимеров (белки, полисахариды) были успешно использованы в качестве широкопористых подложек для трехмерного культивирования клеток человека и животных. Нековалентные (физические) криогели поливинилового спирта очень хорошо зарекомендовали себя как носители иммобилизованных ферментов и клеток микроорганизмов, а также в качестве гелевых матриц медицинского назначения (в частности, при разработке эмболизирующих и хемоэмболизирующих микрогранул). Полисахаридные и белковые губки, сформированные приемами криоструктурирования, эффективны для создания так называемых «депо-форм» лекарственных и антибактериальных агентов. Са-альгинатные криоструктураты представляют большой интерес в качестве покрытий на раны и ожоги, а также как кровоостанавливающие материалы. Все эти варианты биотехнологического и биомедицинского применения различных криогелей и криоструктуратов рассматриваются в докладе.

НАНОАССОЦИАТЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кондаков С.Э., Мельников М.Я.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г.Москва

Обсуждается явление самопроизвольного образования наноразмерных молекулярных ансамблей лекарственных препаратов и фармацевтических субстанций в водных растворах, так же называемых в литературе наноассоциатами.

Анализируются литературные и экспериментальные данные, свидетельствующие о существовании многопараметрической зависимости самопроизвольного образования наноразмерных молекулярных ансамблей от концентрации и химического строения растворенного вещества, а так же физико-химических свойств растворов.

Обсуждаются результаты экспериментальных исследований образования наноассоциатов в водных растворах.

Делается предположение о том, что наиболее вероятным механизмом формирования супрамолекулярных доменов является образование нековалентных связей между молекулами растворенного вещества и растворителя содержащего растворенный кислород.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПОИСК НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНОГО ПУТИ И ОЦЕНКА СКОРОСТИ ВЫХОДА ФОСФАТА ИЗ АКТИВНОГО ЦЕНТРА ФЕРМЕНТАТИВНОГО КОМПЛЕКСА Ras-GAP

Анучин Н.М., Лычко Л.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва.
e-mail: niko-anuchin@yandex.ru

Белки семейства Ras являются малыми ГТФ-фазами, отвечающими за передачу межклеточных сигналов и проявляющими сигнальную активность только в комплексе с молекулой гуанозинтрифосфата (ГТФ). Инактивация белка Ras осуществляется в результате гидролиза молекулы ГТФ до молекулы гуанозиндифосфата, ГДФ, протекающего медленно в отсутствие ферментативного комплекса с ГТФаза-активирующими белками (GAP). Скорость гидролиза в комплексе с белками GAP возрастает на несколько порядков. Потеря белком Ras ферментативной активности может приводить к неконтролируемому делению клеток и к онкологическим заболеваниям, что и обуславливает интерес к нему. Целью данной работы являлся поиск наиболее вероятного пути и оценка скорости выхода фосфата из активного центра ферментативного комплекса Ras-GAP после гидролиза ГТФ.

В данной работе с помощью методов молекулярной динамики был найден предполагаемый механизм пути выхода продукта гидролиза из активного центра ферментативного и комплекса и проведена оценка энергетических барьеров. Моделирование показало, что путь протекает в 2 стадии. На первой происходит выход фосфата из координационной сфере иона магния в активном центре. На второй происходит выход продукта гидролиза в раствор.

Для нахождения профиля потенциальной энергии реакции гидролиза ГТФ в работе был использован метод молекулярной механики. Вычисления были проведены с помощью программного пакета Namd. Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИЦЕЛЛЯРНЫХ И ЛИПОСОМАЛЬНЫХ ФОРМ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА МОДЕЛИ ОПУХОЛИ АКАТОЛ

¹*Бармин Р.А.*, ²*Неганова М.Е.*, ²*Тараканов П.А.*, ³*Мищенко Д.В.*

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, г. Москва, barmin.rn@gmail.com

²Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка, tarakanov_pa@ipac.ac.ru

³Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, mdv@icp.ac.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является наиболее интенсивно развивающимся методом среди органосохраняющего лечения онкозаболеваний. Оптимизация метода ФДТ с целью увеличения его эффективности является актуальной проблемой в настоящее время. Одним из наиболее известных в клинической практике порфиразиновых фотосенсибилизаторов (ФС) для ФДТ является фталоцианин цинка PcZn, однако он обладает высокой гидрофобностью, в связи с чем приготовление истинных водных растворов данного ФС не представляется возможным. Для создания потенциальной лекарственной формы был выбран ряд различных методов солюбилизации PcZn с использованием ПАВ, лецитиновых липосом и их комбинации. Был обнаружен сдвиг максимума поглощения с 670 нм в длинноволновую область спектра 740 нм для липосомальной формы PcZn, для смешанной формы - 820 нм, что расширяет возможности его клинического применения. В экспериментах *in vitro* на гомогенатах опухоли АКАТОЛ и здоровой ткани головного мозга мышей отмечена интенсификация пероксидного окисления липидов с ростом концентрации ФС и дозы облучения, что может свидетельствовать об увеличении концентрации $^1\text{O}_2$, либо O_2^{*-} . Наиболее активной при данной длине волны является липосомальная форма PcZn, что обусловлено наличием PcZn в виде J агрегата, обладающего более высокой фотохимической активностью. Установлено, что смешанная форма более стабильна к агрегационным изменениям с течением времени, по сравнению с липосомальной, что является важным критерием при создании устойчивых лекарственных форм. В зависимости от выбранного вида ПАВ показана возможность изменения спектра поглощения PcZn и повышения фотодинамической активности ФС не прибегая к его химической модификации, что значительно расширяет возможности для дизайна новых лекарственных форм с использованием уже применяемых в клинике ФС.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНОЙ ЭРОЗИИ МАССИВНЫХ И МОДЕЛЬНЫХ СПЛАВОВ Ni-M (M = Cr, Pt, Pd) В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ

¹Бауман Ю.И., ²Шорсткая Ю.В., ^{1,3}Мишаков И.В., ^{2,3}Плюснин П.Е., ^{2,3}Шубин Ю.В., ^{1,4}Ведягин А.А., ¹Серкова А.Н., ¹Буянов Р.А.

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

² ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г.Новосибирск

³ ФГАОУВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск

⁴ ФГАОУВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

E-mail: bauman@catalysis.ru

Хлорированные углеводороды являются важными продуктами или полупродуктами химической промышленности. В то же время, при производстве, например, винилхлорида в большом количестве образуются хлорорганические отходы (ХО). Компоненты ХО являются ксенобиотиками с выраженными канцерогенными свойствами. Перспективным способом утилизации отходов является каталитическая переработка сложных смесей хлоруглеводородов в наноструктурированный углеродный материал, протекающий по механизму карбидного цикла.

Было показано, что в данной реакции высокими каталитическими свойствами обладают самоорганизующиеся катализаторы, образованные в результате дезинтеграции массивных Ni-M сплавов. Например, катализаторы, сформированные в результате углеродной эрозии никель-хромового сплава, обеспечивают высокий выход углеродного продукта в разложении 1,2-дихлорэтана (свыше 500 г/г_{Ni}).

В докладе будут представлены результаты исследования влияния температуры на протекание процесса углеродной эрозии массивных и модельных сплавов Ni-M (M = Cr, Pt, Pd) в атмосфере C₂H₄Cl₂/H₂. Установлено, что для дезинтеграции никелевых сплавов в атмосфере хлоруглеводородов характерно наличие нескольких температурных режимов. Отдельное внимание будет уделено зависимости морфологии получаемого углеродного материала от температуры реакции разложения 1,2-дихлорэтана на Ni-M (M = Cr, Pt, Pd) катализаторах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60074 мол_а_дк.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО СУЛЬФАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Бойченко А.Н., Кротова И.Н., Шилина М.И.

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

Катализаторы на основе сульфатированного оксида алюминия и переходных металлов подгруппы железа эффективны в реакциях алкилирования бензола олефинами. Целью данной работы являлось выявление зависимости каталитической активности модифицированного кобальтом сульфатированного оксида алюминия от электронного состояния атома переходного металла на поверхности катализатора. Методом пропитки по влагоемкости сульфатированного γ - Al_2O_3 водными солями нитрата кобальта различной концентрации была получена серия катализаторов с содержанием кобальта 0,1-2 % масс. Активные центры катализаторов изучались методами ИК спектроскопии и электронной спектроскопии диффузного отражения. Каталитическую активность образцов тестировали в реакции жидкофазного алкилирования бензола октен-1 в температурном диапазоне 295-348 К.

Установлено, что основными продуктами реакции с выходом около 90% являются линейные моноалкилбензолы. Кинетика реакции на каталитической системе $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ описывается кинетическим уравнением первого порядка по олефину. Зависимость степени конверсии октена-1 от содержания Co в катализаторе носит экстремальный характер, максимум соответствует содержанию кобальта 0,3-0,5 % масс.

По данным электронной спектроскопии диффузного отражения электронное состояние кобальта на поверхности зависит от содержания металла в образце. При содержаниях Co меньше 1 масс. % в электронных спектрах диффузного отражения наблюдаются три интенсивные полосы поглощения: 16100, 17100, 18400 см^{-1} , относящихся к Co^{2+} в тетраэдрическом окружении. При увеличении доли кобальта в образцах в наблюдаемых спектрах появляется новое плечо поглощения в области 20000 см^{-1} , относящейся к Co^{2+} в октаэдрическом окружении. На основе полученных спектральных и каталитических данных установлено, что активным центром каталитической системы $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ в реакции алкилирования бензола октен-1 является Co^{2+} в тетраэдрическом окружении.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЕССЕРИВАНИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

^{1,2}*Брыжин А.А., ¹Али-заде А. Г., ²Горбунов В.С., ¹Тарханова И. Г.*

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: alexandrbr93@gmail.com^{1,2}

Современная система международных экологических стандартов требует от нефтепродуктов ультранизкого содержания сернистых соединений. Среди способов очистки топлив особое внимание уделяют окислительному обессериванию - альтернативе дорогостоящей гидроочистке. В работе предложены композиции металлсодержащих ионных жидкостей иммобилизованных на поверхности пористых носителей для окисления тиофена в углеводородной среде. Органические катионы замещенного имидазолия вместе с анионами форфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой гетерополикислот закреплены на поверхности силикагеля за счет ковалентных силоксановых связей или путем адсорбции на γ - Al_2O_3 . Методом ПАЛДИ установлен состав активных компонентов катализатора. Природа кислотных центров на поверхности образцов определена методом ТПД- NH_3 .

Каталитические свойства полученных композиций исследованы в модельной реакции окисления тиофена пероксидом водорода в изооктане. Анализ продуктов осуществляли методами ПМР и ГЖХ. Определено влияние различных факторов на протекание процесса. Проведено сравнительное испытание Mo и W - содержащих композиций в нескольких последовательных циклах.

Помимо рассмотренного модельного процесса, проведена оценка возможности применения синтезированных композиций для окислительного обессеривания прямогонной дизельной фракции, и экстракта сланцевой нефти в прямогонном бензине. Анализ топлива проводили рентгенофлуоресцентным методом. Показано, что использование катализаторов на основе Mo и W - содержащих ИЖ позволяет уменьшить концентрацию общей серы на 60-85%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №15-03-01995).

МОДЕЛИРОВАНИЕ НУКЛЕАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Галиуллина Г.М., Орехов Н.Д., Стегайлов В.В.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва,
Московский физико-технический институт, Долгопрудный
gulnaz_g@inbox.ru

В работе [1] в рамках метода молекулярной динамики (МД) с использованием реакционных потенциалов исследовано образование углеродных структур из газовой фазы. Использовались силовые поля ReaxFF (Reactive Force Field) и AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Bond Order potential), которые способны описывать реакционную природу соединений. Вычисления проводились с помощью программного пакета LAMMPS.

Расчеты прямыми методами МД показали, что в модели ReaxFF, параметризованной для углеводородов, из атомарного углерода при сверхбыстром охлаждении системы появляются линейные цепочки, которые впоследствии способны образовать кристалл карбина (sp^1 -гибридизованная форма углерода). Однако, потенциал AIREBO не дал подобных результатов. Т.к. обе модели активно используются научным сообществом для изучения углеродных структур, был проведен сравнительный анализ методами контролируемой молекулярной динамики, построены карты эквипотенциальных поверхностей. Полученные результаты показали наличие потенциальных барьеров порядка нескольких эВ в модели ReaxFF, которые атомы при выбранной температуре не могут преодолеть. Карты поверхностей продемонстрировали, что барьеры для потенциала AIREBO меньше, и атомы могут их преодолеть. Поэтому при использовании модели AIREBO нуклеация идет более активно, а образующиеся структуры - более стабильны по сравнению со структурами, полученными в модели ReaxFF. Этих недостатков лишена новая параметризация ReaxFF для гомогенного углерода, о чем свидетельствуют результаты расчетов.

[1] Galiullina G.M., Orekhov N.D., Stegailov V.V. *Nucleation of carbon nanostructures: molecular dynamics with reactive potentials* / Journal of Physics: Conference Series - *excepted*

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА С КЛАСТЕРАМИ Pd₂₁ И Pd₃₀

Данилов Ф.О., Шамсиев Р.С.

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, г. Москва, fillcolens@mitht.ru

Очистка стирола от примесных количеств фенилацетилена (ФА) является актуальной задачей современной каталитической химии. Традиционно эти примеси очищают парциальным гидрированием в присутствии палладиевых катализаторов. Для понимания механизма этой реакции необходима детальная информация о каждой ее стадии, которую можно получить с помощью квантово-химического моделирования. В настоящем докладе представлены результаты моделирования адсорбционного взаимодействия ФА с поверхностью Pd.

Расчеты выполнены в рамках полноэлектронного скалярно-релятивистского приближения метода DFT (PBE/L11). В качестве моделей поверхности Pd рассмотрены кластеры Pd₂₁ и Pd₃₀. Расположение атомов верхнего слоя в этих частицах близко соответствует строению грани Pd {111}.

Согласно расчетам, сближение молекулы ФА с поверхностью кластеров протекает безбарьерно. За счет взаимодействия ацетиленового фрагмента молекулы ФА с атомами Pd энергия её адсорбции достигает -54.5 и -47.5 ккал/моль соответственно для кластеров Pd₂₁ и Pd₃₀. Контакт ароматического фрагмента с поверхностью частиц Pd₂₁ и Pd₃₀ приводит к дополнительному понижению энергии системы на 9-11 ккал/моль.

В присутствии преадсорбированных атомов водорода величина $E_{\text{адс}}$ молекулы ФА становится менее отрицательной. Так, наличие на поверхности Pd₂₁ всего 2-х атомов H изменяет $E_{\text{адс}}$ с -54.5 до -48.5 ккал/моль. В случае адсорбции молекулы ФА на поверхности частицы Pd₃₀(H)₈ энергия адсорбции повышается до -32.0 ккал/моль.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 16-33-60190).

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПОКРЫТЫХ СЛОЕМ УГЛЕРОДА

Дементьев А.Ю., Петрова Е.П., Морозов Ю.Н., Шабатина Т.И.

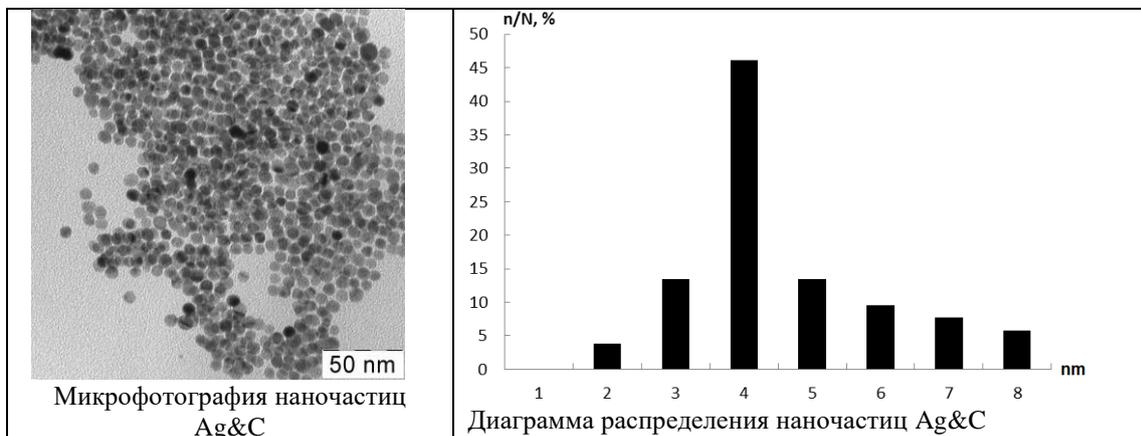
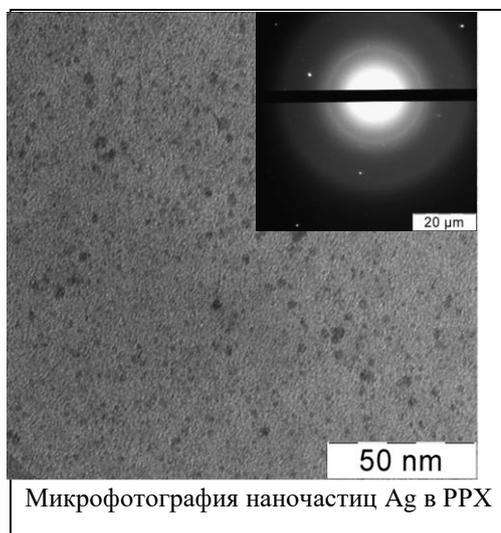
Кафедра химической кинетики
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
alexdamon@mail.ru

Нанокompозитные материалы привлекают все больший интерес благодаря разнообразию их различных свойств. Наиболее привлекательными объектами изучения являются нанокompозиты на основе структуры ядро – оболочка, такие как металл, покрытый углеродом. Наночастицы серебра, капсулированные в поли-*n*-ксилилене (РРХ), были получены методом низкотемпературной соконденсации в условиях высокого вакуума (10^{-5} мм.рт.ст.). Для контроля скоростей конденсации потоков паров серебра при разных температурах испарения металла применяли метод 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.

При дальнейшем вакуумном пиролизе (650-700°C) образцов происходит формирование гибридных наночастиц Ag&C. Образцы изучены методом ПЭМ, электронной дифракции, КР спектроскопии, низкотемпературной адсорбции. Средний размер таких частиц составил $(6,8 \pm 1,0)$ нм, что немного больше в сравнении с исходными частицами, из которых и был получен образец, вследствие образования углеродной оболочки. Удельная площадь поверхности составила $68 \text{ м}^2/\text{г}$.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10365.



ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ П-КСИЛИЛЕНА МЕТОДОМ IN SITU ДСК В ВАКУУМЕ

¹*Дмитряков П.В.*, ²*Бузин А.И.*, ²*Стрельцов Д.Р.*, ¹*Завьялов С.А.*, ¹*Чвалун С.Н.*

¹НИЦ «Курчатовский институт», 123182 г. Москва, пл. Ак. Курчатова 1

²ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393 г. Москва, ул. Профсоюзная 70

dmitryakov@mail.ru

Разработана конструкция ячейки ДСК, встроенного в вакуумную установку для газофазной полимеризации на поверхности, а также электроника и программное обеспечение для управления калориметром. Проведена температурная калибровка и калибровка теплового потока данного калориметра в широком температурном интервале. Определены постоянные времени калориметра и отработана методика деконволюции ДСК кривых. Температурный диапазон и тепловой эффект реакции полимеризации *n*-ксилилена согласуются с данными полученными ранее на калориметре Perkin Elmer DSC7 [1]. Обнаруженные отличия в зависимости энергии активации от степени конверсии могут быть объяснены влиянием процесса переноса образцов из вакуумной установки в ячейку коммерческого ДСК. Используя компенсационный эффект сделана оценка модели реакции $f(\alpha)$, которая неплохо совпадает с моделью Аврами-Ерофеева А2.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты №15-03-08502 и №15-03-04149, а также гранта Президента РФ МК-5990.2016.3

[1] Streltsov D.R., Buzin A.I., Dmitryakov P.V., Bessonova N.P., Kamasa P., Ivanov D.A., Chvalun S.N. *Thermochimica Acta* (2013) **573** 175-180.

ДВУХСТАДИЙНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ НЕФТЕШЛАМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

¹Домашкин А.А., ¹Рахманов Э.В., ¹Мовсесян А.К., ¹Акопян А.В., ²Иванов Е.В.

¹Московский Государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет

²РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина Москва Ленинский проспект
65

Окислительное обессеривание нефтешламсодержащего сырья с использованием пероксида водорода и соединений переходных металлов с последующим термическим воздействием на продукты окисления сернистых соединений позволяет довести степень обессеривания до 83%.

Ключевые слова: нефтяные шламы, пероксид водорода, окислительное обессеривание.

Предметом настоящей работы было обессеривание нефтешламсодержащего сырья (НШС), проводившееся в две стадии, первой из которых было собственно окисление пероксидом водорода присутствующих в НШС сернистых соединений, а на второй осуществлялось термическое разложение образующихся продуктов окисления – сульфонов. Процесс окисления ускоряется при использовании катализаторов на основе молибдена и вольфрама и увеличении взятого количества пероксида водорода. Высокоэффективное перемешивание увеличивает площадь контакта фаз, а межфазный переносчик ЦТМАБ способствует протеканию окисления сернистых соединений за счет переноса окислителя из водной в органическую фазу. Полученные результаты показывают, что с увеличением количества пероксида водорода общее содержание серы в обессериваемом НШС уменьшается: после окисления и термолиза реакционной смеси при 360°C удалось довести степень обессеривания НШС до 83%.

Исследования проводились в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 14.577.21.0106, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0106).

РАЗЛИЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ГИДРИДНОГО ПЕРЕНОСА В РЕАКЦИИ АЛЛИЛИРОВАНИЯ НОРБОРНАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЙФОСФИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Дураков С.А., Флид В.Р., Марцинкевич Е.М., Дегтярева Л.Ю.

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, s.a.durakov@mail.ru

Одной из наиболее интересных и важных реакций с участием норборнадиена (НБД) является его аллилирование, позволяющее получать сложные карбоциклические структуры, содержащие метиленовые, винильные, аллильные и метиленициклобутановые фрагменты. Аллилирование НБД аллилформиатом в присутствии Pd – катализаторов отличается от реакций с другими аллиловыми эфирами по характеру переноса водорода. Кроме продуктов одинарного и двойного аллилирования НБД обнаружены соединения гидроаллилирования, образующиеся в результате восстановительного присоединения аллильного фрагмента, а также продукты гидрирования и гидроформилирования

Из-за высокой реакционной способности молекулы НБД проблемы избирательности в реакциях с его участием имеют первостепенную важность. На примере реакции аллилирования НБД продемонстрированы возможности управления направлениями гидридного переноса водорода с различной скоростью и селективностью при использовании фосфинов в качестве стабилизирующих лигандов. Спектральными методами исследованы пути формирования палладиевых катализаторов, определены ключевые интермедиаты. Установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы.

Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью. Выявлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры. Селективность и количество каталитических циклов зависят от лигандного окружения металла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-03-00419).

ПАРАМАГНИТНЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ НИКЕЛЯ В НЕКОТОРЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Замалютин В.В., Дураков С.А., Флид В.Р., Шамсиев Р.С.

Московский Технологический Университет (МИТХТ), Москва,
zamalyutin@mail.ru

Значительный рост интереса исследователей к парамагнитным соединениям никеля за последние два десятилетия связан с выяснением роли таких частиц в каталитических процессах, протекающих как в живых организмах, так и в препаративном органическом синтезе.

ИК- и ЭПР-анализ спектров ряда биологических систем дает убедительные доказательства участия парамагнитных частиц никеля (I) в аэробной фиксации CO и CO₂ различными микроорганизмами [1].

Использование спиновых ловушек **ТЕМРО** ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксиданил) и **БГТ** (бутилгидрокситолуол) в карбоксилировании бензилгалогенидов диоксидом углерода CO₂ в присутствии соединений Ni(II), РСрз·НВF₄ и металлического **Zn** подтверждает участие частиц Ni(I) в каталитическом цикле. Показано, что в отсутствие восстановительных агентов продукты карбоксилирования не образуются [2].

При взаимодействии гомолигандных аллильных комплексов никеля Ni(η³-all)₂ с норборнадиеном (NBD) в отсутствие традиционных стабилизирующих Р-содержащих лигандов методом ЭПР зафиксирован парамагнитный комплекс никеля (I). Основные стадии циклодимеризации NBD нашли экспериментальное и теоретическое обоснование методом DFT/PBE. Теоретически обоснован “гидридный” маршрут димеризации NBD. Экспериментально доказано наличие гидридов никеля в каталитической системе [3].

На основании кинетических и спектральных данных предложен непротиворечивый механизм гомосочетания арилгалогенидов на основе комплексов никеля с диазабутадиеновыми лигандами. Подтверждено участие в нем парамагнитных частиц никеля (I), зафиксированных методом ЭПР [4].

При изучении каталитической реакции Сузуки-Мияура с использованием комплексов никеля с различными органическими лигандами методами ЭПР и парамагнитным ¹H ЯМР доказана важная роль частиц Ni(I) в реакциях кросс-сочетания [5]. Выделены и полностью охарактеризованы основные интермедиаы Ni(I), Ni(II), Ni(III), участвующие в каталитическом цикле кросс-сочетания арилгалогенидов с реактивами Гриньяра в присутствии бис(амидо)никеля(II) [6]. Полученные данные, по-видимому, свидетельствуют о ключевой роли частиц Ni (I) и Ni (III) в заключительной окислительно-восстановительной реакции, регенерирующей катализатор.

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

- [1]. Bender G., et al. *Biochemistry*, 2010, **49**, 7516.
- [2]. León T., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 122.
- [3]. Шамсиев Р.С., и др. *Журнал органической химии*, 2013, **3**, 358.
- [4]. Valaeva V.N., Flid V.R. et al. *Russ. J. Org. Chem.*, 2011, **47**, 1734.
- [5]. Guard L., et al. *Angew. Chem.*, 2015, **127**, 1.
- [6]. Lipschutz M., et al. *Angew. Chem.*, 2014, **126**, 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ЛЮМИНОЛ-ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА С ПОМОЩЬЮ ОПТИЧЕСКОГО КИСЛОРОДОМЕРА¹

Зайцев Н.К., Ибрагимова Д.А., Мельников П.В., Камиль Осамах Мохаммед

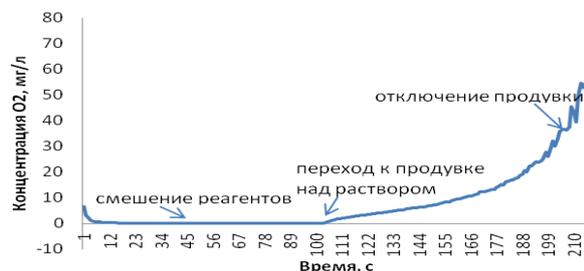
Московский технологический университет (МИТХТ), город Москва,
email: ibrashechka05@mail.ru

Система люминол-перекись водорода - известная хемилюминесцентная реакция, которая широко применяется для обнаружения многих веществ, в первую очередь АТФ. Её механизм очень сложен и до конца не выяснен. В некоторых источниках предполагается, что в данной реакции выделяется азот. В ходе ряда исследований реакции люминола в щелочи с перекисью водорода воспроизводимый отклик на внесение модельного катализатора ($K_3[Fe(CN)_6]$) отсутствовал. Однако выяснено, что при появлении крупных пузырьков газа воспроизводимость существенно улучшается.

В настоящей работе мы попытались определить природу выделяемого газа и изучить процесс смешения реагентов.

Для проверки гипотезы о выделении кислорода мы использовали сравнительно новый метод детектирования, основанный на оптическом измерении. Использование традиционных кислородометров типа электрода Кларка затруднено, из-за электрохимической активности перекиси водорода.

Измерения концентрации кислорода (рис. 1) проводили в герметичной кювете через прозрачную стенку. Систему продували инертным газом: перед смешением его пропускали непосредственно через оба раствора, затем смешивали, и через некоторое время оставляли лишь ток газа над раствором. На рис. 1 видно, что до и после смешения реагентов концентрация кислорода практически нулевая, из-за продолжающейся продувки, но почти сразу после



прекращения продувки раствора наблюдается скачок концентрации кислорода, хотя его доступ извне блокирован подачей инертного газа, т.е. гипотеза о выделении кислорода подтверждается.

Рис.1. Зависимость концентрации кислорода от времени при смешении реагентов: люминол в щелочи и перекись водорода

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-03-00722 А

КОМПОНЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

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

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Москва, e-mail: Yiruma96@mail.ru

В настоящее время модификация катализаторов процесса окислительной демеркаптанизации является одним из наиболее перспективных и многообещающих направлений в нефтехимии. Из различных методов предвидения каталитической активности можно выделить использование кинетической модели процесса. Кинетическое моделирование – важное направление дальнейшего развития химической промышленности. Оно является основой для создания высокоэффективных химических производств и позволяет оптимизировать проведение химико-технологических процессов.

Из ряда методов окислительной демеркаптанизации наиболее интересным для исследования, с точки зрения его эффективности, является процесс с использованием гетерогенного катализатора на основе ионных жидкостей. Такие катализаторы способны окислять меркаптаны до дисульфидов в отсутствие водно-щелочной фазы, что является их преимуществом.

Оценить активность катализаторов позволяет применение таких теорий, как мультиплетная теория катализа А.А.Баландина и соотношение Бренстеда-Поляни.

В настоящей работе проведены сравнительные испытания активности катализаторов, содержащие различные силикатные и углеродные носители, пиридиновые или имидазольные компоненты ионных жидкостей и соли металлов (Cu, Co) в реакциях окисления додецилмеркаптана и диэтилсульфида.

Обобщение выявленных данных по полученным моделям позволяет говорить о создании общей кинетической модели процесса в присутствии вышеперечисленных. Отличие в параметрах моделей кинетического описания отражает различную сорбционную способность поверхности минерального носителя и органической составляющей активного компонента катализаторов по отношению к меркаптану и кислороду, а также геометрию катализаторов и энергию связей.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО D,L-ПОЛИЛАКТИДА С ОДНОВРЕМЕННОЙ ИМПРЕГНАЦИЕЙ ПАРАМАГНИТНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂

Иванова Т.А., Чумакова Н.А., Голубева Е.Н., Воробьёва Н.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Tatianaivanovamsu@gmail.com

Пористые биоразлагаемые полимеры являются перспективными материалами для изготовления временных протезов различных тканей и органов (матриков). По мере деградации материала матрикс замещается собственными тканями организма, постепенно прорастающими сквозь поры полимера. Для предотвращения воспалительных процессов и стимуляции роста тканей в полимерную матрицу могут быть добавлены биологические активные вещества. В последнее время для изготовления пористых материалов используют технологии на основе сверхкритического диоксида углерода.

Настоящая работа посвящена разработке методики получения пористых биоразлагаемых матриков на основе D,L-полилактида с одновременной импрегнацией биологически активными веществами в среде сверхкритического CO₂. В качестве вводимых допантов использовали стандартный спиновый зонд ТЕМПОН и биологически активное вещество - спин-меченый дигидрокверцетин. Использование парамагнитных молекул даёт возможность анализировать полученные образцы при помощи спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Были проведены эксперименты по изучению локального концентрирования и макроскопического распределения допантов в образцах, а также зависимости пористости матриков от условий проведения сверхкритического вспенивания. В результате проведенных экспериментов было установлено отсутствие локального концентрирования парамагнитных веществ в матрице полилактида. Наблюдается небольшое изменение средней концентрации допанта по длине образца. Показано, что пористость полимера в целом соответствует требуемой, однако проходимость пор для водных растворов красителей составляет около 1мм, что недостаточно для практического использования полученных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00333)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СПОСОБНОСТИ МАТРИЧНОЙ МЕТАЛЛОПРОТЕИНАЗЫ ММР-2.

Капуста Д. П., Хренова М. Г., Фирсов Д. А.

МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, лаборатория химической кибернетики, Москва, limaka@mail.ru

В настоящей работе моделируется влияние водного окружения на активный центр матричной металлопротеиназы ММР-2. Для анализа влияния растворителя рассчитывается электростатический потенциал, создаваемый атомами растворителя на атомах фермент-субстратного комплекса, находящихся вблизи активного центра. В работе рассматриваются различные топологии водного окружения: сфера, центрированная в активном центре фермента, сфера, центрированная в центре масс фермента, равномерный слой молекул воды. Построены зависимости электростатического потенциала от количества растворителя.

Для изучения изменения электростатического потенциала во времени используется метод молекулярной динамики (МД). Проведен анализ изменения электростатического потенциала на атомах фермента по ходу МД-траектории. В ходе работы выявлены закономерности изменения потенциала растворителя в зависимости от локальной конфигурации его молекул. Показано, что электростатический потенциал не является стабильной величиной по ходу МД-траектории, а также продемонстрировано, что значения потенциала, усредненные по некоторому объему фазового пространства, могут являться характеристикой структуры водного окружения.

СИНТЕЗ Pd/C КАТАЛИЗАТОРОВ ПИРОЛИЗОМ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК, ПРОПИТАННЫХ РАСТВОРОМ НИТРАТА ПАЛЛАДИЯ: ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПИРОЛИЗА

Клоков С.В., Локтева Е.С., Черняк С.А.

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

Два катализатора Pd/C, полученные в [1] пиролизом в различных условиях опилок березы, пропитанных раствором Pd(NO₃)₂, проявили высокую эффективность в газофазном ГДХ хлорбензола, однако в мультифазном ГДХ гексахлорбензола активным оказался только образец, полученный при более мягких условиях пиролиза. По данным ПЭМ, средний размер частиц Pd⁰ в обоих образцах примерно совпадает (2-4 нм), однако при использовании более жестких условий пиролиза (сокращенная стадия нагревания, более продолжительное изотермическое нагревание при 430°C) значительная часть частиц Pd покрывается углеродной оболочкой.

В настоящей работе более подробно изучено влияние условий пиролиза, а именно продолжительности нагрева до температуры пиролиза и изотермического пиролиза (430°C) на свойства Pd/C катализаторов, получаемых этим методом.

Таблица 1. Условия пиролиза и физико-химические свойства катализаторов Pd/C

Образец	Время нагрева до T пиролиза, ч	Время выдержки при T пиролиза, ч	S _{ВЕТ} , м ² /г	I _D /I _G (данные КР)	Описание частиц Pd (по данным СЭМ)
Pd/C(1-4)	1	4	39 ± 4	~1.02	Инкапсулированные
Pd/C(1-2)	1	2	35 ± 4	~1.01	Без оболочки
Pd/C(2-2)	2	2	158 ± 16	~0.86	С оболочкой и без

Как видно из табл. 1, продолжительность нагрева до температуры пиролиза оказывает существенное влияние на удельную площадь поверхности и на соотношение интенсивности D- и G-линий в спектрах КР (I_D/I_G), характеризующее дефектность структуры. По-видимому, медленное нагревание до температуры пиролиза способствует формированию более упорядоченной и пористой структуры. По данным СЭМ, в образце Pd/C(1-4) присутствуют покрытые углеродной оболочкой сферические частицы Pd размером от 25 до 250 нм. Образец Pd/C(1-2) содержит сферические частицы Pd размером от 15 до 250 нм. В образце Pd/C(2-2) присутствуют как покрытые углеродной оболочкой, так и не покрытые частицы Pd размером от 15 до 250 нм. Соотношение количества покрытых и непокрытых углеродом частиц зависит от общей продолжительности пиролиза и особенно его изотермической стадии. Видимо, продолжительный изотермический пиролиз способствует образованию на поверхности частиц карбида PdC_x (x ≤ 0.14). Это облегчает формирование углеродной оболочки, которую мы наблюдаем на снимках СЭМ. Для более детального изучения этой возможности необходимо определить межплоскостные расстояния в палладиевых частицах методом электронной дифракции с использованием ПЭМ ВР.

Отметим, что во всех образцах должны присутствовать также частицы палладия размером менее 25 нм, поскольку при картировании распределения Pd по поверхности наблюдается его присутствие вне наблюдаемых методом СЭМ крупных частиц.

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

[1] S.V. Klokov, E.S. Lokteva, E.V. Golubina et al. Catal. Communs, 2016, **77**, 37.

ОПТИЧЕСКИЙ КИСЛОРОДОМЕР С ЯЧЕЙКОЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ДЫХАНИЯ И СУБСТРАТНОЙ СПЕЦИФИЧНОСТИ В МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ²

Мельников П.В., Кожухова А.Е., Зайцев Н.К.

Московский технологический университет (МИТХТ), г. Москва,
melnikovsoft@mail.ru

Изучение кинетических зависимостей процессов, протекающих в системах с потреблением или выделением кислорода, например, дыхания одноклеточных организмов, в том числе при различных токсических воздействиях, а также оценка активности ферментов, катализирующих реакции с участием кислорода, являются важными задачами современной химии и микробиологии. Количественное измерение *in situ* содержания кислорода в таких системах возможно с использованием оптического кислородомера «Эксперт-009» со специальной ячейкой.

Микробиологическая ячейка для оптического датчика представляет собой стеклянную кювету с герметичной крышкой размером 10×10 мм и объемом 3,5 мл. На внутреннюю стенку нанесен тонкий слой чувствительного к содержанию кислорода красителя. Кювета закрепляется на насадке оптического датчика и фиксируется колпачком. Измерение концентрации кислорода производится непосредственно через прозрачную стенку без разгерметизации. Конструкция ячейки позволяет в процессе измерения вводить в нее с помощью шприца другие вещества, например токсиканты или различные субстраты, давая возможность детально изучать различные биохимические процессы.

Достоинством кюветы является её малый объем, что позволяет использовать небольшое количество биологического материала.

На данном этапе работы датчик мгновенно реагирует на изменение содержания кислорода при внесении биологической среды в ячейку. Время выхода на стационарный режим при переходе от раствора насыщенного кислородом воздуха к бескислородной среде (раствор дитионита натрия) происходит в течение 40 секунд, обратный процесс происходит практически вдвое быстрее. Полученные характеристики достаточны для долговременных и среднесрочных измерений. В настоящее время ведется работа по уменьшению времен отклика датчика и по доработке конструкции ячейки для количественных измерений быстрых процессов.

² Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», соглашение № 14.574.21.0062

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ РЫБНОГО КОЛЛАГЕНА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Козина М.А., Корокин В.Ж., Рябов А.Д.

Национальный Исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, e-mail: kozinamarina1@yandex.ru

Композиционные материалы для восстановления дефектов костной ткани на основе коллагена нашли широкое применение в практике. В то же время проблема разработки новых аналогов таких материалов остается актуальной. В частности, в последнее время большое внимание уделяется материалам с рыбным коллагеном. Он имеет целый ряд преимуществ по сравнению с аналогом животного происхождения. Это, в первую очередь, большее структурное сходство с коллагеном человека, обеспечивающее высокий уровень биосовместимости.

Целью данной работы является получение новых материалов на основе рыбного коллагена, который может представлять интерес как заменитель тканей человеческого организма.

Получены новые сополимеры рыбного коллагена с виниловыми мономерами с небольшим содержанием синтетических фрагментов. Синтез осуществляли в присутствии радикального инициатора, дозируя виниловые мономеры. Выделение композиционного материала коллагена с наногидроксиапатитом наблюдали при совместном соосаждении компонентов из раствора. Образцы материалов, проанализировали по составу и строению с использованием химических и физико-химических методов. Выделение коллагена и получение наногидроксиапатита осуществляли по методикам, описанным в патенте РФ 2567171 (2014) и заявке на патент №2015154409 (от 17.12.2015), соответственно.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ТРИЭТИЛБОРАНА КАК ИНИЦИАТОРА ПРИ КОМПЕНСАЦИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛАКРИЛАТА И ВИНИЛОВОГО ЭФИРА

Козина Т.А. Маткивская Ю.О. Часова Ю.О.

Национально-исследовательский Нижегородский Государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, *e-mail*: kozina.tanya.t98@gmail.com

Исследование механизма роста полимерных цепей «живой» полимеризации в системах, инициируемых бороксильными радикалами, представляет большой интерес в современном научном мире. Свойства синтезированных таким методом полимеров, и особенно сополимеров уникальны в силу однородности по молекулярной массе.

Целью работы является получение данных о реакционной способности триэтилборана, как источника стабильных бороксильных радикалов, на примере компенсационной сополимеризации бутилакрилата и винилбутилового эфира при кипении и избытке последнего. Моделирование условий процесса осуществляли путем варьирования условий активации триалкилборана из комплекса с амином.

Для всех полученных образцов были определены состав и строение с использованием методов ИК и ЯМР ^{13}C спектроскопии. Оказалось, что все образцы имеют практически эквимольный состав и близкое к чередующемуся строение сополимера, как это имело место и ранее при инициировании процесса динитрилом азоизомаасляной кислоты [1].

Анализ молекулярно-массовых характеристик показал, что во всех исследованных случаях формирования макромолекул по механизму «живых» цепей за счет участия бороксильных радикалов и сополимера, образованного за счет бимолекулярного обрыва идут параллельно. Установлено также, что способ введения метакриловой кислоты оказывает влияние на соотношение фракций сополимеров, образованных разными центрами роста.

[1] Гераськина Е.В. дисс. канд. хим. наук «Синтез сополимеров на основе виниловых мономеров с применением компенсационного метода и их использование в качестве модификаторов вязкости смазочных масел» - 2015г – 186 стр.

АКТИВНОСТЬ ГАЛОГЕН-АНИОНА КАК УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ В РЕАКЦИИ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Кольцов С. И., Беляцкий М.К.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Тюменский государственный университет", г. Тюмень, senjakolt@ya.ru

Для анализа сернистой нефти необходимо наличие эталонных соединений классов тиолов и сульфидов. Возможными соединениями данного типа могут быть производные 2-феноксиэтанола. Описанные в литературе способы синтеза основаны на использовании высокотоксичного иприта или комплекса золота. Легкополучаемый 2-феноксиэтилхлорид в реакцию с тиомочевинной, на данный момент являющейся классической для получения тиолов, не вступает. Нами исследовано модифицирование последней реакции иодид-анионов.

Логично предположить, что иодпроизводные проявляют большую активность в замещении, чем хлорпроизводные, однако в органическом синтезе следует по возможности избегать лишних стадий. Следовательно, имеет смысл проверить возможность каталитического влияния иодида калия в присутствии межфазного переносчика ТБАХ для реакции хлорпроизводного.

Синтез заключается в реакции тиомочевинной с 2-фенокси-1-иодэтаном. Образовавшуюся изотиурониевую соль обрабатывают щёлочью, тем самым гидролизуют её до тиола. Затем смесь подкисляется для выделения продукта из возможного тиолята.

Реакция проводилась между эквимольными количествами субстрата и мочевины в C_2H_5OH (95%) по стандартной методике. Иод-производное получалось *in situ* путём добавления в реакционную массу иодида калия и ТБАХ.

Анализ реакционной смеси проводился хроматомасс-спектрометрическим методом на приборе «Trace GC Ultra».

Было обнаружено, что реакция с хлорпроизводным в присутствии иодида калия дала сульфид с выходом 30%, а так же ряд побочных продуктов. Это объясняется не полным протеканием реакции замещения тиомочевинной хлорид-аниона. Остаточный субстрат в момент обработки щёлочью подвергается атаке тиолят-анионом, что даёт сульфид.

Таким образом, было подтверждено каталитическое влияние иодид-аниона в реакции 2-фенокси-1-хлорэтана с тиомочевинной, а значит, можно избежать отдельной стадии получения иод-производного. Подбором условий можно добиться получения сульфида так же в одну стадию.

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В 1,1,1 – ТРИФТОРАЛКАНАХ

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

ФГБОУ ВО Тверской государственный университет, ФГБОУ ВО Тверской государственный медицинский университет, Тверь, e-mail: prospectpobedy@mail.ru, Kotomkin.AV@tversu.ru

Точный расчет термодинамических свойств органических соединений фтора требует строго учета вклада внутреннего вращения. В работе рассмотрены молекулы 1,1,1 - трифторалканов $F_3C-(CH_2)_n-CH_3$, где $1 \leq n \leq 4$. Расчёт равновесных геометрий и сечений поверхности потенциальной энергии выполнен в программе GAUSSIAN 03 методом B3LYP/6-311++g(3df, 3pd) 6d 10f. Построены 14 потенциальных кривых внутреннего вращения $V(\varphi)$ вокруг всех C—C связей изученных молекул. Шаг поворота волчков равен 10° . Найдены все экстремумы $V(\varphi)$, соответствующие устойчивым конформациям и переходным состояниям (TS). Для каждого вращения методом Питцера получены структурные функции $F(\varphi)$.

Вращения групп CF_3 дают три минимумам на $V(\varphi)$ с высотами барьеров вращения 14,5 кДж/моль для $CF_3-(CH_2)_4CH_3$ и $CF_3-(CH_2)_3CH_3$, 14,3 кДж/моль для $CF_3-(CH_2)_2CH_3$ и 14,7 кДж/моль для $CF_3-CH_2CH_3$. Вращения метилов в $CF_3(CH_2)_4-CH_3$, $CF_3(CH_2)_3-CH_3$, $F_3C(CH_2)_2-CH_3$ и $F_3C-CH_2CH_3$ ограничены барьерами высотой 11,8 кДж/моль, 11,9 кДж/моль, 12,3 кДж/моль, 10,5 кДж/моль соответственно.

Вращения $CF_3CH_2-(CH_2)_3CH_3$, $CF_3CH_2-(CH_2)_2CH_3$, $CF_3CH_2-CH_2CH_3$, $CF_3(CH_2)_2-(CH_2)_2CH_3$, $CF_3(CH_2)_2-CH_2CH_3$ и $CF_3(CH_2)_3-CH_2CH_3$ дают симметричные потенциальные кривые, на которых помимо глобального минимума, соответствующего начальной *cis*-конформации (*cis*), расположены еще два локальных минимума, отвечающих зеркальным *gauche*⁺ и *gauche*⁻ конформерам (g^+ и g^-). Энергии состояний g^\pm больше, чем у *cis* соответственно на 5,0 кДж/моль, 5,2 кДж/моль, 4,8 кДж/моль, 3,7 кДж/моль, 3,5 кДж/моль, 3,6 кДж/моль в указанных выше соединениях. Барьеры переходов *cis* \rightarrow g^\pm и $g^+ \leftrightarrow g^-$ для этих вращений составляют 10,3 кДж/моль и 14,1 кДж/моль, 10,3 кДж/моль и 14,2 кДж/моль, 10,9 кДж/моль и 13,1 кДж/моль, 12,7 кДж/моль и 11,2 кДж/моль, 13,5 кДж/моль и 10,4 кДж/моль, 12,9 кДж/моль и 10,8 кДж/моль соответственно.

Статья выполнена в рамках научно исследовательской работы «Разработка программного комплекса для расчета термодинамических свойств органических соединений» по договору с Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере №9498ГУ/2015 от 28.12.2015

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА В ЗАДАЧАХ ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА

Коц Е.Д., Хренова М. Г., Луцкекина С. В., Немухин А.В.

Московский государственный университет им. Ломоносова, г. Москва.
kots.katya@gmail.com

Для большого класса белковых систем скорость-лимитирующей стадией является не протекание химического превращения в активном сайте, а конформационные переходы, происходящие при связывании субстрата или выходе продуктов в раствор. Молекулярное моделирование этих процессов требует построения динамических траекторий длиной более 1 мкс, что на данный момент может быть реализовано лишь методами силовых полей. В данной работе методы молекулярной динамики были применены для изучения гидролиза метаболита н-ацетиласпартата (НАА) ферментом аспартоацилазой (АспА), дисфункция которой сопутствует таким неврологическим заболеваниям, как болезнь Альцгеймера, шизофрения и рассеянный склероз.

Для построения полного каталитического цикла цинк-зависимого фермента АспА были проведены квантово-механические расчёты химических стадий гидролиза. Расчёт профилей свободной энергии для стадий образования белок-субстратного комплекса и выхода продуктов в раствор был осуществлён методом HREMD (Hamiltonian Replica-Exchange Molecular Dynamics).

Полученный энергетический профиль полного цикла гидролиза НАА позволяет предположить, что скорость лимитирующая стадия процесса не образование тетраэдрического интермедиата в активном сайте АспА, а выход продуктов в раствор. Значение k_{cat} вычисленное по модели энергетического цикла, составило 6 с^{-1} , что согласуется с литературными данными (12.7 с^{-1}).

По результатам проделанной работы опубликована рукопись Modeling the complete catalytic cycle of Aspartoacylase / E. Kots., M. Khrenova, et al.// Journal of Physical Chemistry B. – 2016. – Vol. 120, no. 18. – P. 4221 - 4231.

По данным кинетических экспериментов, при повышенных концентрациях НАА проявляет способность к самоингибированию. Различными методами молекулярного моделирования было локализовано возможное положение побочного связывания НАА с АспА и описан механизм аллостерической регуляции фермента с применением методов сетевого анализа молекулярно-динамических траекторий. На основе полученных данных были построены пути передачи аллостерического сигнала от побочного сайта связывания на поверхности белка до активного сайта фермента.

КИНЕТИКА АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

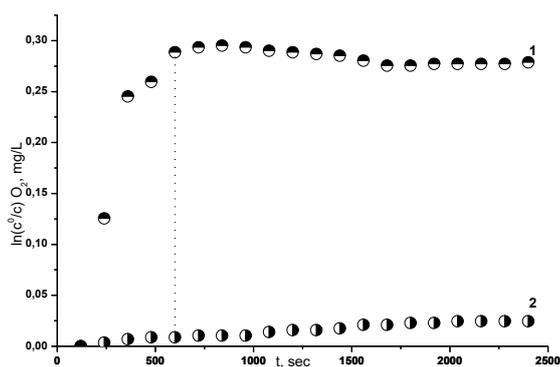
Кузьмин И.А., Вашурин А.С., Голубчиков О.А.

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

Процесс окисления серосодержащих соединений до дисульфидов имеет важное прикладное значение, например, при мягком окислении диалкилсульфидов. Установление оптимальных параметров процесса позволит минимизировать затраты на технологический цикл в который входят данные процессы.

В настоящей работе исследована кинетика аэробного окисления N,N-карбомодитиолата натрия (DTC) в присутствии тетрасульфоокислоты фталоцианина кобальта. Реакцию проводили в каталитической ячейке снабженной системой подачи и отвода газов. Перед началом эксперимента в ячейку нагнетается кислород, далее в ячейке происходит растворение DTC. За время начала реакции принимается время введения DTC в систему. На рисунке представлена типичная кинетическая кривая расхода кислорода при окислении DTC (1) и в отсутствие субстрата (2).

Как видно из данных рисунка в отсутствие субстрата концентрация кислорода сохраняется постоянной.



После 15 минут протекания процесса окисления DTC концентрация кислорода перестает изменяться. Значение эффективной константы реакции по кислороду составляет $28,2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Также было проведено окисление DTC без участия фталоцианина кобальта, которое

показало значительное понижение скорости процесса.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ и частичной финансовой поддержке гранта Президента России (проект № МК-2776.2015.3).

ПРИМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ РЕАКЦИИ КАРБОКСИЛЭСТЕРАЗЫ-1 ЧЕЛОВЕКА

Кулакова А.М., Коц Е.Д.

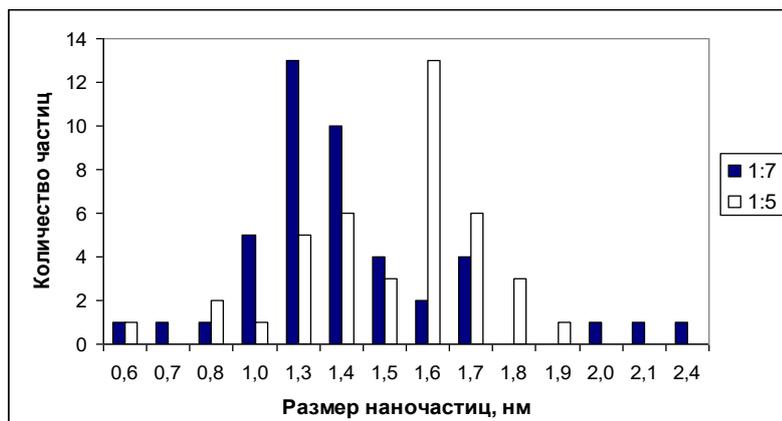
Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, Москва, kulakova@lcc.chem.msu.ru

Карбоксилэстеразы - ключевые ферменты первой стадии гидролитического метаболизма терапевтических средств, содержащих сложноэфирную, карбаматную или амидную группировки. Изучение механизмов их действия важно для современной молекулярной медицины. В данной работе рассмотрен механизм взаимодействия карбоксил-эстеразы-1 человека с пара-нитрофенилацетатом. Построен профиль поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции. На основе данного профиля с помощью теории активированного комплекса рассчитаны кинетические параметры.

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ТИХОЛЕСТЕРИНОМ: ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

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

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

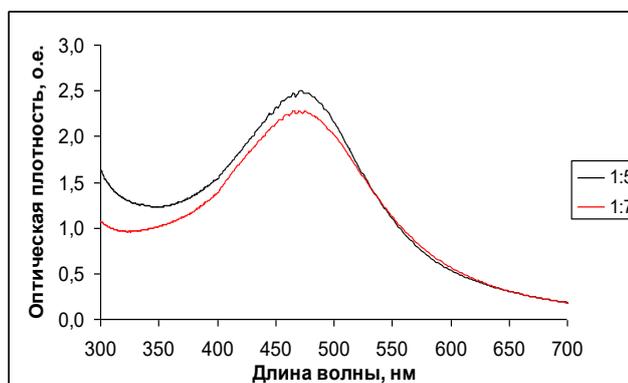


В настоящее время особый интерес вызывает исследование наночастиц металлов и их систем на основе самоорганизующихся органических матриц, в том числе жидких кристаллов, некоторых полимеров и

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 тioxолестерином (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.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10365.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНОГО МЕХАНИЗМА И ОЦЕНКА БАРЬЕРА ДЛЯ ГИДРОЛИЗА ГТФ КОМПЛЕКСОМ МАЛОЙ ГТФАЗЫ И ГТФАЗА-АКТИВИРУЮЩЕГО БЕЛКА

Лычко Л.А., Анучин Н.М.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва. leonora@lcc.chem.msu.ru

Малые ГТФазы являются одними из важнейших передатчиков сигналов в клетке. Сигнальная функция осуществляется благодаря существованию двух конформаций этих белков, сигнально-активной и неактивной. Переход из первой конформации во вторую происходит при гидролизе гуанозинтрифосфата (ГТФ). Сам по себе гидролиз протекает медленно, но ускоряется на несколько порядков при образовании ГТФазой комплекса с активирующим белком. В данной работе исследовался механизм гидролиза ГТФ комплексом малой ГТФазы Ras с активирующим белком RasGAP. Несмотря на то, что малые ГТФазы широко изучаются как экспериментально, так и теоретически, механизм гидролиза до сих пор является предметом дискуссий. В данной работе было проведено моделирование протекания реакции по нескольким альтернативным механизмам и проведена оценка активационных барьеров для них. Было показано, что наиболее вероятный механизм гидролиза включает на первом этапе образование связи между γ -фосфатной группой и атомом кислорода атакующей молекулы воды. Показано также, что механизм, включающий на первом этапе перенос протона с молекулы воды на фосфат и лишь затем образование связи Р-О, также может иметь место, но требует гораздо больших энергетических затрат, и потому гораздо менее вероятен. Моделирование проводилось с помощью теории функционала плотности (BLYP/ cc-pVDZ с использованием псевдопотенциалов), для описания атомов молекулярно-механической подсистемы использовалось силовое поле CHARMM. Вычисления проводились с помощью программного пакета CP2K. Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

РОЛЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭМИССИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В ПАРЦИАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ Н-БУТАНОЛА НА ВАНАДИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДАХ

Матросова О. В.

Российский Государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, Москва, mov.86@mail.ru

В работе впервые показано, что оксиды переходных металлов $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ могут генерировать 1O_2 ниже $250^\circ C$. При этом количество 1O_2 и температурный интервал эмиссии зависит от состава катализатора, и после удаления 1O_2 с поверхности оксида он может быть вновь генерирован при контакте образца с молекулярным кислородом.

Установлена связь между активностью оксидов $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ в генерации синглетного кислорода и в парциальном окислении н-бутанола кислородом воздуха, которое протекало с образованием масляных альдегида и кислоты. Определены условия проведения каталитической реакции, обеспечивающие преимущественное протекание парциального окисления.

Наибольшая конверсия бутанола отмечена на V_2O_5 , а для смешанных образцов она практически одинакова. Также максимальное количество синглетного кислорода фиксировали на V_2O_5 , то время как для смешанных образцов выходы 1O_2 близки. Таким образом, температурный интервал эмиссии 1O_2 и его количество совпадают с выходами продуктов парциального окисления бутанола.

Полученные данные показывают, что в образовании масляного альдегида могут принимать участие как поверхностные пероксогруппы, так и кислородные вакансии, являющиеся прекурсорами синглетного кислорода (пероксогрупп).

Таким образом, при температурах до $350^\circ C$ происходит термолиз пероксидных групп оксидов $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ с выделением синглетного кислорода и появлением кислородных вакансий, которые и являются теми активными центрами, где возможна активация триплетной формы молекулярного кислорода и окисление углеводорода.

Полученные в работе результаты могут служить основой для создания принципиально нового низкотемпературного окислительного каталитического процесса, обладающих рядом конкурентных преимуществ по сравнению с существующими катализаторами и способами их применения.

АНАЛИЗАТОР РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА С ОПТИЧЕСКИМ ДАТЧИКОМ

Терещенко Г.С., Мельников П.В., Зайцев Н.К.

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, г. Москва, melnikovsoft@mail.ru

Контроль содержания растворенного кислорода (РК) в воде – важная проблема, в решении которой заинтересованы практически все отрасли народного хозяйства, включая сельское хозяйство, рыбную и пищевую промышленность, биологию, медицину, службы охраны окружающей среды, черную и цветную металлургию, химическую промышленность.

Содержание РК определяют как в незагрязненных природных водах, так и в сточных водах после очистки. Процессы очистки сточных вод всегда сопровождаются контролем содержания кислорода. Определение РК является частью анализа при определении другого важнейшего показателя качества воды – биохимического потребления кислорода (БПК).

Существующие методы измерения, йодометрическое титрование по Винклеру (ПНД Ф 14.1:2.101-97) и измерение амперометрическим датчиком Кларка, имеют ряд существенных недостатков (влияние окислителей, восстановителей, взвешенных и окрашенных веществ), ограничивающих круг анализируемых объектов, и часто неспособны давать достоверные результаты из-за различных мешающих факторов.

Предлагаемый нами способ, основанный на тушении кислородом фосфоресценции молекулы-индикатора, лишен недостатков традиционных методов. Ниже описана последовательность стадий процесса:

1. возбуждение молекулы индикатора светом;
2. внутримолекулярный безызлучательный переход;
3. переход в основное состояние одним из способов:
 - в виде фосфоресценции при отсутствии кислорода;
 - передача энергии молекуле кислорода (тушение фосфоресценции), сопровождающееся её переходом в синглетное состояние.

Чем больше содержание кислорода, тем быстрее происходит тушение фосфоресценции красителя. Данная зависимость описывается уравнением Штерна-Фольмера:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{S-V} [O_2], \quad (1)$$

где τ_0 – время жизни возбуждённого состояния красителя при отсутствии кислорода, K_{S-V} – константа тушения Штерна-Фольмера (индивидуальная характеристика красителя), которая определяется как функция τ_0 и k_q – биомолекулярной константы скорости тушения. Она зависит от окружения красителя (среды), стерических факторов и температуры. Для гетерогенных сред

и систем с неидеальным поведением используются более сложные выражения. Например, двуцентровая модель:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{1}{\frac{f}{1 + K_{S-V1}[O_2]} + \frac{1-f}{1 + K_{S-V2}[O_2]}}, \quad (2)$$

где K_{S-V1} и K_{S-V2} – константы тушения для различающихся центров, f – доля первого центра в общем наблюдаемом времени жизни.

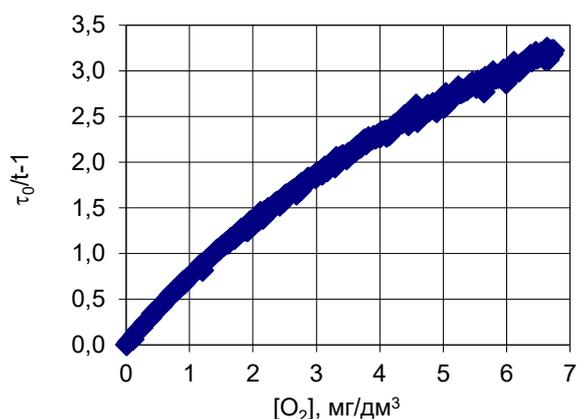


Рис. 1. Градуировочная зависимость оптического датчика при $t = 35.15$ °C

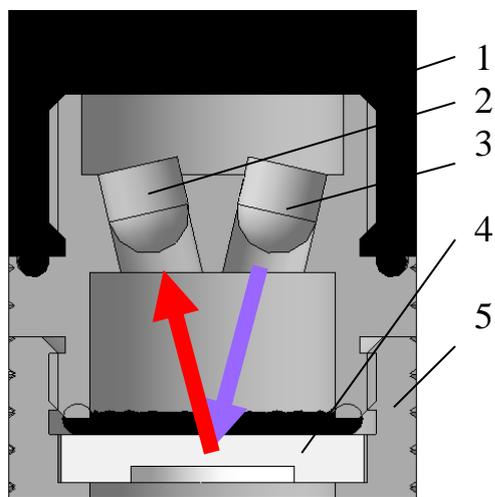


Рис. 2. Устройство оптического датчика погружного типа

С помощью уравнения (2) прибор рассчитывает концентрацию кислорода. При этом автоматически вносится температурная коррекция. Пример градуировки приведён на рис.1.

Измеритель (рис. 2) состоит из компактного датчика (1) с источником света (3), фотоприемником (2) и сменной насадкой (4) с нанесенным красителем, фиксируемой держателем (5), а также измерительного преобразователя. Имеется встроенный аккумулятор, позволяющий работать автономно в течение нескольких недель. Возможна передача текущих показаний на ПК или мобильное устройство по USB, Bluetooth и Wi-Fi.

Ещё один плюс оптического датчика - возможность «бесконтактного» измерения в герметичном сосуде под давлением или трубопроводе, а также возможность непрерывного контроля в образцах со сложной матрицей, например, в процессе очистки сточных вод.

В настоящее время в ассортименте продукции отечественных производителей подобные приборы отсутствуют. Импортные аналоги

дороги, что значительно тормозит внедрение данной технологии. Создаваемый анализатор по стоимости будет сравним с повсеместно применяющимися сейчас амперметрическими датчиками Кларка, т.е. станет доступен широкому кругу потребителей, при этом обладая значительно превосходящими эксплуатационными показателями.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПОЛУЧЕНИЕ ЖИРНЫХ СПИРТОВ

Мигунова Е.С., Степачёва А.А.

ФГБОУ ВПО «Тверской государственный технический университет», Тверь,
ekaterinamigunovas@mail.ru

В последние годы наблюдается большая заинтересованность в получении биодизельного топлива. Одним из наиболее распространенных методов получения биотоплива является гидрирование натуральных масел и жиров, альдегидов, жирных кислот и их эфиров [1].

В данной работе была проведена серия опытов по гидрированию стеариновой кислоты с неполярными растворителями - толуолом, гексаном и циклогексаном и полярным растворителем – изопропанолом. Реакцию проводили в стальном реакторе высокого давления Parr Series 5000 Multiple Reactor System в присутствии палладиевого катализатора на основе активированного угля при температуре 100 °С, давлении водорода 30 атм. Анализ жидкой фазы осуществлялся методом газовой хроматографии масс-спектрометрии.

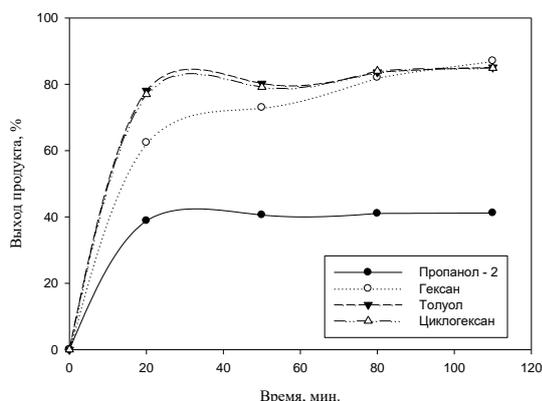


Рисунок – Кривые накопления стеарилового спирта

Растворитель	$W_{20\%}$, моль(спирта)/(моль(Pd)·мин.)
толуол	0,220033
гексан	0,244455
циклогексан	0,251241
изопропиловый спирт	0,05639

Можно заметить, что толуол и циклогексан обеспечивают наибольшую скорость гидрирования, тогда как гексан показал самый большой выход по стеариловому спирту.

1. Mudge S.M. Fatty alcohols // Royal Society of Chemistry. Cambridge. UK. – 2008.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИЯ ПРОТИЯ НА НАНОЧАСТИЦАХ ЗОЛОТА

Одинцов А.А., Боева О.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, AlexanderOdintsov@yandex.ru

Орто-пара конверсия водорода является спонтанным процессом, происходящим при ожигении водорода, жидкий водород вскипает и испаряется, так как реакция обладает тепловым эффектом, превышающим теплоту испарения, что может привести к серьёзным авариям на производстве. Этим обстоятельством объясняется необходимость осуществления орто-пара реакции перед началом процесса ожигения водорода. Процесс конверсии в газовой фаза без катализатора не протекает, поэтому стоит задача подбора высокоэффективного и стабильного катализатора, в качестве которого могут выступать композитные системы на основе наночастиц (НЧ) металлов.

В работе синтезированы каталитические системы на основе НЧ золота размерами от 0.7 нм до 40 нм, полученных различными способами и нанесённых на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На всех НЧ золота наблюдается адсорбция водорода не только при 77 К, но и при более высоких температурах, вплоть до 300 К. Весь водород, адсорбированный на поверхности, является слабосвязанным, и легко удаляется с поверхности откачкой при температуре адсорбции.

Каталитические исследования показали, что все образцы изучаемых каталитических систем проявили чрезвычайно высокую каталитическую активность. В отличие от реакции $\text{H}_2\text{-D}_2$ обмена [1], в реакции о-п-конверсии протия скорость протекания реакции не зависит от размера частиц в диапазоне размеров от 0.7 нм до 40 нм и составляет в среднем $K_{\text{уд}} = (3.9 \pm 1.2) \cdot 10^{14}$ молекул/см²с.

Исследования влияния внешнего магнитного поля (МП) на адсорбционные и каталитические свойства НЧ золота показали, что НЧ размером 14.4 нм обладают парамагнитными свойствами. Под действием МП величиной 0.5 Тл происходит обратимая перестройка поверхности, что приводит к увеличению адсорбции водорода на ~20 %, а скорости реакции о-п-конверсии протия на 70 %.

1. А.А. Одинцов, А.А. Ревина, К.Н. Жаворонкова, О.А. Боева. Каталитические свойства наночастиц золота, полученных в обратных мицеллах // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2016, Т. 52, № 2, С. 156.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФИДОВ, ПРИСУТСТВУЮЩИХ В РАЗЛИЧНЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЯХ, В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ НЕФТЕЙ

Поликарпова П.Д., Акопян А.В., Анисимов А.В.

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

В настоящее время активно развивающимся способом сероочистки является окислительное обессеривание [1]. Традиционно окислительное обессеривание используется с экстракцией или адсорбцией продуктов окисления [2]. В данной работе для отделения серосодержащих соединений применена разгонка окисленного газового конденсата, основанная на том, что температуры кипения окисленных серосодержащих соединений – сульфоксидов и сульфонов, существенно выше неокисленных сернистых соединений, следовательно большая часть окисленных сероорганических соединений останется в более тяжелой нефтяной фракции – мазуте, в котором содержание серы регламентируется менее строго.

Для более селективного удаления сернистых соединений, преимущественно из бензиновой фракции, было проведено исследование реакционной способности сульфидов, присутствующих в бензиновой и дизельной фракциях. Для данного исследования были выбраны следующие сульфиды: дибутилсульфид и тиоанизол, как компоненты бензиновой фракции, и бензотиофен, как компонента дизельной фракции.

В результате проделанной работы была подобрана каталитическая система на основе пероксида водорода и молибдата натрия, в условиях которой компоненты бензиновой и дизельной фракций окисляются на 86% и 10%, соответственно. Данные условия окисления были применены для окисления и последующей разгонки реального объекта – газового конденсата с исходным содержанием серы в бензиновой фракции 3855 ppm. Данным методом удалось снизить количество серосодержащих соединений до 285 ppm.

1. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Рос. хим. ж. (ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – т. LII. - № 4. – с. 32-40
2. Э.В. Рахманов, А.В. Тараканова, Т. Валиева, А.В. Акопян, А.В. Анисимов. Нефтехимия. 2014. 54. № 1 с. 1 – 4.

ВЛИЯНИЕ pH НА СКОРОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ И МОРФОЛОГИЮ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В СИНТЕЗЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКТА *CITRUS LIMON*

Полякова Н.Ю.

ФГБОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, Москва,
nataliya.yu.polyakova@gmail.com

Наночастицы золота (НЧЗ) широко применяются в различных областях науки, техники и медицины. Получение наночастиц с использованием природных реагентов является важным шагом на пути к уменьшению вредного влияния химических производств на экологию. В данной работе мы рассмотрели получение НЧЗ с использованием экстракта плодов лимона (*Citrus limon*), являющегося природным источником лимонной кислоты и её солей, традиционно применяющихся для синтеза коллоидного золота. В существующих публикациях по синтезу НЧЗ с использованием экстрактов *Citrus limon* практически не рассмотрены механизм и кинетические аспекты роста частиц, а также их зависимость от параметров реакционной смеси, в частности уровня pH. Поэтому целью нашей работы стало изучение влияния pH на скорость формирования и свойства НЧЗ, синтезированных по реакции HAuCl_4 с экстрактом плодов лимона в водных растворах при 100°C .

Было показано, что при низких pH (2.5, 3.0) формируется смесь НЧЗ различной формы, включая плоские призматические частицы. При pH 5.0, 7.0, 9.0 удалось получить сферические (либо частично огранённые) НЧЗ со средним диаметром 5-10 нм. Протекание реакции контролировалось по цветовым изменениям в реакционной смеси, связанным с поверхностным плазмонным резонансом НЧЗ. Также были изучены оптические спектры поглощения конечных продуктов. По средним размерам полученных наночастиц и общему времени реакции мы оценили средние скорости объёмного роста НЧЗ: >1000, 575, 90, 10 и 15 $\text{nm}^3/\text{мин}$ на одну частицу при pH 2.5, 3.0, 5.0, 7.0 и 9.0, соответственно. При этом общее время реакции увеличивается с 1-3 мин при pH 2.5-5.0 до 30-40 мин при pH 7.0-9.0. Данные изменения могут быть объяснены гидролизом анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ при повышении pH. При pH 3.5 преобладающая форма Au^{III} меняется с $[\text{AuCl}_4]^-$ на $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$, тогда как при pH 7-9 преобладают $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]$ и $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]$, имеющие меньший окислительно-восстановительный потенциал и пониженную реакционную способность. Полученные данные способствуют развитию экологичных технологий получения НЧЗ с контролируемой морфологией и свойствами, необходимыми для их применения в визуализации биологических объектов.

РОБОТИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

*Попов С.В., Дидиченко А.П., Юленец Ю.П.,
Елфимов П.В., Аветисян А.Р., Елфимов В.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 предыдущей публикации [1] нами сообщалось о новой концепции технологии проведения полимеризационных процессов диеновых углеводородов. Конкретно это касалось осуществления процесса в отсутствие растворителя (в массе мономера). Концепция предполагала осуществление процесса в малых объёмах (малообъёмных ячейках - МОЯ), что позволяет снять множество проблем: тепловой взрыв с неконтролируемым течением процесса, невозможность перемешивания и транспортировки высоковязкой смеси ($10^4 \dots 10^6$ Па·с) по технологической цепочке и т.п.

За истекший год разработанная установка роботизирована. Программный робот выполняет следующие операции:

1. Смешивает компоненты катализатора и мономера в необходимых соотношениях;
2. Осуществляет собственно процесс полимеризации;
3. Откачивает незаполимеризовавшийся мономер;
4. Заправляет готовый каучук антиоксидантом;
5. Перемещает готовый продукт на склад.

На сегодняшний день производительность роботизированной установки составляет 0,5...2,5 кг/ч по готовому продукту. Столь значительный разброс по производительности обусловлен теми количествами компонентов, которые загружаются в МОЯ. Если температура полимеризации составляет около 30...50 °С, загружается небольшое количество исходных компонентов, чтобы не спровоцировать тепловой взрыв [2]. Низкие температуры могут обеспечить проведение полимеризации в больших количествах. Для реализации процесса в промышленных масштабах требуется лишь тиражировать подобные роботизированные комплексы в необходимых количествах. Насколько нам известно, ничего подобного в мировой практике синтеза каучуков пока не создано.

1. Елфимов П.В., Аветисян А.Р., Елфимов В.В., Попов С.В. Исследование способов и технологического обеспечения получения полиизопрена в массе мономера // Сборник тезисов XXXIII Всероссийского симпозиума молодых учёных по химической кинетике. – 2015. – С. 28.

2. Елфимов В.В., Марков А.В., Юленец Ю.П. Полимеризация изопрена в массе в аппаратах с неподвижным слоем реакционной смеси // Высокомол. соединения. 2016. Сер. Б. Т.58. № 3. С. 1 - 8.

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

НЕОБХОДИМЫЕ И ДОСТАТОЧНЫЕ УСЛОВИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

*Рыжов А.Н.¹, Гуськов П.О.², Сибиркин Д.В.³, Смоленский Е.А.¹,
Ланидус А.Л.^{1,2}*

1. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, antryzh@yandex.ru.
2. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина, г. Москва, albert@ioc.ac.ru.
3. Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение “Маяк”», г. Озерск Челябинской обл., omp2015@74.ru

Показано, что в системе из N соединений, в которой возможно протекание M элементарных обратимых химических реакций:

$$\sum_{i=1}^N \nu_{il} A_i = \sum_{j=1}^N \mu_{jl} A_j$$

($l = 1, 2, \dots, M$; μ и ν – стехиометрические коэффициенты, т.е. целые неотрицательные числа). Для каждого вещества A_k ($k = 1, 2, \dots, N$) существуют l , соответствующие реакциям, в которых A_k – исходное вещество, образующие множество $\{l\}_{\nu k}$, и существуют l , соответствующие реакциям, в которых A_k – продукт реакции, образующие множество $\{l\}_{\mu k}$. Тогда, если обозначить скорость l -ой прямой реакции как $w_{l\mu}$, а обратной – как w_{lv} , то необходимое и достаточное условие равновесия записывается как система из N условий

$$\sum_{l \in \{l\}_{\mu k}} w_{l\mu} = \sum_{l \in \{l\}_{\nu k}} w_{lv} \quad (1)$$

Однако в современной химической кинетике утверждается иное, а именно, что при химическом равновесии для любой элементарной реакции с номером l должно выполняться условие

$$w_{l\mu} = w_{lv} \quad (2)$$

(принцип детального равновесия, ПДР), причём приводимые в научной литературе попытки его обосновать, исходя только из формальной кинетики, несостоятельны (в частности, используются заведомо неполные и/или противоречащие твёрдо установленным научным фактам схемы реакций).

Внимательный анализ показывает, что ПДР заведомо распространяется только на такие элементарные реакции, которые в данной системе не являются составной частью циклических превращений (это утверждение названо правилом циклов). Но циклические превращения содержатся даже в простейших системах, вроде разложения муравьиной кислоты:



что позволяет сделать вывод о принципиальной возможности, как минимум, частичной некорректности данного принципа.

РАДИОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ C_2 В ТВЁРДОЙ ФАЗЕ: ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРМЕДИАТОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Рязанцев С.В., Каменева С.В., Засимов П.В., Брилинг К.Р., Волосатова А.Д.,
Фельдман В.И.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва; ryazantsev@rad.chem.msu.ru

Из данных астрофизических наблюдений известно, что углеводороды C_2 (этан, этилен и ацетилен) в конденсированном состоянии присутствуют на поверхности Титана, на Плуtone и других транснептуновых объектах, а также в молекулярных льдах на поверхностях комет [1,2]. Понимание радиационно-химических процессов, протекающих в межзвёздных, планетных и кометных льдах, является одной из актуальных научных проблем в современной астрофизике и астрохимии. Наши лабораторные исследования направлены на изучение радиационно-химической эволюции модельных льдов на основе углеводородов C_2 . Цель настоящей работы заключается в исследовании интермедиатов радиолиза указанных углеводородов в твёрдой фазе при криогенных температурах.

В докладе рассматриваются результаты ИК-спектроскопических исследований, позволивших зафиксировать образование интермедиатов и стабильных продуктов радиолиза замороженных углеводородов C_2 непосредственно после облучения при 5 К и в некоторых случаях наблюдать их низкотемпературные реакции. В качестве сравнения приводятся результаты исследований радиационно-химических превращений молекул C_2H_2 и C_2H_6 , изолированных в низкотемпературных матрицах благородных газов. Отдельное внимание уделяется обсуждению радиационно-химической эволюции в смешанной системе $C_2H_2-CO_2$, в результате которой наблюдается образование молекул кетена ($H_2C=C=O$).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-33-00859 мол_а).

[1] R. L. Hudson et al. *Icarus*, **2014**, 228, 276.

[2] R. L. Hudson et al. *Icarus*, **2014**, 243, 128.

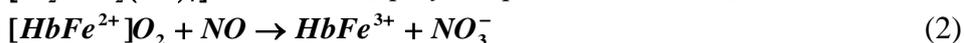
ПЕРОКСИНИТРИТЗАВИСИМЫЙ ГЕМОЛИЗ ЭРИТРОЦИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ДОНОРОВ ОКСИДА АЗОТА: КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Соколова Е.М., Нешев Н.И., Психа Б.Л.

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
sem89@icp.ac.ru

Важный физиологический регулятор сердечно-сосудистой системы организма, монооксид азота, при избыточной продукции в организме способен проявлять цитотоксические свойства. Характерным примером цитотоксичности оксида азота является обнаруженный нами гемолиз разбавленных суспензий эритроцитов в присутствии доноров оксида азота - биядерных тетранитрозильных комплексов железа с тиолсодержащими лигандами (Б-ТНКЖ), синтезированных в лаборатории структурной химии ИПХФ РАН.

Установлено, что гемолиз эритроцитов под действием Б-ТНКЖ имеет химическую природу и возникает в результате биохимической трансформации оксида азота внутри эритроцита. Основные пути превращений оксида азота внутри эритроцита включают разложение Б-ТНКЖ (1), окисление оксида азота в реакции с оксигемоглобином (2), реакцию автоокисления оксигемоглобина с образованием супероксидного анион радикала (3) и его последующее взаимодействие с оксидом азота с образованием пероксинитрита (4):



Методом кинетического моделирования на основе решения системы дифференциальных уравнений, моделирующих скорости процессов, протекающих в системе, с опорой на известные из литературы константы скоростей реакций, были получены временные зависимости образования пероксинитрита внутри эритроцитов в условиях гемолитических экспериментов. Показано, что кинетика образования пероксинитрита в системе сложным образом зависит от конкурентного соотношения скоростей реакций (2) и (3), имеющих в качестве общего исходного реагента оксигемоглобин. Результаты кинетического моделирования позволили наглядно продемонстрировать граничные условия возникновения гемолитического эффекта Б-ТНКЖ и подтвердить предположение о пероксинитрите как химическом индукторе гемолиза эритроцитов.

СИНТЕЗ ЛИТИЕВОЙ СОЛИ ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II) $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]*25\text{H}_2\text{O}$ И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ

Солопахин А.А.¹, Джабиева З.М.², Джабиев Т.С.²

¹Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ИПХФ РАН, 142432, пр. Акад. Семенова 1, Черноголовка, e-mail: timur@cat.icp.ac.ru

Одним из перспективных методов получения возобновляемой энергии в будущем является фотокаталитическое разложение воды $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$ (искусственный фотосинтез). Для организации эффективного процесса разложения воды помимо фотостимулированного разделения зарядов необходимо иметь высокоэффективные катализаторы формирования H_2 и O_2 . Для осуществления реакции разложения воды с образованием O_2 (т.е. окисление воды одноэлектронными окислителями - дырками) необходимы эффективные катализаторы, которые представляют собой кластеры переходных металлов различной степени полимеризации. В настоящее время наибольшее внимание привлекают четырехъядерные комплексы переходных металлов с полиоксовольфраматными лигандами (ПОМ). При фотоиндуцированном окислении воды, катализированном комплексом $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]*10\text{H}_2\text{O}$ (**1**), выход O_2 составляет 75%, а квантовый выход фотогенерированного O_2 $\phi = 25\%$. В данном сообщении приводится синтез аналогичного тетраядерного комплекса Co(II) $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]*25\text{H}_2\text{O}$ (**2**), более доступного и недорогого. Комплекс охарактеризован с помощью ИК- и электронной спектроскопии. FT/IR(cm^{-1}): 1037 (P-O), 940 (W=O), 882 (W-O-W)_{угл.}, 708(W-O-W)_{конц.} UV-VIS(H_2O , pH 3,5): $\lambda=578$ нм ($\epsilon_{578}=330 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). ТГА показал потерю 25 молекул воды при нагревании образца до 500°C. Изучено фотокаталитическое окисление воды при облучении видимым светом реакционной смеси ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + \mathbf{2}$). Окислителем являются ионы $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, которые образуются при тушении фотовозбужденного комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ персульфат-ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Измеренный нами квантовый выход фотогенерированного кислорода $\phi = 30\%$, который сопоставим с квантовым выходом для четырехъядерного комплекса рутения **1**.

ФОТОХИМИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ МЕТИЛТИИРАНА В CF_3CCl_3 ПРИ 77К

Сорокин И.Д., Громов О.И., Жаринова И.С., Пергушов В.И., Мельников М.Я.

Химический факультет, Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, ivan.d.sorokin@gmail.com

Ранее [1, 2] для катион-радикалов (КР) метилзамещённых оксиранов и азиридина в матрице CF_3CCl_3 при 77 К была показана возможность их стабилизации в «открытой» (псевдоаллильной) и циклической формах, причём для КР метилоксирана и 2,3-диметилоксирана обнаружены обратимые взаимные переходы между этими формами в ходе фотохимических реакций. Фотопревращения КР метилтиирана ранее не изучались.

После рентгеновского облучения замороженных при 77 К растворов метилтиирана в CF_3CCl_3 (0,3–0,5% мол.) и последующего их «отбеливания» светом с $\lambda > 690$ нм в спектре оптического поглощения регистрируется поглощение в области $\lambda = 400$ –650 нм. Действие света с $\lambda = 546$ нм приводит к исчезновению полосы с максимумом при 520 нм и росту интенсивности полосы с максимумом при 410 нм, а последующее действие света с $\lambda = 405$ нм восстанавливает полосу с максимумом при 520 нм при уменьшении интенсивности полосы при 410 нм (рис. 1).

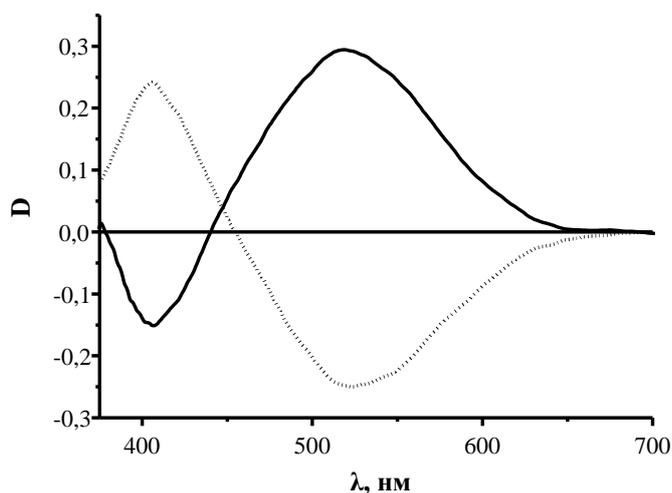


Рис. 1. Взаимные переходы в спектре оптического поглощения КР метилтиирана (сплошная линия – действие света с $\lambda = 546$ нм, пунктирная линия – действие света с $\lambda = 405$ нм).

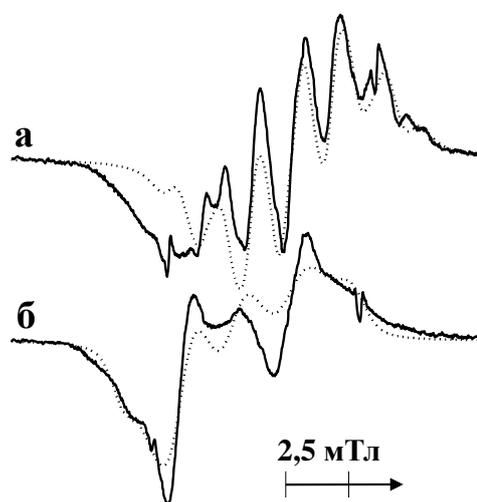


Рис. 2. Спектры ЭПР, а – «открытая» форма КР при 77 К и моделирование (пунктир); б – циклическая форма КР при 77 К и моделирование (пунктир).

Эти взаимные переходы идентичны наблюдавшимся ранее для КР изученных оксиранов [1] и сопровождаются обратимыми изменениями спектров ЭПР. При этом мультиплетный сигнал, которому в спектрах поглощения соответствует полоса с максимумом при 520 нм, на основании квантовохимических расчётов был смоделирован в приближении свободного вращения метильной группы и отнесён к псевдоаллильной «открытой» форме КР метилтирана (константы СТВ в мТл): $a(1H) = 1,49$, $a(2H) = 1,37$, $a(3H) = 1,98$, $g_{iso} = 2,001$ (рис. 2а). Спектр ЭПР, которому соответствует полоса с максимумом при 410 нм, был отнесён нами к циклической форме КР метилтирана, хотя в этом случае квантовохимические расчёты не обеспечивают требуемый для удовлетворительного моделирования набор констант СТВ (мТл): $a_{xx}(1H_1) \approx 0,3$, $a_{yy}(1H_1) \approx 1,9$, $a_{zz}(1H_1) \approx 0,0$; $a_{xx}(1H_2) \approx 0,49$, $a_{yy}(1H_2) \approx 2,20$, $a_{zz}(1H_2) \approx 0,00$; $a_{xx}(1H_3) \approx 1,51$, $a_{yy}(1H_3) \approx 2,44$, $a_{zz}(1H_3) \approx 1,06$; $a_{iso}(3H) \approx 0,4$, $g_{xx} = 1,992$, $g_{yy} = 2,023$, $g_{zz} = 2,035$ (рис. 2). Причиной этого могут быть определённые ограничения, возникающие при использовании методов теории функционала плотности для расчета магниторезонансных параметров КР малых циклов, содержащих гетероатомы.

Таким образом, для КР метилтирана в матрице CF_3CCl_3 при 77К наблюдается обратимый количественный фотохимический переход между циклической и «открытой» формами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-03-00029).

1. I. D. Sorokin, O. L. Melnikova, V. I. Pergushov, D. A. Tyurin, V. I. Feldman, M. Ya. Melnikov, [High Energy Chemistry](#), 2012, **46**, 183.
2. I. D. Sorokin, O. I. Gromov, V. I. Pergushov and M. Ya. Melnikov, *Mendeleev Commun.*, 2016, **26**, 332.

РЕШЁТочная КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКОГО МИКРОКРИСТАЛЛА

Титов С.В., Серов С.А., Зайцева Е.С.

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, titov@nifhi.ru

В микрокристаллах необходимо учитывать, что их поверхностная свободная энергия сравнима с полной энергией системы. В классической термодинамике эта задача решается на основе принципа Гиббса-Кюри, который утверждает, что в равновесном состоянии поверхностная свободная энергия имеет наименьшее значение при постоянном объёме. Следствием принципа Гиббса-Кюри является теорема Вульфа: грани равновесного монокристалла удалены от некоторой точки на расстояния пропорциональные поверхностному натяжению.

Как известно, системы с Леннард-Джонсовским взаимодействием упаковываются в ГЦК решётку. Это эмпирически известное обстоятельство можно использовать, чтобы сформулировать атомистический алгоритм построения равновесной поверхности Леннард-Джонсовского микрокристалла. Для этого необходимо задаться затравочной частицей произвольной формы, построенной каким-либо заполнением узлов ГЦК решётки, и добавлять к ней последовательно по одному атому в свободный узел с максимальной энергией связи с уже построенной частицей. При таком построении система занятых узлов время от времени будет обладать максимально симметричной формой, отвечающей полностью заполненной поверхности и минимальной энергии среди других форм с таким же количеством атомов. Для демонстрации независимости окончательного результата от формы затравочной частицы мы использовали несколько вариантов: сферу, куб, стержень, цепочку и 1 атом. Во всех случаях алгоритм приводит к образованию вокруг затравочной частицы правильного октаэдра, гранями которого являются 8 кристаллографических плоскостей с индексами Миллера ($\pm 1 \pm 1 \pm 1$). При наращивании атомов заполнение плоскостей происходит последовательным образом. Для таким образом построенной равновесной поверхности раздела фаз определены колебательные характеристики приповерхностных атомов и рассчитан концентрационный профиль атомов кристалла в приповерхностной области при повышенных температурах (до температуры плавления).

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

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ МАГНИЙ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ.

*Феоктистова Е.С., Отвалко Ж.А., Горелова Е.В., Кузьмин С.В.,
Борейко Н.П.*

Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург, office@fgupniisk.ru

Синтетический каучук — 3,4-полиизопрен (3,4-ПИ) является структурным аналогом 1,4-цис-полиизопрена и отличается высоким содержанием винильных (1,2- и 3,4-) звеньев, характеризуется высокой когезионной прочностью и хорошо перерабатывается. Отличительное свойство резин на основе 3,4-ПИ — исключительно высокий уровень вибродемпфирования: тангенс угла механических потерь достигает 2,0-2,5.

Изучены кинетические закономерности полимеризации изопрена на «магниевой» каталитической системе, состоящей из растворимого в углеводородных растворителях магний-органического соединения и алкоголятов щелочных металлов.

Исследовано влияние природы сокатализатора, температуры и среды полимеризации (растворителя) на кинетические характеристики процесса.

Установлено, что природа металла — сокатализатора существенно влияет на скорость полимеризации изопрена: наибольшей активностью обладают «калиевые» сокатализаторы (скорость полимеризации выше, чем на «натриевых» в 8-10 раз), а наименьшей — «литиевые».

Установлено, что химическая природа сокатализатора определяет содержание винильных звеньев в 3,4-ПИ, которое снижается в ряду $\text{LiOR} \rightarrow \text{NaOR} \rightarrow \text{KOR}$.

Установлено влияние растворителей на скорость полимеризации: скорость полимеризации изопрена на «магниевой» каталитической системе в изопентане выше в 1,5-2 раза, чем в n-гексане.

ТЕТРАЗИНО-ТЕТРАЗИН-ТЕТРАОКСИД (ТТТО): МОДЕЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И *AB INITIO* ПРЕДСКАЗАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДВУХ ИЗОМЕРНЫХ ФОРМ

^{1,3}Хахимов Д.В., ^{2,3}Дзябченко А.В.

¹ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва, 7933765@mail.ru

²Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, adz@cc.nifhi.ac.ru

³Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, Москва

Тетразино-тетразин-тетраоксид, $C_2N_8O_4$ (ТТТО), перспективное соединение в качестве высокоплотного энергетического материала. Рассмотрены два изомера планарной формы: с центросимметричной **I** (точечная группа C_{2h}) и полярной **II** (C_{2v}) структурой гетероароматической молекулы. Синтез **II** недавно увенчался успехом [1], однако его кристаллическая структура известна только в виде сольвата с бензолом, что оставляет открытым вопрос о плотности обоих изомеров индивидуально чистого ТТТО. Мы провели вычисления глобального минимума энергии для кристаллических упаковок молекул **I** и **II** с применением программы RMS [2]. Поиск включал перечисление наиболее распространенных органических структурных классов, содержащих одну независимую молекулу в общей позиции (группы $P2_1/c$, $Pbca$, $P2_12_12_1$, $P-1$, $P2_1$, Pc , $C2/c$, $Pna2_1$, $Pca2_1$, $C2$ и Cc), а также классов $P2_1/c$ и $P-1$ с двумя независимыми молекулами в общей позиции. Энергию электростатического взаимодействия рассчитывали с применением системы заряженных центров, найденных аппроксимацией электростатического потенциала молекулы (МЭП) [3] из расчета *ab initio*. Корректность модели ААП и системы зарядов подтверждена расчетом упаковки молекул бензольного сольвата **II** [1], где нами получено отличное согласие предсказанной структуры с РСА экспериментом. Наилучшие по энергии структуры **I** и **II** найдены в группах $P2_12_12_1$ и $Pbca$, соответственно, где плотность первой (2,02) превосходит плотность второй (1,93 г/см³).

Предсказанная нами структура **I** полностью согласуется с найденной в [4] с применением DFT расчета. Однако, структура **II** принципиально отлична от сообщенной в [4], где она является более плотной, чем **I** (при том, что группы обеих структур в данной работе и в [4] одинаковы).

Работа выполнялась в рамках проекта РФФИ 14-03-01091

1. Klenov M.S., et al, Angew. Chem., **2016**, 55, 11472–11475.
2. Дзябченко А.В. Ж. физической химии 2008, **82**, 1861–1870.
3. Дзябченко А.В. Ж. физической химии 2008, **82**, 875–884.
4. Mendoza-Cortes J.L., et al. J. Comput. Chem., **2015**, 163–167.

ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР X-ДИАПАЗОНА В ОПРЕДЕЛЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИК ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ МОЛЕКУЛ

Чумакова Н.А.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва,
harmonic2011@yandex.ru

В настоящее время характеристики вращательной подвижности парамагнитных молекул определяют на основании компьютерного анализа спектров электронного парамагнитного резонанса. Вращение радикалов приводит к усреднению анизотропных магниторезонансных параметров (g -тензора и тензоров сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с магнитными ядрами атомов), при этом результирующие магнитные характеристики, определяющие форму спектра ЭПР, зависят от времени вращательной корреляции парамагнитных молекул, анизотропии вращения и взаимного расположения осей вращения и магнитных осей радикала. Наиболее распространенной моделью, описывающей вращение радикалов, является модель анизотропной броуновской диффузии.

В докладе будут представлены результаты компьютерного анализа спектров ЭПР нитроксильных спиновых зондов различного строения в жидких кристаллах, полимерах, а также на поверхности оксида графита. Будет показано, что модель анизотропной броуновской диффузии имеет существенные ограничения при применении к вращательной подвижности частиц в структурированных средах. Также будет показано, что анализ спектра ЭПР зонда в неориентированном образце жидкого кристалла не даёт возможности определить параметры вращения парамагнитных молекул. Для однозначного установления характера вращательной подвижности и определения параметров вращения в данном случае необходимо одновременно анализировать серию спектров ЭПР макроскопически упорядоченного образца, зарегистрированных при различной ориентации образца относительно вектора напряженности магнитного поля ЭПР спектрометра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-00323, 16-03-00333)

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ СИНТЕЗА ГИДРИРОВАННЫХ ФУРАНОВ ПО РЕАКЦИИ ПРИНСА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Шарипова Г.М., Сафарова И.В., Герчиков А.Я.

ФГЮОУ ВО «Башкирский государственный университет», г.Уфа, gulnaz-sharipova@list.ru

Авторами работы [1] удалось осуществить синтез гидрированных фуранов по реакции Принса реакцией ряда терминальных олефинов с формальдегидом и его алифатическими гомологами в среде трифторуксусной кислоты. Был предложен ряд схем получения фуранов в среде трифторуксусной кислоты: 1) путем присоединения мономера альдегида к олефину, когда трифторуксусная кислота рассматривается в качестве растворителя 2) путем присоединения мономера альдегида к олефину с промежуточным образованием диоксолана, когда трифторуксусная кислота является участником реакции [1].

С целью определения, какая из предложенных схем является наиболее вероятной, были построены математические модели вышеуказанных схем с помощью программного комплекса «ХимКинОптима» [2]. В результате решения прямой и обратной задач химической кинетики получена полная кинетическая картина изменения концентраций всех участников реакции, в том числе – лабильных. Найдены кинетические характеристики в виде констант скорости всех стадий. Кроме того был сделан вывод о том, что используемый вычислительный комплекс может быть применен для анализа механизма сложных реакций, протекающих с участием промежуточных частиц – устойчивых и лабильных, независимо от природы этих частиц. Применение метода математического моделирования позволило разрешить альтернативу и выбрать механизм изучаемого процесса, наиболее соответствующий экспериментальным результатам

1. Талипов Р.Ф., Стариков А.С., Горина И.А., Акманова Н.А., Сафаров М.Г. «Синтез ди- и тетрагидрофуранов по реакции Принса в среде трифторуксусной кислоты», Журнал органической химии. 1993, 29(5):1024.

2. Тихонова М.В., Масков Д.Ф., Спивак С.И., Губайдуллин И.М. Программный комплекс “ХимКинОптима” для математического моделирования и оптимизации химических реакций на основе кинетики с использованием параллельных вычислений и базы данных: свидетельство о регистрации электронного ресурса // ИНИПИ РАО ОФЭРНиО. № 19247; дата рег. 30.05.2013.

СИНЕРГИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЗОЛОТО-СОДЕРЖАЩИХ НАНОФАЗ В ПРЕВРАЩЕНИИ ЭТАНОЛА В ЛИНЕЙНЫЕ- α -СПИРТЫ

¹Эзжеленко Д.И., ¹Николаев С.А., ¹Кротова И.Н., ¹Егоров А.В., ¹Чумакова Н.А., ²Чистяков А.В., ²Жарова П.А., ²Арапова О.В., ²Губанов М.А.

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

² Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

С помощью ионного обмена и пропитки получены нанокompозиты состава M/Al_2O_3 ($M=Cu, Au, Au-Cu$), содержащие 0.2 вес.% Au и 0.1 вес. % Cu. Особенности структуры нанокompозитов изучены с помощью методов атомной-абсорбционной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. Изучены закономерности протекания реакции прямого превращения этанола в бутанол-1 и гексанол-1 в присутствии моно- и биметаллических образцов при 245-295 °С.

Установлено, что в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние этанола, скорость и селективность реакции в присутствии Au-Cu/ Al_2O_3 катализатора резко возрастает. При этом наблюдается эффект синергизма: выход целевых продуктов на Au-Cu-катализаторе в 6 и 14 раз выше такового для Au- и Cu-монометаллических аналогов. Наблюдаемые в работе различия в каталитическом поведении Au-Cu, Au- и Cu-систем обсуждаются с учетом особенностей их структуры и механизма реакции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 16-03-00073)

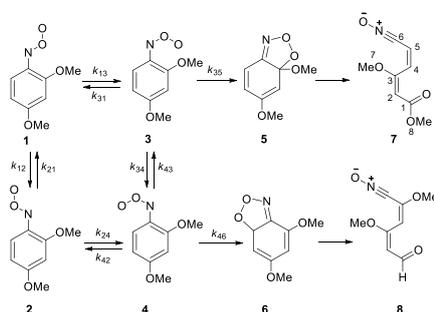
КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 2,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛНИТРОЗОКСИДА

¹Юсупова А.Р., ²Еникеева Л.В., ¹Сафиуллин Р.Л., ¹Хурсан С.Л.

¹Уфимский институт химии РАН, г. Уфа, alfia_yusupova@mail.ru

²Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа, leniza.enikeeva@gmail.com

Проведено математическое моделирование всех процессов внутримолекулярного превращения 2,4-диметоксифенилнитрозооксида:



Экспериментально показано, что конечным и единственным продуктом расходования 2,4-(OMe)₂PhNOO является нитрилоксид **7**. В приближении M06-L/6-311+G(d, p) нами были оптимизированы геометрические параметры всех изомерных форм **1** – **4**. Для расчета констант скорости отдельных стадий локализованы переходные состояния и определены свободные энергии Гиббса активации ΔG^\ddagger . Константы скорости вычисляли с помощью уравнения Эйринга:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

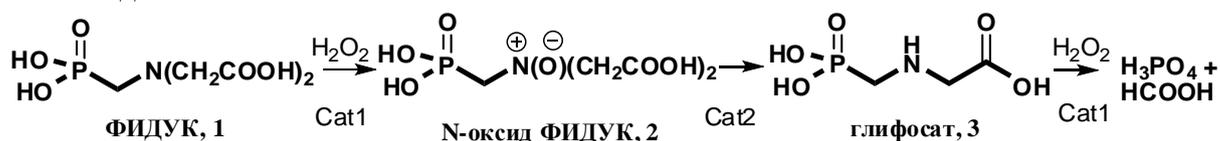
Предварительные расчеты показали, что альтернативный вариант орто-циклизации изомера **4** в интермедиат **6** характеризуется высоким значением ΔG^\ddagger и пренебрежимо малой вероятностью образования **6** и, далее, **8**. В программном пакете Matlab проведено решение системы пяти дифференциальных уравнений для девяти элементарных трансформаций. Определены эффективные константы расходования всех изомерных форм 2,4-(OMe)₂PhNOO.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ N- (ФОСФОНОМЕТИЛ)-ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Ющенко Д.Ю., Пай З.П., Хлебникова Т.Б.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, dyy@catalysis.ru

N-(фосфонометил)-глицин – глифосат является самым применяемым неселективным гербицидом в мире [1]. Экологически привлекательные способы получения этого гербицида состоят в каталитическом окислении водного раствора N-(фосфонометил)-иминодиуксусной кислоты (ФИДУК) кислородом или пероксидом водорода. Последнее более технологично, поскольку позволяет проводить синтез при атмосферном давлении, но имеет ряд недостатков: использование 2-х катализаторов, а именно Cat1 на стадии окисления ФИДУК до N-оксида ФИДУК, протекающей при 70°C; применение катализатора Cat2 для осуществления при 40°C перегруппировки N-оксида ФИДУК в глифосат; практической невозможностью организации рецикла катализаторов; окисление образующегося глифосата избыточным количеством H₂O₂. В более ранних наших исследованиях была решена проблема рецикла катализатора путем использования бифункциональных комплексов вольфрама [2], однако задача выбора оптимального количества пероксида водорода, при котором не происходит разложение образующегося глифосата остаётся нерешённой. В этой связи изучение кинетических закономерностей окисления ФИДУК до глифосата и последующее его окисление до кислот является актуальной задачей.



В ходе выполненной работы изучены кинетические закономерности каталитических реакций превращения ФИДУК в N-оксид ФИДУК и N-оксида ФИДУК с образованием глифосата, H₃PO₄ и HCOOH. На основании полученных результатов выбрана математическая модель, описывающая протекающие процессы. Правильность выбора модели проверена сопоставлением расчётных и экспериментальных кинетических кривых. На основании полученной модели выбрано необходимое количество пероксида водорода, позволяющее получать целевой продукт – глифосат с 87%-ным выходом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-29-10691офи-м.

1. Global Market Insights, 2016, Report ID GMI231 (<https://www.gminsights.com/>).
2. Pai Z.P., Yushchenko D.Yu., Khlebnikova T.B., Parmon V.N.// Catal. Commun. 2015. V. 71. P. 102.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

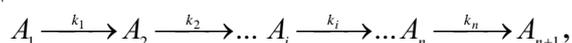
МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПРОТОЧНОМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Назаренко Д.И., Афанасьева А.А., Швецова-Шиловская Т.Н.,
Викентьева М.А., Алехина Е.А.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ»), Москва, dir@gosniokht.ru

Исследование закономерностей протекания химических реакций в реакторах, определение концентраций реагирующих веществ и продуктов реакций невозможно без использования методов математического моделирования [1].

Пусть в проточном реакторе протекает цепь последовательных химических реакций первого порядка:



где A_i - i -тое вещество; k_i - константа скорости i -той химической реакции.

При моделировании процессов, проходящих в проточных реакторах, широко применяются диффузионные модели. Диффузионная модель, описывающая динамику изменения концентрации реагирующих веществ по длине реактора, имеет вид:

$$\begin{cases} \partial c_1 / \partial t - D_1 \cdot (\partial^2 c_1 / \partial l^2) + w \cdot (\partial c_1 / \partial l) = -k_1 c_1 \\ \partial c_i / \partial t - D_i \cdot (\partial^2 c_i / \partial l^2) + w \cdot (\partial c_i / \partial l) = k_{i-1} c_{i-1} - k_i c_i \\ \partial c_n / \partial t - D_n \cdot (\partial^2 c_n / \partial l^2) + w \cdot (\partial c_n / \partial l) = k_{n-1} c_{n-1} - k_n c_n \end{cases}, \quad (1)$$

где c_i - концентрация i -го вещества; D_i - коэффициент диффузии i -го вещества; w - скорость потока; t - время.

Практический интерес представляет возможность получения аналитического решения данной системы уравнений с помощью вспомогательной переменной - a_i , выражаемой как:

$$a_i = f(\bar{k}_i, \bar{c}_i), \quad \text{где} \quad \bar{k}_i = (k_1 \dots k_i), \quad \bar{c}_i = (c_1 \dots c_i).$$

Система уравнений (1), записанная относительно a_i , приобретает вид:

$$\begin{cases} \partial a_1 / \partial t - D_1 \cdot (\partial^2 a_1 / \partial l^2) + w \cdot (\partial a_1 / \partial l) = -k_1 a_1, \\ \partial a_i / \partial t - D_i \cdot (\partial^2 a_i / \partial l^2) + w \cdot (\partial a_i / \partial l) = -k_i a_i, \\ \partial a_n / \partial t - D_n \cdot (\partial^2 a_n / \partial l^2) + w \cdot (\partial a_n / \partial l) = -k_n a_n. \end{cases} \quad (2)$$

Введение вспомогательной переменной a_i позволяет получить ряд независимых уравнений (2), для решения которых можно воспользоваться аналитическими выражениями, приведенными в литературе.

Список литературы:

1. Горский и др. Феноменологическая и стационарная кинетика сложных химических реакций. – Смоленск: Ойкумена, 2002. – 408 с.

Изучение динамики изменения размеров наноассоциатов в растворах лекарственных препаратов методом неупругого лазерного светорассеяния.

*Белецкий С.О.¹, Керов Д.М.², Кондакова И.В.¹, Кондаков С.Э.^{1,2},
Мельников М.Я.¹, Метелкин А.В.²*

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

2. НИТУ МИСИС, г. Москва

Методом динамического неупругого светорассеяния, показано, что в водных растворах фармацевтических препаратов и фармацевтических субстанций органических и неорганических природы при концентрациях от 0,0005 до 7 г/л самопроизвольно формируются гигантские кластеры размером до сотен нанометров, состоящие из молекул растворенного вещества и растворителя, что совпадает с ранее опубликованными данными [1].

Образование наноассоциатов в указанном диапазоне концентраций зафиксировано для всех испытуемых веществ вне зависимости от их химической природы и происходит спустя некоторое время после его растворения. Образование наноассоциатов наблюдается как при растворении готовых лекарственных форм, так и фармацевтических субстанций.

При изменении концентрации лекарственного вещества от большей к меньшей в растворе, методом дробного разбавления, вначале наблюдается увеличение среднего гидродинамического радиуса образующегося наноассоциата, который становится неизменным при достижении 100-120 нм. В ряде случаев после длительного выдерживания растворов с наноассоциатами наблюдается образование более крупных ассоциатов размерами 600-1000 нм.

1. Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В., Коновалов А.И.

Свойства супрамолекулярных наноассоциатов, образующихся в водных растворах низких и сверхнизких концентраций биологически активных веществ. // Доклады Академии наук, 2009, Том 428, №4, с 487-491

Использование неспецифического биосенсора на основе динамики оседания клеток для определения токсичности металлов.

Белецкий С.О.¹, Ихалайнен Е.С.², Кондаков С.Э.¹

- 1.Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г.Москва,
- 2.Военно-медицинская академия имени С.М. Кирова, г.Скт Петербург

Рассматривается применение неспецифического биосенсора на основе динамики оседания клеточной массы или скорости оседания клеток крови для определения сравнительной токсичности солей металлов.

Целью исследования было установление корреляции между показателем, получаемым в результате биотестирования, с токсичностью соли металла установленной независимо в диапазоне концентраций от 10^{-6} до 10^{-8} моль/литр Концентрации были выбраны исходя из литературных данных о среднем содержании металлов в сыворотке крови человека.

Было обнаружено, что с падением концентрации соли металла биосенсорный ответ синхронно меняется, но не пропорционально изменению концентрации. Исходя из полученных данных рассчитанная относительная токсичность Ni, Cu и Mn, в пределах ошибки метода, должна быть приблизительно одинакова, а токсичность Fe – значительно меньше, что коррелирует с литературными данными по токсичности солей металлов.

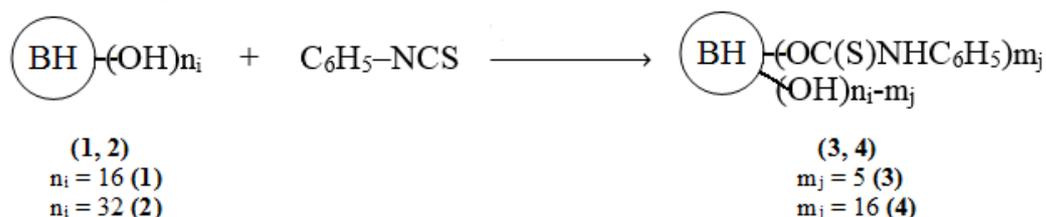
Однако рассматриваемая методика имеет существенное ограничение. Установлено, что различий между действием на биосенсор металлов и их солей в форме наночастиц и растворов солей в пределах ошибки эксперимента не наблюдается, что не совпадает с литературными данными. Следовательно, данный подход не подходит для оценки токсичности металлов и их солей в форме наночастиц.

ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИЭФИРОПОЛИТИОКАРБАМАТЫ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФУНГИЦИДНАЯ И ФУНГИСТАТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Бусыгина А.А.[®], Рахматуллина Л.Р., Ахмадулина Э.Н., Кутырев Г.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, busygina_ann@mail.ru

В данной работе были осуществлены синтезы и исследования спектральных характеристик новых фенилтиокарбаматных производных гиперразветвленных полиэфирополиолов (ГРПО) Voltorn Н второй (3) и третьей (4) генераций.



ИК-спектры полученных соединений (3, 4) показывают наличие следующих полос, cm^{-1} : 3320 $\nu(\text{N-H}, \text{OH}_{\text{связ}})$; 3061 $\nu(\text{C-H}_{\text{ph}})$; 2957-2853 $\nu(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$; 1731 $\nu(\text{C=O})$; 1595, 1497, 1445 $\delta_{\text{ip}}(\text{C=C}_{\text{ph}})$; 1537 ($\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C-N}}$ (амид II)); 1315 $\nu(\text{C}_{\text{ph}}\text{-N})$; 1292, 1082 ($\nu_{\text{C-N}}$ (амид III)); 1253 $\nu(\text{C=S})$; 1222, 1117 $\nu_{\text{эф}}(\text{C-O})$; 1045 $\delta(\text{OH})$; 757, 693 $\delta_{\text{оор}}(\text{C=C}_{\text{ph}})$.

В спектрах ЯМР ^1H соединений (3, 4) фиксируются полосы 1.30 м.д. уш.с (CH_3); 3.40-3.65 м.д. уш.с ($-\text{CH}_2\text{-O}$); 4.25 м.д. уш.ср ($-\text{CH}_2\text{-OC}(\text{O}), -\text{CH}_2\text{-OC}(\text{S})$); (7.08, 7.26, 7.41) м.д. м (C_6H_5 -); 8.51 уш.сл ($-\text{NH}-$).

По данным ЯМР ^1H спектроскопии определено, что функционализация ГРПО возрастает при переходе от второй к третьей генерации (от 31,25% до 50%), что соответствует замещению 5 и 16 гидроксильных групп.

Получен металлополимерный комплекс $\text{Cu}(\text{II})$ с гиперразветвленным полиэфирополи(N -фенилтиокарбаматом) второй генерации.

Установлена высокая фунгицидная и фунгистатическая активность гиперразветвленных полиэфирополитиокарбаматов и $\text{Cu}(\text{II})$ комплекса на их основе. Показано, что полученные соединения обладают сильным антимикотическим действием по сравнению с контрольным противогрибковым препаратом «Нистатин».

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ИОНООБМЕННИКЕ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Вахнин Д.Д., Придорогина В.Е., Полянский Л.Н., Кравченко Т.А.

ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, г. Воронеж,
vakhnin.dima@rambler.ru

Редокс-сорбция молекулярного кислорода диспергированным в ионообменных матрицах металлом отличается высокой эффективностью благодаря наноразмерному состоянию металла и практически полной его доступности для окисления. Процесс электровосстановления кислорода сосредоточен на поверхности и в приповерхностных слоях зерна композита и лимитируется стадией внешней диффузии. Внутри зерна нанокompозита молекулярный окислитель восстанавливается химически за счет саморастворения частиц металла и ограничен стадией внутренней диффузии. Совместное протекание электрохимического и химического восстановления кислорода позволяет обеспечить эффективное глубокое обескислороживание воды.

Исследовали реакцию стадийного окисления меди нанокompозита молекулярным кислородом, растворенным в воде, при катодной поляризации. Микроскопически наблюдали за движением фронтов стадийного окисления металла. Границы отдельных стадий химической реакции окисления меди движутся неравномерно ввиду различия коэффициентов диффузии кислорода через оксидные слои и констант скоростей их образования. Экспериментальные кинетические пространственные координаты реакции ξ_1 (Cu/Cu₂O) и ξ_2 (Cu₂O/CuO) в бестоковом режиме и при катодной поляризации сопоставлены с рассчитанными по макрокинетической модели теоретическими значениями. Показано преимущественное образование оксида меди (I). Наложение тока на систему замедляет скорость продвижения фронтов отдельных стадий химической реакции между металлом и кислородом. При относительно малом времени (10 ч) взаимодействия металла нанокompозита с окислителем превалирует электровосстановление кислорода, затем начинает преобладать химическая составляющая, а катодная поляризация сводится к восстановлению меди из продуктов ее окисления.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 14-08-00610_a) и Министерством науки и образования РФ в рамках госзадания вузам на 2014-2016 гг. (проект № 675).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЕМКИХ АНИОНИТОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА

Чередниченко А.Г., Веретенникова Г.В., Магомедбеков Э.П., Степанова О.Г.

ООО «РЗЭ-РХТУ» г. Москва, o.ssotel@mail.ru

За последнее десятилетие мировой ассортимент ионообменных смол существенно обновился за счёт выпуска ионитов однородного гранулометрического состава, высокоёмких карбоксильных катионитов и низкоосновных анионитов. Полимерные иониты на основе производных акриловой и метакриловой кислот составляют около 18 % современного ассортимента синтетических ионообменных материалов. Они обладают хорошими емкостными характеристиками, высокой прочностью и осмотической стабильностью

Для получения конечного продукта с высоким выходом и конкурентноспособными техническими характеристиками необходимо иметь качественную полимерную матрицу. В случае акрилатных ионообменных материалов ее изготавливают путем сополимеризации производных акриловой или метакриловой кислот с дивинилбензолом в присутствии различных порообразователей и инициаторов радикальных реакций. В результате получают сетчатый сополимер, который после аминолиза превращается в конечный анионит.

В настоящем сообщении представлены результаты по исследованию процесса синтеза анионитов на основе нитрила акриловой кислоты, предназначенных для очистки воды и водных стоков. В качестве основного компонента был использован доступный акрилонитрил. Для модификации свойств в полимеризационную смесь добавляли и другие мономеры. Изучено влияние условий проведения реакции сополимеризации акрилонитрила и дивинилбензола, состава дисперсионной среды и полимеризационной смеси на качественные показатели промежуточного сополимера. Изучены условия реакции аминирования полученных сополимеров, при которых получают аниониты с высокими техническими характеристиками, не уступающими аналогичным параметрам известных зарубежных образцов. Представлены характеристики полученных анионитов в сравнении с лучшими зарубежными образцами.

Работа выполнена в рамках Соглашения о предоставлении субсидии от 19.08.2015 г. № 14.579.21.0099 (идентификационный номер проекта RFMEF15791X0099) при финансировании Министерства образования и науки Российской Федерации.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕРРИТА КАЛЬЦИЯ

Волкова А.В., Румянцев Р.Н., Дао К.К., Ильин А.А.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г.Иваново, e-mail: mr86@ya.ru

Феррит кальция широко используется в различных отраслях промышленности. Одним из направлений его использования является катализ. Это соединение проявляет активность в реакциях конверсии монооксида углерода водяным паром, обезвреживания газовых выбросов, содержащих оксид азота (I) и др. Анализ литературных данных показывает, что $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ со структурой браунмиллерита при твердофазном синтезе образуется при 750°C , при этом его кристаллизация продолжается до более высоких температур. Кроме того, с ростом температуры будет изменяться удельная поверхность и размер частиц. Совокупность этих показателей будет оказывать влияние на каталитические свойства. Данная работа является началом цикла исследований, посвященного выявлению корреляционных зависимостей между структурными и каталитическими свойствами феррита кальция. $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ получали методом керамического синтеза с использованием в качестве исходного сырья оксалата железа ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В таблице 1 приведены характеристики феррита кальция со структурой браунмиллерита в зависимости от температуры прокаливания. В дальнейшем планируется проведение исследований каталитических свойств в реакциях конверсии монооксида углерода водяным паром в условиях высокого давления и обезвреживания газовых выбросов от оксида азота (I).

Таблица 1 Характеристики феррита кальция

Температура прокаливания, $^\circ\text{C}$	850	950	1100
Время прокаливания, мин	60		
Степень кристалличности, %	58,8	71,4	86,2
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	3	1	0,5
Докр, Å	269	336	350

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (2016-2018 г) №СП-3477.2016.1.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ХЛОРБЕНЗОЛ + *n*-ПРОПАНОЛ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ N,N'-ДИФЕНИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНДИИМИНА С ТИОФЕНОЛОМ

Гадомская А.В., Варламов В.Т.

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка Моск. обл., просп. акад. Семенова, 1.
e-mail Varlamov@icp.ac.ru

Методом кинетической спектрофотометрии изучена кинетика реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с тиофенолом при 343 К в бинарных растворителях, составленных из хлорбензола и *n*-пропанола. Природа растворителя влияет на скорость реакции, при замене хлорбензола на *n*-пропанол суммарная скорость реакции увеличивается почти на порядок. Реакция имеет сложный механизм и протекает по двум направлениям. Одним из них является радикально-цепная реакция, скорость по этому направлению увеличивается при введении инициатора. Вторым направлением является нецепная реакция между реагентами, инициатор не влияет на скорость по этому направлению. Определена брутто-константа скорости нецепной реакции, а также константы скорости важнейших стадий цепной реакции. По полученным данным произведен расчет суммарных скоростей реакции и скоростей по цепному и нецепному направлениям в зависимости от содержания *n*-пропанола в растворителе, концентраций реагентов и от скорости инициирования за счет инициатора. Показано, что при увеличении содержания спирта в растворителе роль нецепного направления реакции возрастает в большей степени, чем цепного направления. Предложено объяснение таким закономерностям.

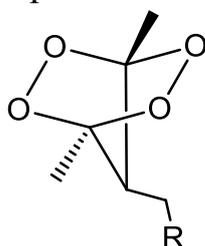
Работа поддержана грантами в рамках программы № 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» ОХНМ РАН.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ МОСТИКОВЫХ 1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНОВ В ПРИСУТСТВИИ Cr_2Fe

Газеева Д.Р., Галимов Д.И., Хусаинова Э.В., Булгаков Р.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, gazeevadilara@mail.ru

1,2,4,5-тетраоксаны (ТОХ) – мостиковые соединения, содержащие две пероксидные группы в шестичленном гетероцикле, обладают широким спектром биологической активности [1]. С целью установления роли Fe(II) в



1,2,4,5-тетраоксаны
R = $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$; $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$;
 CH_2CN ; Ph; $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$.

реакции распада ТОХ, как одного из ключевых механизмов их терапевтического действия, в данной работе изучены темновые и световые процессы, протекающие при взаимодействии ТОХ с Cr_2Fe . С применением методов ЯМР-, УФ-, ИК-, масс-спектрометрии и на основании данных йодометрического титрования установлено, что взаимодействие всех исследуемых ТОХ с Cr_2Fe протекает нестехиометрически и носит каталитический характер с образованием в качестве основного продукта – β -дикетонильного соединения, прекурсора для синтеза ТОХ. По УФ-спектрам поглощения также обнаружен интермедиат окисления ферроцена – катион Cr_2Fe^+ . Взаимодействие всех ТОХ с Cr_2Fe сопровождается низкоинтенсивной хемилюминесценцией (ХЛ), которая значительно усиливается в присутствии родамина 6Ж. Определены квантовые выходы прямой и усиленной родамином 6Ж ХЛ. На основании измерений спектров ХЛ и фотолюминесценции (ФЛ) реакционных растворов, исследования влияния различных добавок на кинетику ХЛ, а также результатов спектрального анализа продуктов реакции установлено, что эмиттерами ХЛ при распаде исследуемых ТОХ являются триплетно-возбужденные β -дикетоны, которые генерируются в свободно-радикальных реакциях. Отметим, что $^1\text{O}_2$ в исследуемой ХЛ-системе не обнаружен.

Установлено, что благодаря высокой каталитической активности Cr_2Fe и эффективности усиления ХЛ родамином 6Ж, метод ХЛ позволяет достичь пикомолярные (10^{-12} моль/л) пределы обнаружения ТОХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ «14-03-01025_a».

1. P.M. O'Neill, J. Chadwick, S.L. Rawe, *Biomimetic Fe(II) Chemistry and Synthetic Studies on Antimalarial and Antitumour Endoperoxides*, Patai's Chemistry of Functional Groups by John Wiley & Sons, 2009.

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ПРОЦЕССА СИНТЕЗА БУТИЛКАУЧУКА, ПРОВОДИМОГО В КАНАЛЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ ТИПА «ДИФФУЗОР-КОНФУЗОР»

*Ганиев Г.М.¹, Захаров В.П.², Терещенко К.А.¹,
Круглова А.Е.¹, Степанова В.А.¹, Улитин Н.В.¹*

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, n.v.ulitin@mail.ru

² Башкирский государственный университет, Уфа

Из-за кинетически быстрого характера процесс синтеза бутилкаучука (катионную сополимеризацию изобутилена с изопреном в среде метилхлорида на трихлориде алюминия в качестве катализатора) целесообразно проводить в условиях интенсивного смешения реагентов в канале периодической геометрии типа «диффузор-конфузор» (трубчатом турбулентном диффузор-конфузорном реакторе) [1]. Процесс синтеза бутилкаучука в трубчатом турбулентном диффузор-конфузорном реакторе не исследован ни экспериментально (из-за сложности поддержания низких температур синтеза порядка 173 К), ни теоретически. В связи с этим в настоящей работе провели моделирование макроскопической кинетики процесса и в ходе поэтапного решения обратной кинетической задачи установили температурные зависимости кинетических констант (констант скоростей) реакций процесса. Для решения обратной кинетической задачи использовали известные экспериментальные данные о кинетике процесса в реакторе смешения и о молекулярно-массовых характеристиках получаемого таким образом бутилкаучука [1]. Найденные температурные зависимости кинетических констант свидетельствуют о значительно более низкой реакционной способности изопрена по сравнению с изобутиленом, статистическом распределении изопреновых и изобутиленовых звеньев в сополимере с преимущественным нахождением изопреновых звеньев на концах цепей. Макроскопическую модель кинетики процесса реализовали в программном пакете ANSYS Fluent. Проведенные на ней численные эксперименты позволили определить оптимальные с точки зрения значений молекулярно-массовых характеристик и вязкости по Муни получаемого бутилкаучука и прочности его серных вулканизатов условия процесса и геометрические параметры трубчатого турбулентного реактора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-50183 мол_нр.

1. Sangalov, Yu.A., Polymers Derived from Isobutylene: Synthesis, Properties, Application / Yu.A. Sangalov, K.S. Minsker, G.E. Zaikov. – Utrecht: VSP, 2001. – 372 p.

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЕДИНИЧНЫХ ОКИСЛЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ.

Гришин М.В., Гатин А.К., Кирсанкин А.А., 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

Проведено прямое измерение кинетики восстановления единичных окисленных наночастиц платины, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита методами пропитки подложки раствором прекурсора [1] и лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [2].

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке, включающей в себя сканирующий туннельный микроскоп, масс-спектрометр, оже-спектрометр, системы напуска газообразных реагентов и подготовки образцов. Частицы полученные методами пропитки и ЛЭД отличаются как распределением по размерам, так и своей структурой. Частицы, полученные методом ЛЭД, являются аморфными, частицы полученные методом пропитки подложки - кристаллическими. В данном случае термин «кристаллические» применительно к наночастицам означает, что дисперсия расстояний и углов между соседними атомами мала и по величине близка к таковой в твердом теле.

Во время напуска в камеру СТМ молекулярного водорода при давлении $P = 1 \times 10^{-6}$ торр измерялись $I(U)$ -зависимости туннельного тока при различных экспозициях образца. По мере увеличения экспозиции образца в водороде участок с нулевой проводимостью, $dI/dU = 0$, наблюдавшийся на спектрах, соответствующих окисленным наночастицам платины неуклонно сокращался. Оценка значений энергии активации делалась в предположении о линейной зависимости между шириной участка с $dI/dU=0$ и величиной заполнения поверхности наночастицы Pt кислородом, а также в предположении о первом порядке реакции по кислороду. Установлено, что эффективные энергии активации процесса восстановления молекулярным водородом окисленных наночастиц платины для аморфной частицы диаметром 14 нм и кристаллической частицы диаметром 6 нм очень близки и составляют 24 ккал/моль и 25 ккал/моль соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-33-20831, 16-53-0009, 16-29-05119).

1. Petkov V., Peng Y., Williams G., Huang B., Tomalia D., Ren Y. // Phys. Rev. B. 2005, 72, 195402.
2. V.M. Kozhevnikov, D.A. Yavsin, V.M. Kouznetsov, V.M. Busov, V.M. Mikushkin, S.Yu. Nikonov, S.A. Gurevich, A. Kolobov. J. Vac. Sci. Technol. B, 18, 1402 (2000)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРАТНОЙ СВЯЗИ «УГЛЕРОД- УГЛЕРОД» НА ПРОМЫШЛЕННОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Гундоров В.О., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново
hi.chok.3@gmail.com

В настоящее время 90% многотоннажной химической промышленности основываются на реакциях протекающих в присутствии катализаторов. Реакции восстановления органических соединений водородом как правило проводят в газовой фазе на нанесенных формованных катализаторах на основе переходных металлов. Однако данные катализаторы редко используются для восстановления в жидкой фазе. Целью данной работы являлось исследования возможности применения нанесенного никелевого катализатора на глиноземе в реакциях восстановления двойной связи «углерод-углерод», при атмосферном давлении и температуре 30 °С в воде.

Реакцию проводили статическим методом в реакторе гидрогенизации аналогичном промышленному по гидродинамическому режиму. В качестве растворителя использовали воду. В качестве подложки для синтеза катализатора использовали глинозем Al_2O_3 , сформованный в гранулы с удельной поверхностью 400 м²/г. Синтез катализатора осуществляли по известной методике. Глинозем насыщали водным раствором $Ni(NO_3)_2$, с дальнейшей фильтрацией и температурным разложением, полученный полупродукт NiO/Al_2O_3 с известным содержанием никеля восстанавливали водородом при 450 °С. Исследуемый катализатор имел удельную поверхность 228 м²/г. Экспериментальные данные позволяют утверждать, что формованные катализаторы обладают значительно меньшей активностью по сравнению с дисперсными. Так активность скелетного никелевого катализатора в аналогичных условиях проведения процесса составляет порядка 240 см³/г.кат.·мин, тогда как у катализатора использованного в работе активность составляла меньше 50 см³/г.кат.·мин. Полученные в работе данные объясняются меньшей удельной поверхностью активного металла, а так же большим вкладом внешнего и внутреннего массопереноса по сравнению с газовой фазой, массоперенос не удалось устранить не изменением гидродинамического режима ни варьированием содержания металла на поверхности катализатора.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПИРОЦИКЛИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДНОГО ЦИКЛОГЕПТА[e]ПИРИМИДО[1,6-a]ИНДОЛ-11-ОНА МЕТОДАМИ ГЕТЕРОЯДЕРНОЙ, ДВУМЕРНОЙ, ДИНАМИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Гусаков Е.А.^а, Колодина А.А.^а, Саяпин Ю.А.^{а,б}, Бурцева А.А.^а, Бородкин Г.С.^а, Дороган И.В.^а, Ткачев В.В.^в, Алдошин С.М.^в, Минкин В.И.^{а,б}

^аНИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону,
e-mail: gusakovevgeniy@mail.ru

^бЮжный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону,
e-mail: sayapin@ipoc.sfedu.ru

^вИнститут проблем химической физики РАН, г. Черноголовка,
e-mail: sma@icp.ac.ru

Методом [1] впервые получен спиро[(2',6'-ди(*трет*-бутил)циклогекса-2',5'-диен-1'-он)-4',1-(1,12-дигидро-12,12-диметил-

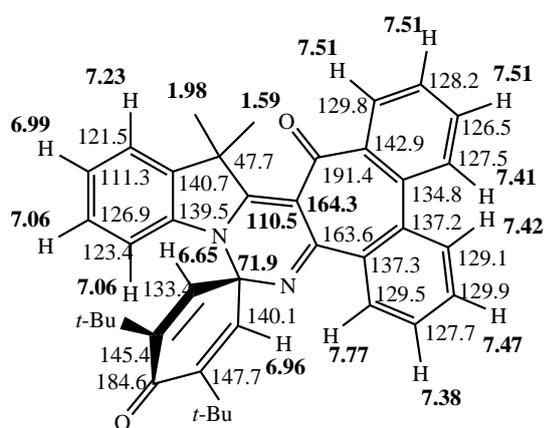
дibenzo[a,c]циклогепта[e]пиримидо[1,6-a]индол-11-он)]. Анализ гетероатомных корреляций НМВС и HSQC позволил сделать полное

соотнесение сигналов ¹H и ¹³C спектров ЯМР спирана. В спектре ЯМР ¹H спирана в растворе CDCl₃ при комнатной температуре наблюдается уширение сигналов протонов хинонного цикла δ_H 6.65 и 6.96 м.д., *трет*-бутильных групп при δ_H 1.06 и 1.36 м.д. и метилов индолинового фрагмента при δ_H 1.59 и 1.98 м.д., при повышении температуры до 57°C перечисленные пары сигналов коалесцируют. Динамика наблюдается

только для парных групп, магнитная неэквивалентность которых связана с различием в их пространственном расположении относительно неплоской структуры молекулы. т.е. отсутствие плоскости симметрии молекулы приводит к расхождению сигналов протонов хинонного цикла, *трет*-бутильных групп и метилов пиррольного цикла. Наиболее вероятной причиной наблюдаемой коалесценции сигналов спектров ЯМР является инверсия молекулы путем обращения пирамидального пиррольного азота.

[1] Ю.А. Саяпин, Е.А. Гусаков и др. // Изв. АН, Серия Химическая, 2013, № 2, С. 480-490.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 8 «Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов», РФФИ (проект № 14-03-00672), гранта для поддержки ведущих научных школ НШ – 8201.2016.3.



ВЛИЯНИЕ КАЛИКСАРЕНОВ НА ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ

Сторожок¹ Н.М., Дарюхина² Н.Ю.

¹ФГБОУ ВО Тюменский государственный медицинский университет
Минздрава России, г. Тюмень, E-mail: nadinstor@mail.ru

²ФГБОУ ВО Тюменский государственный университет, г. Тюмень, E-mail:
daryuhina@list.ru

Известно, что фенольные соединения используются для предотвращения окислительной деструкции липидов. Интерес к полифенолам ряда каликсаренов (каликс-ваза, чаша), которые представляют собой тетрафенолы, связанные между собой мостиковыми (метиленовыми, сульфидными) группами высок, и обусловлен возможностью, выступить в роли ингибиторов процессов окисления. Действие каликсаренов на процессы окисления в качестве антиоксидантов (АО) ранее не исследовалось.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния *n.трет*-бутил каликс [4]арена (каликсарен С) (I) и *n.трет*-бутил тиокаликс [4] арена (каликсарен S) (II) на процесс окисления модельного субстрата метилолеата (МО).

Изучали кинетику поглощения кислорода модельным субстратом (метилолеатом) (МО) в присутствии каликсаренов в среде инертного растворителя хлорбензола в манометрических установках типа Варбурга. Окисление осуществляли при температуре $60 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, при перемешивании 1000 об/мин. В указанных условиях реакция окисления протекала в кинетическом режиме. Процесс инициировали за счет термического разложения азобисизобутиронитрила ($C=1 \times 10^{-3}$ моль/л).

Было показано, что каликсарены, содержащие в своей структуре 4 фенольные группы, тормозят процессы окисления. Установлено, что каликсарен С более эффективен, чем каликсарен S. Зависимость действия от концентрации каликсаренов носит экстремальный характер. Скорость окисления МО с ростом концентрации I уменьшается на порядок, тогда как для II, напротив, прямо пропорционально возрастает. Характер зависимости объясняется присутствием в структуре II сульфидных групп, образующих по ходу окисления тиенильные радикалы. Сравнение с известными ингибиторами окисления показало, что каликсарены существенно уступают таким АО как α -токоферол, дибунол, тирозол С, убихинон. Относительно низкая эффективность связана, по всей вероятности, с возможностью образования внутримолекулярных водородных связей между фенольными группами, а также отсутствием их пространственного экранирования.

МАЛОРАЗМЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ ЗОЛОТА: СТРУКТУРА, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

^{1,2}Дьяков Ю.А., ³Яржемский В.Г., ^{1,5}Дзябченко А.В., ²Кошелева О.К.,
⁴Булычев Н.А., ⁴Казарян М.А., ²Chen С.Н.

¹Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

²Genomics Research Center, Academia Sinica, Taipei, Taiwan

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

⁴Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва

⁵Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва

Наночастицы золота обладают широким набором функциональных свойств, с которыми связывают перспективы их применения во многих областях науки и техники и медицины: в наноэлектронике в качестве центров самоорганизации функциональных слоев, в нанолазерах, в катализе, в транспорте функциональных лигандов, что может иметь применение в медицине. Особенности взаимодействий в кластерах золота и их структура во многом определяется релятивистскими эффектами, которые вызывают расщепление $Au5d$ оболочки на состояния $5d_{5/2}$ и $5d_{3/2}$, первое из которых сдвигается в сторону меньших энергий связи и дает заметный вклад на уровне Ферми. Расчеты методом функционала плотности, предсказывают плоскую форму для небольших энергетически стабильных кластеров Au_N с числом атомов n менее 14, тогда как при больших n наиболее стабильными являются неплоские 3D структуры. Структура плоских кластеров золота во многом определяется $6s-5d_{z^2}$ гибридизацией. Симметричные 3D структуры, как правило, имеют число электронов $N = 2(k + 1)^2$, где $k \geq 2$ – произвольное целое число.

В докладе анализируется структура, энергия и электронные свойства малоразмерных нейтральных и заряженных кластеров золота, полученные более точными квантово-химическими методами MP2 и CCSD(T). Сопоставляются модели эффективных точечных зарядов и распределенных мультиполей до квадрупольно включительно, полученные аппроксимацией квантовохимического МЭП по программе FitMEP [1]. Геометрия и симметрия кластеров анализируется в сопоставлении с их относительной стабильностью; сравниваются результаты, полученные разными методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-03-01091 и 14-02-92019 ННС-а/MOST 103-2923-M-001-04-MY3)

1. Дзябченко А.В. Ж. физической химии 2008, **82**, 875–884.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ДИЕНОВ В РЕАКЦИИ КАРБЕНИРОВАНИЯ

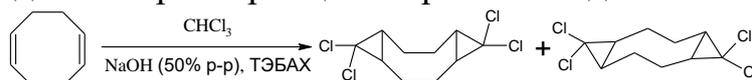
Коблова Л.Б., Газзаева Р.А.

ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет имени К.Л. Хетагурова», Владикавказ, e-mail: lara_koblova@mail.ru

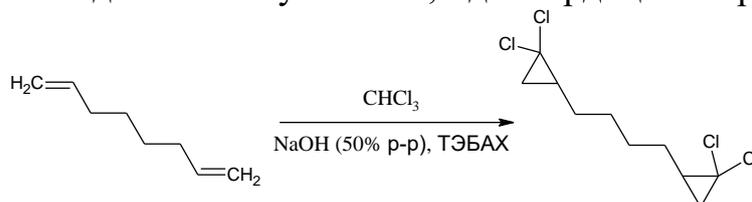
Большой интерес в органическом синтезе представляют соединения циклопропанового ряда, вследствие особенностей структуры цикла и склонностью к специфичным процессам гомолитического, гетеролитического или согласованного раскрытия.

Нами исследовались дигалогенпроизводные бициклопропанов полученных из *цис,цис*-1,5-циклооктадиена и 1,7-октадиена по методу межфазного катализа Макоша.

В случае *цис,цис*-1,5-циклооктадиена получают два изомерных дигалогенпроизводных тетрахлорбициклопропилоктадиена.



В случае с 1,7-октадиеном получается 1,4-дихлордициклопропилбутан.



Образования моноциклопропановых и других продуктов трансформации нами не зафиксировано, в то время как при ультразвуковом облучении в присутствии магния в CCl_4 наблюдалось образование алкенилпроизводных циклопропанов [1].

Было исследовано влияние различных катализаторов и растворителей на процессы трансформации полученных циклопропанпроизводных в соединения гетероциклического ряда. Показано, что при проведении реакции нитрозирования в ацетонитриле или хлористом метиле с применением катализаторов солей одновалентной меди имело место трансформация лишь одного циклопропанового цикла в изоксазольный. Варьирование соотношения реагентов и температуры лишь незначительно влияет на выходы продуктов реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания «Проведение научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок)», проект № 2870.

1. H. Lin, M. Yang, P. Huang and W. Cao. // *Molecules* **2003**, vol. 8, p. 608-613.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКИ ПОЛУЧЕНИЯ БРОМДИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Короленко П.П., Лупачёв Е.В., Квашинин С.Я., Кулов Н.Н.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31; тел.: 8(917)5395866, E-mail: pavlinka94@mail.ru

В настоящее время существует большая потребность в фторорганических веществах, которые применяются в биомедицинских исследованиях, как фторсодержащие полимеры, фторсодержащие ПАВ, в хроматографии и капиллярном электрофорезе [1]. Нами предпринята попытка разработки усовершенствованной технологии бромдифторуксусной кислоты на основе каталитической дистилляции, позволяющей провести химическую реакцию и разделение смеси в одном аппарате, поскольку традиционный метод получения этой кислоты - сложный многостадийный процесс [2]. К сожалению, физико-химические данные, такие как равновесие жидкость-пар, химическое равновесие, значения констант скорости химических реакций в литературе отсутствуют. В настоящей работе приведены результаты исследования химического равновесия и химической кинетики реакций метилового и этилового эфиров бромдифторуксусной кислоты с трифторуксусной кислотой, с целью получения данных, необходимых для моделирования и расчёта данного процесса.

Экспериментально измерены константы химического равновесия и скоростей химических реакции. Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса. Изучено влияние концентраций катализатора на скорость реакции. Полученные данные являются новыми. Их планируют использовать для разработки новой технологии бромдифторуксусной кислоты на основе каталитической дистилляции.

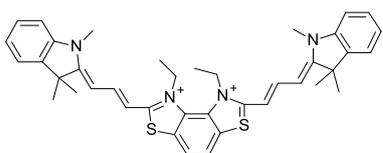
1. Найден С.В., Карцова Л.А. Фторсодержащие органические соединения как компоненты хроматографических и электрофоретических систем // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2012. Т. 12. - Вып. 4
2. Синтез фторорганических соединений. М.: ЗАО НПО "ПиМ-Инвест", 2005. — 201 с.

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИСКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ КАК ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Костюков А.А., Радченко А.Ш., Кузьмин В.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119334 Москва Косыгина 4 akostyukov@gmail.com

Бискарбоцианиновые красители имеют две сопряженные хромофорные системы, у которых проявляются два эффекта: диполь-дипольные взаимодействие и туннелирование электрона через центральный гетероцикл. Результатом этих эффектов является расщепление возбужденных уровней, что приводит к сильному батохромному смещению в спектре поглощения и делает эти соединения перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии. Были исследованы спектрально-кинетические характеристики возбужденных состояний комплексов бискарбоцианинового красителя 1,1'-ди-3,3,3',3'-тетраметил-бисиндокарбо-2,5-диэтил-бензо[1,2-d:4,5-d']-бистиазола (БКЦ) и альбумина.



БКЦ

Методом импульсного фотолиза при прямом фотовозбуждении были проведены измерения спектрально-кинетических свойств БКЦ, установлено образование интермедиата триплетной природы в спиртовом растворе и с ЧСА, подтверждено измерением времени жизни флуоресценции образование комплексов различной структуры БКЦ с альбумином. Показано влияние структуры образуемого комплекса БКЦ с ЧСА на время жизни триплетного состояния и кинетику тушения триплетного состояния кислородом. Показано фотоцитотоксическое действие красителя на клетки карциномы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ФЕРМЕНТАТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ ФЕНОЛОВ

Кравченко Е.М., Одарюк И.Д.

Донецкий национальный университет, г. Донецк, elena_grazhina@mail.ru

При окислении ряда фенолов молекулярным кислородом в присутствии лакказы из *Trametes Versicolor* в слабокислой среде обнаружена хемилюминесценция. Свечение наибольшей интенсивности наблюдается при окислении трехатомных фенолов: пирогаллола, флороглюцина, 3,4,5- и 2,3,4-тригидроксibenзойных кислот. Слабое свечение сопровождает окисление некоторых двухатомных фенолов, таких как 2,3-, 2,4- и 3,4-дигидроксibenзойные кислоты, резорцин и метилгидрохинон. При лакказном окислении других двухатомных (гидрохинона, пирокатехина, 2,5-дигидроксibenзойной кислоты, 2,3-дицианогидрохинона), и одноатомных (п-гидроксibenзойной кислоты, тролокса) фенолов свечение не обнаружено.

Сопоставляя данные по реакционной способности фенолов при лакказном окислении, полученные спектрофотометрическим методом, с параметрами хемилюминесценции их можно разделить на три группы: одноатомные - низкая реакционная способность, отсутствие свечения; двухатомные - высокая реакционная способность, свечение слабое или отсутствует; трехатомные - средняя реакционная способность, сильное свечение.

В реакции с трехатомными фенолами максимальная интенсивность свечения с увеличением концентрации субстрата повышается, достигая наибольшего значения, а затем снижается. Тот же параметр от концентрации фермента изменяется линейно или имеет вид кривой с насыщением. Время от начала реакции до максимальной интенсивности хемилюминесценции линейно возрастает при повышении концентрации субстрата и резко падает при наращивании концентрации фермента.

Возможным объяснением хемилюминесценции при окислении многоатомных фенолов кислородом в присутствии лакказы является выход семихинонных радикалов из сферы активного центра фермента либо их появление неферментативным путем. Дальнейшие реакции радикалов без участия фермента, в том числе и с молекулярным кислородом, приводят к образованию дополнительных активных интермедиатов, обуславливая также протекание реакции, ответственной за хемилюминесценцию.

Полученные данные согласуются с предположением о радикальном механизме ферментативного окисления фенолов, но расходятся с ранее предложенными кинетическими моделями превращения субстратов в активном центре лакказы.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ФОСФАТИДИЛЭТАНОЛАМИНА С КАТИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , ИХ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

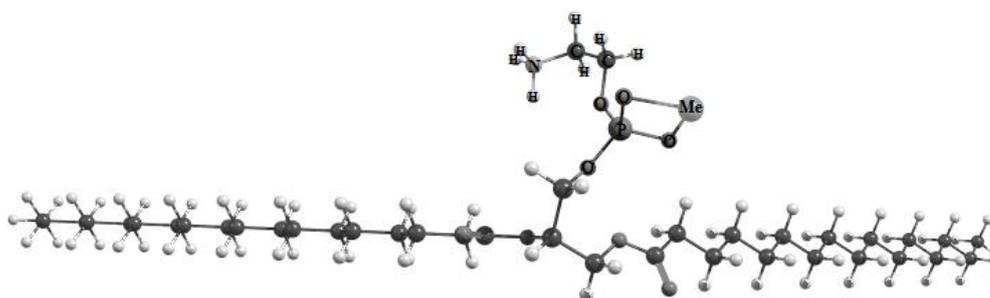
Крюков П. К., Щепин А. С., Сом А. С., Савинов В. В.

Оренбургский государственный университет, Оренбург,
salat.2011@mail.ru

Одним из приоритетных направлений современной микробиологии и медицины является поиск и исследование новых соединений, способных выступать в роли биоаккумуляторов тяжелых металлов. Имеется множество экспериментальных данных о способности к накоплению тяжелых металлов бактериями, растениями, грибами и животными. Механизмы аккумуляции тяжелых металлов различными бактериями экспериментально исследованы недостаточно подробно.

Для более полного описания механизмов накопления тяжелых металлов различными бактериями необходимы данные теоретических и экспериментальных исследований связывания металлов с фосфолипидами. Экспериментальные работы в этой области затруднительны, а теоретические отсутствуют.

В настоящей работе исследуются комплексы $[PEN-Me^{2+}]$, где PEN = фосфатидилэтаноламин, $Me^{2+} = Zn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$, в качестве теоретической модели связывания металлов с фосфолипидами мембран бактерий. Методами SCF, DFT, MP2 изучена структура комплексов их устойчивость, а также рассчитаны и проанализированы различия в ИК-спектрах.



Работа выполнена при финансовой поддержке «Областного гранта в сфере научной и научно-технической деятельности по Оренбургской области» (постановление от 15.06.2016г., №14)

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ НЕФТЕШЛАМА

Иванов Е.В., Лесин С.В., Гуцин П.А., Фролов В.И.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина Москва,
email: Fvi209@mail.ru

Представлены данные исследований по разработке математических моделей процесса электромагнитной активации нефтешлама(НШ) с помощью МНК и инструмента РЕГРЕССИЯ. В качестве критерия оптимизации использован выход дистиллятов(широкая фракция – $Y_{\text{общ}}$, бензиновая фракция – Y_1 , дизельная фракция – Y_2 , остаток – Y_3) при каталитическом крекинге активированного НШ в присутствии катализатора состава 40% омского катализатора + 60% катализатора марки "Grace" при температуре 500°C, скорости подачи сырья 15,6 ч⁻¹ в зависимости от частоты – $X_1 = 40 - 60$ МГц, мощности – $X_2 = 0,2 - 0,6$ кВт, продолжительности излучения – $X_3 = 1 - 8$ ч, Получены уравнения регрессии и рассчитаны параметры уравнения регрессии.

$$Y_{\text{общ}} = 43,17 + 1,69X_1 + 4,88X_2 + 2,87X_3 - 2,74X_1X_2 + 0,72X_1X_3 + 0,33X_2X_3 + 0,98X_1X_2X_3,$$

$$Y_1 = 29,93X_0 + 2,18X_1 + 2,94X_2 + 2,68X_3 - 0,96X_1X_2 + 1,62X_2X_3.$$

$$Y_2 = 13,21 - 0,48X_1 + 2,03X_2 - 1,68X_1X_2 + 0,79X_1X_3 - 1,22X_2X_3 + 1,17X_1X_2X_3$$

$$Y_3 = 7,73 + 0,54X_1 - 0,31X_2 - 0,40X_1X_2 - 0,89X_1X_3 + 0,88X_1X_2X_3$$

Показано, что оптимальными условиями процесса электромагнитной активации НШ являются частота электромагнитного излучения - 49,5МГц, мощность – 0,45кВт и продолжительность активации – 4,5 час. При найденных оптимальных условиях проведения процесса установлено, что конверсия НШ составляет 92%, выход дистиллятных продуктов увеличивается более чем на 20% по сравнению с каталитическим крекингом неактивированного НШ, снижается выход кокса до 4,6%.

Исследования проводились в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы», при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 14.577.21.0106, Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0106).

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Момзяков А.А., Киченин С.М., Дебердеев Т.Р., Фадеева К.С., Дебердеев Р.Я.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, alex-m-v@yandex.ru

Для химических реакций, проходящих в газообразной фазе, физический смысл энергии активации можно рассматривать как минимальное количество энергии необходимой для эффективного столкновения молекул реагентов с образования одного моля продукта. Согласно экспериментальным данным скорость реакции экспоненциально зависит от температуры.

$$W = Ne^{-a/T},$$

где a и N – эмпирические коэффициенты.

Умножая в показателе степени уравнения числитель и знаменатель на универсальную газовую постоянную R , находим энергию активации:

$$E_{\text{акт}} = aR,$$

Если система состоит из N молекул и каждая из них имеет одинаковую вероятность изменять энергию до данного уровня, то скорость реакции, равная числу элементарных актов в единицу времени, выражается уравнением.

$$W = Ne^{-U_a/kT},$$

Умножая в показателе степени числитель и знаменатель на число Авогардо, получаем соотношение

$$W = Ne^{-E_{\text{акт}}/RT},$$

где $E_{\text{акт}}$ – энергия активации в расчете на один моль продукта.

При анализе твердофазных реакций используют экспериментально найденную зависимость $\ln W = f(1/T)$ или статистическую модель, тогда скорость реакции:

$$W = k_0 e^{-U_a/kT},$$

или

$$W = k_0 e^{-E_{\text{акт}}/RT},$$

где k_0 – общее число возможных мест осуществления элементарных актов.

Исходя из этого, можно сделать вывод, что для твердофазных процессов физический смысл величин $E_{\text{акт}}$ и k_0 неоднозначен. В твердофазной системе в каждом элементарном акте используется неопределенно большое число частиц, причем степень их участия зависит от сил межатомного взаимодействия, типа и совершенствования решетки.

ЛИМИТИРУЮЩАЯ СТАДИЯ В ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Момзяков А.А., Киченин С.М., Дебердеев Т.Р., Фадеева К.С., Дебердеев Р.Я.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, alex-m-v@yandex.ru

Согласно Лайдлеру, химический процесс на границе раздела фаз может быть лимитирующим если фаза продукта, по тем или иным причинам, не образует непрерывного слоя. Из этого следует, что доступная межфазная поверхность определяет скорость взаимодействия. Процесс в этом случае является топахимическим. Связь степени превращения с продолжительностью процесса может быть получена из хода из следующих предположений:

1. Скорость реакции контролируется на границе раздела фаз.
2. Скорость реакции пропорциональна поверхности реагента, не вступившего в реакцию.
3. Зародышеобразование происходит практически мгновенно.

Если скорость реакции пропорциональна поверхности непрореагировавшей части компонента А, а частицы его представляют собой сферы одинаковой формы, то

$$\frac{dV_{\tau}}{d\tau} = kS_{\tau},$$

где V_{τ} и S_{τ} – объем и поверхность непрореагировавшей части частиц соответственно.

Учитывая, что степень превращения продукта будет рано отношению непрореагировавшего объема к начальному получаем

$$R_{\tau}^2 = (1 - \alpha)^{1/3} R_0^2,$$

где R_0 – начальный радиус частиц реагента, R_{τ} – радиус части непрореагировавший к моменту τ части объема.

Преобразуем уравнение в следующий вид:

$$-\frac{d}{d\tau} \left(\frac{4}{3} \pi R_{\tau}^3 \right) = k \cdot 4\pi R_{\tau}^2,$$

Т.е.

$$-\frac{dR_{\tau}}{d\tau} = k,$$

Из этого следует, что радиус частицы, когда лимитирующей является кинетическая стадия, уменьшается с постоянной скоростью. Константа скорости реакции, в этом случае, равна отношению скорости, с которой граница фаз продвигается внутрь реагента, к начальному радиусу частиц.

Следует подытожить, что константа скорости реакции, для процессов, лимитируемых на границе раздела фаз, обратно пропорциональна радиусу частицы.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ Н-ГЕКСАНА ДО КИСЛОТ ФРАКЦИИ C₁-C₄.

Никифоров А. И.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, лаборатория Кинетики и катализа, г. Москва. E-mail: alexandernikiforov@mail.ru

Одним из перспективных процессов является окисление алканов кислородом воздуха в кислородосодержащие продукты. Было изучено окисление н-гексана до кислот фракции C₁-C₄. Процесс проводили в статическом реакторе автоклавного типа при постоянном перемешивании с постоянной подачей воздуха. Исследовали влияние следующих условий на показатели эксперимента: температуры (120-150°C), давления (30-70 атм.), скорости потока воздуха (30-70 мл/мин), массы катализатора (2-50 мг.), времени проведения эксперимента (24-48 ч.), введения иницирующих добавок. В качестве катализаторов использовались алюмофосфаты на основе Co и Mn различного строения, смешанные оксиды Co и Mn, нанесённые на SiO₂. Активный центр катализатора изучали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК, УФ, последовательными ТПВ-N₂ и ТПО.

Синтезированные катализаторы продемонстрировали высокую активность в процессе с достигаемой конверсией 82% и селективностью в кислоты 98%. Лучшие результаты были получены при использовании CoAPO-5. Металлозамещённые алюмофосфаты продемонстрировали более высокую активность по сравнению со смешанными оксидами, нанесёнными на подложку.

Изучена кинетика реакции и продемонстрирована возможность повторного использования катализатора. Выбраны оптимальные условия проведения процесса: p=70 атм., T=150°C, fl=70 мл/мин, m=10 мг, t=48 ч.

ВЛИЯНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ Cu, Pd И Cu/Pd НАНОКОМПОЗИТОВ

¹Николаев С.А., ¹Кротова И.Н., ¹Эзжселенко Д.И., ¹Егоров А.В., ¹Чумакова Н.А., ²Чистяков А.В., ²Арапова О.В., ²Жарова П.А., ²Губанов М.А.

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

² Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

С помощью ионного обмена (ИО) и пропитки (ПР) получены наноконпозиты Pd/Al₂O₃ (ИО), Cu/Al₂O₃ (ПР), Cu/Pd/Al₂O₃ (ПР/ИО) с содержанием металлов 1-2 масс. % и мольным отношением M₁/M₂=1:1. Структура нанесенных фаз в композитах до и после обработки в водороде изучена методами ПЭМ, ЭДА, ЭД и РФЭС.

Установлено, что в невосстановленном образце Cu/Al₂O₃ медь находится в виде 4 нм частиц, состоящих преимущественно из CuO. Дальнейшая обработка медного образца в водороде при 473 К приводит к незначительному укрупнению частиц меди до 4.5 нм и восстановлению 80% CuO до (Cu⁺+Cu⁰). В невосстановленном образце Pd/Al₂O₃ палладий находится в виде 8 нм частиц, состоящих из PdO. Дальнейшая обработка образца в водороде при 473 К приводит к спеканию частиц палладия до агрегатов размером 14 нм и восстановлению 95 % PdO до Pd⁰.

Введение меди в состав предшественника невосстановленного образца Pd/Al₂O₃ приводит к формированию наноконпозиций, состоящих на 95 % из PdO и CuO. Дальнейшая обработка биметаллического образца в водороде при 473 К приводит к формированию малых кластеров сплава размером 5 нм, поверхность которого представлена атомами Pd⁰ и Cu⁰. Относительное содержание частиц сплава в восстановленном при 473 К образце составляет 95%. Повышение температуры восстановления с 473 до 573 К приводит к радикальным изменениям структуры биметаллического катализатора: 1) содержание частиц Pd-Cu сплава уменьшается до 25%; 2) средний размер частиц увеличивается до 14 нм. По всей видимости, при высоких температурах происходит сегрегация Pd-Cu сплава. В результате концентрация частиц Pd-Cu сплава уменьшается, а содержание частиц Cu и Pd, наоборот, увеличивается. В свою очередь, рост содержания индивидуальных частиц Pd, которые, как было выяснено на примере монометаллического образца Pd/Al₂O₃, легко агрегируют в крупные частицы, по-видимому, является основной причиной роста среднего размера частиц в Pd-Cu образце, восстановленного при 573 К.

В наших дальнейших работах планируется изучить активность невосстановленных и восстановленных моно- и биметаллических катализаторов в перспективных процессах конверсии биоэтанола в углеводородные компоненты моторных топлив.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 16-03-00073)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СУБСТРАТОВ НА КОНВЕРСИЮ ЭТАНОЛА В ЛИНЕЙНЫЕ АЛЬФА-СПИРТЫ В ПРИСУТСТВИИ Au-Ni КАТАЛИЗАТОРА

¹Николаев С.А., ¹Кротова И.Н., ¹Эзжеленко Д.И., ¹Егоров А.В., ¹Чумакова Н.А., ²Чистяков А.В., ²Жарова П.А., ²Арапова О.В., ²Губанов М.А.

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

² Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

Методами ионного обмена (ИО) и пропитки (ПР) получен образец Ni/Au/Al₂O₃ (ПР/ИО), содержащий 0.2 вес.% золота и 0.1 вес. % никеля. Особенности его каталитического действия в зависимости от температуры реакции и фазового состояния реагентов изучены в прямой конверсии этанола в линейные спирты C_nH_{2n+1}-ОН (n=4, 6), являющиеся ценными компонентами моторных топлив. Основные результаты приведены ниже.

Нагревание этанола, находящегося в сверхкритическом состоянии, приводит к накоплению продуктов его конверсии при температурах выше 245 °С. Установлено, что при 275 °С конверсия этанола и селективность по спиртам (C₄+C₆) достигают своих максимальных значений равных 63.5 и 85.2 %, соответственно. Понижение температуры реакции с 275 до 245 °С приводит к уменьшению конверсии этанола на 56.6 % и уменьшению селективности по спиртам (C₄+C₆) на 59.5%. Снижение эффективности работы Au-Ni катализатора при 245 °С, можно объяснить высоким содержанием промежуточных соединений образования бутанола-1, таких как ацетальдегид и 2-бутен-1-ол. Их накопление в реакционной смеси свидетельствует о вероятном лимитировании скорости процесса стадией гидрирования 2-бутен-1-ола в бутанол-1. Повышение температуры реакции с 275 до 295 °С приводит к увеличению конверсии этанола на 8 %, при этом селективность по спиртам (C₄+C₆) снижается с 85.2 до 80 %. Анализ продуктов показывает, что снижение селективности по спиртам C₄-C₈ при 295 °С обусловлено активизацией процессов дегидратации этанола, что приводит к увеличению выхода побочных эфиров и олефинов. В целом, результаты настоящего исследования указывают на тот факт, что оптимальной для реакции является температура, равная 275 °С.

Конверсия и селективность процесса, проводимого при 275 °С в сверхкритических условиях существования этанола, в 2-3 раза выше по сравнению с реакцией, проводимой при той же температуре, но в условиях субкритического состояния этанола. Рост эффективности катализатора при конверсии этанола в сверхкритическом состоянии может быть связан со снятием диффузионных затруднений, что благоприятствует адсорбции и активации субстратов реакции на активных центрах катализатора. Таким образом, для проведения реакции в оптимальном режиме необходимо наличие этанола, находящегося в сверхкритическом состоянии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 16-03-00073)

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОБМЕНА ПЕНИЦИЛЛАМИНОВОГО И ЦИСТЕАМИНОВОГО ТИОЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА μ_2 -S-ТИПА НА GSH В ВОДНОЙ СРЕДЕ

*Покидова О.В., Шкондина Н.И., Санина Н.А.,
Котельников А.И., Алдошин С.М.*

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка Московской обл., e-mail: olesia16@mail.com

Интенсивные исследования последних лет в области фундаментальной химии монооксида азота включают в себя поиск и изучение свойств синтетических нитрозильных комплексов негемового железа (НКЖ). В данной работе изучены НКЖ, которые относятся к структурному μ_2 -S-типу: $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2(\text{NO})_4]\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**I**) с цистеаминовыми и $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-SC}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2(\text{NO})_4]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**II**) с пеницилламиновыми тиолатными лигандами. Ранее было показано, что данные комплексы проявляют вазодилататорную и противоопухолевую активность [1,2]. Мы предположили, что противоопухолевая активность данных комплексов обусловлена не только их NO-донорной активностью, но также и их способностью обменивать тиолатный лиганд на GSH, то есть «убирать» GSH из среды. Целью данной работы было исследование реакции обмена тиолатных лигандов комплексов (**I**) и (**II**) на GSH.

В работах [3,4] показано, что данные комплексы в водной среде обратимо выделяют не только NO, но и оба тиолатных лиганда. Если реакцию проводить в присутствии GSH, то данные лиганды замещаются на GS^- , образуя новое соединение $[\text{Fe}_2(\text{S}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2(\text{NO})_4)\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Различие состоит в том, что данные процессы для (**I**) и (**II**) происходят с разной скоростью. Для (**I**): реакция обмена идет ~ 70 ч, выход составляет 77% и $k = (5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$. Для (**II**): реакция обмена идет ~ 24 ч, выход составляет 76% и $k = (6.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Таким образом, обмен в комплексе (**I**) происходит в 7.2 раза медленнее, что может свидетельствовать о более пролонгированном действии данного комплекса по сравнению с (**II**).

1. Санина Н.А. и др. Патент 2460531, 2012
 2. N.A. Sanina, et al., Patent No. US 8,067,628 B2, 2011
 3. L.A. Syrtsova, et al.// RSC Adv., 2014, 4 (47), 24560 – 24565.
 4. L. Syrtsova, et al.// Advances in Biological Chemistry, 2015, 5, 169-178.
- Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-03-00549) и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов»*

НОВЫЙ КЛАСС АНТИОКСИДАНТОВ НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ 3,5-ДИ- ТРЕТ-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Кутырев Г.А., Рахматуллина Л.Р., Ахмадулина Э.Н., Бусыгина А.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г.Казань, landysh.rakhmatullina@mail.ru

Впервые реакцией гиперразветвленных полиэфирополиолов второй и третьей генерации с 2,6-ди-трет-бутил-4-диметиламинометилфенолом синтезированы полиэфиры, содержащие в терминальных положениях 2,6-ди-трет-бутилфенольные группы. Методами ИК- и ЯМР¹H спектроскопии доказано строение полученных соединений. Установлено, что в продукте второй генерации функционализации подверглось шесть гидроксильных групп из 16, в полиэфире третьей генерации содержатся 14 ароматических фрагментов. Методом кулонометрического титрования показано, что синтезированные вещества обладают выраженными антиоксидантными свойствами. Их интегральная антиоксидантная емкость превышает таковую для стандартного антиоксиданта – ионола. Методом абсорбционной спектроскопии показана возможность применения полученных соединений в качестве УФ-фильтров. Установлено, что максимальную антиоксидантную емкость проявляют растворы полимеров в пропиленгликоле. Показана возможность применения гиперразветвленных полиэфиров в качестве инновационных ингредиентов лечебно-косметических средств. Разработаны рецептуры шампуня и маски для волос антиоксидантного и фотопротекторного действия.

ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТЕРМИНАЛЬНЫЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ ГРУППЫ

Рахматуллина Л.Р., Ахмадулина Э.Н., Бусыгина А.А., Кутырев Г.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г.Казань, landysh.rakhmatullina@mail.ru

Синтез гиперразветвленных полиэфиров с концевыми аммонийными группами включал три стадии: на первой стадии - реакция гиперразветвленного полиэфирополиола 2 и 3 генераций с хлорангидридом акриловой кислоты для получения гиперразветвленных полиэфирополиакрилатов. По данным ЯМР ¹H спектроскопии установлено, что в ходе реакции 7 из 16 (II генерация) и 17 из 32 (III генерация) ОН-групп заместились на акрилатные фрагменты. На второй стадии проведено присоединение диметиламинопропиламина к полиэфирополиакрилатам. На третьей стадии проведена кватернизация третичного амина йодистым метилом. Аммонийные производные, в отличие от полиаминов, прекрасно растворяются в воде, но мало растворимы в ацетоне и не растворимы в хлористом метиле и бензоле.

Оценена фунгицидная и фунгистатическая активность синтезированных аммонийных солей к некоторым штаммам: *Candida albicans*, *Candida parapsilosis*, *Candida kruszei*, *Trichoderma viride*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigates*, *Aspergillus flavus*, *Trichophyton rubrum*. Установлено, что все вещества обладают слабой фунгицидной и фунгистатической активностью, что не удивительно, поскольку четвертичные соли аммония проявляют, как правило, значительный противовирусный эффект и не активны в отношении грибковых культур. С другой стороны аминопроизводные гиперразветвленных полиэфиров проявляют выраженный ингибирующий эффект на штаммы грибов *Candida albicans* и *Aspergillus fumigates*.

Таким образом, нами показано, что кватернизация атомов азота в терминальных группах существенно меняет характер биологической активности гиперразветвленных полиэфиров.

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В МЕТИЛИДИНСУЛЬФОКСИДПРОПАНЕ

Русакова Н.П., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.

Тверской государственной университет, Тверь, a002186@mail.ru

Кратная связь $C\equiv S$ метилидиновой группы ($-S(O)CH$) в метилидинсульфоксидпропане ($C_3H_5-S(O)CH$) придает жёсткость всему фрагменту и препятствует вращению волчков внутри $S(O)CH$. Поэтому поиск ротамеров и переходных состояний был проведен при вращении только вокруг $C-S$ связи.

Поворот волчков в молекуле $C_3H_5-S(O)CH$ вокруг связи $C-S$ (конформация $C_3H_5-S(O)CH$ с начальным значением двугранного угла $\varphi = 0^\circ$ обозначена g^-) приводит к трем ротамерам (рис. 1): две *гош*-конформации (g^+ , g^-) и одна *цис*- (c) с меньшим значением полной энергии (E_{total}). Переходные состояния между конфигурациями c и g^+ , c и g^- , g^+ и g^- обозначены на потенциальной кривой $V(\varphi)$ соответственно $TS1^+$, $TS1^-$ и $TS2$ (рис. 1).

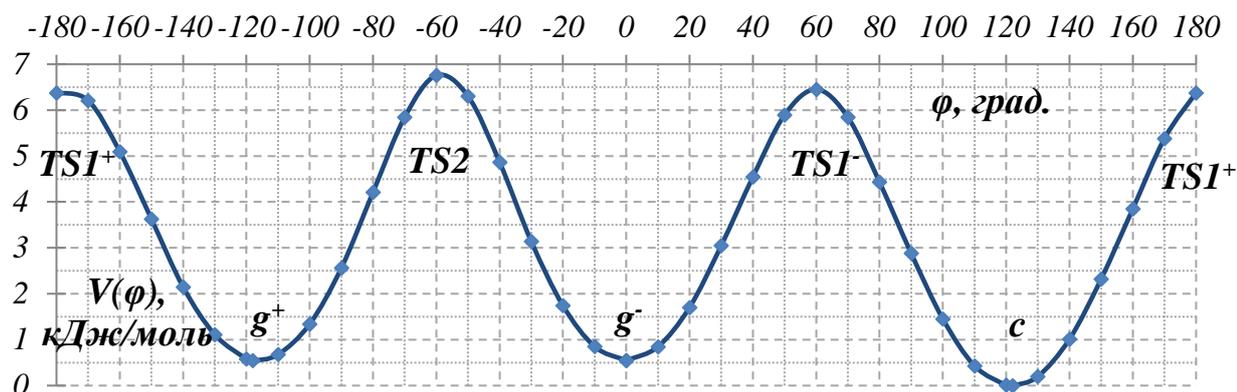


Рис. 1: $V(\varphi)$ внутреннего вращения вокруг связи $C-S$ в $C_3H_5-S(O)CH$. Отмечены минимумы (c , g^+ и g^-) и переходные состояния ($TS1^+$, $TS1^-$ и $TS2$).

Энергия $E_{total}(c)$ была принята за начало отсчёта, и относительная энергия V (в кДж/моль) всех состояний пересчитана по отношению к $E_{total}(c)$. Энергии барьеров (V_{max}) составили:

$$V_{1\ max} = 6,4 \text{ кДж/моль, где } V_{1\ max} = E_{total}(TS1^+) - E_{total}(c) = E_{total}(TS1^-) - E_{total}(c);$$

$$V_{2\ max} = 5,9 \text{ кДж/моль, где } V_{2\ max} = E_{total}(TS1^+) - E_{total}(g^+) = E_{total}(TS1^-) - E_{total}(g^-);$$

$$V_{3\ max} = 6,2 \text{ кДж/моль, где } V_{3\ max} = E_{total}(TS2) - E_{total}(g^+) = E_{total}(TS2) - E_{total}(g^-).$$

Величины барьеров свидетельствуют о большой вероятности конформационных переходов при нормальной температуре между c , g^- и g^+ и равных возможностях реализации ротамеров в органическом синтезе.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА СО СТАБИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ

Сигаева А.К., Одарюк И.Д.

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий Национальный Университет», Донецк, annasigaeva14@gmail.com

Гетероциклические соединения, содержащие тиазольное кольцо, находят широкое применение в фармакологическом производстве для лечения ряда заболеваний в связи с их противовоспалительным, противоопухолевым, психотропным действием, а также по причине их противобактериальной, противомикробной и фунгицидной активности. Однако в научных публикациях недостаточно упоминаний об антиоксидантной активности производных тиазола, что делает такие исследования перспективными. Объекты исследования: четыре производных 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазола и пирокатехин.

В работе изучены антирадикальные свойства пирокатехина и дигидроксифенилтиазолов в модельной реакции окисления 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиазолин)-6-сульфоновой кислоты (ABTS) персульфатом калия. Он основан на ингибировании накопления катион-радикала ABTS^{•+} при окислении ABTS персульфатом калия в присутствии антиоксиданта.



Если в реакционной системе нет ингибитора, то ABTS сразу окисляется по реакции (1) с образованием катион-радикала, что фиксировали по увеличению оптической плотности при 417 нм. В присутствии антиоксиданта происходит быстрое восстановление катион-радикала, по реакциям (2) и (3), и на кинетических кривых накопления ABTS^{•+} появляются периоды индукции.

Из периода индукции можно рассчитать стехиометрический коэффициент f , который характеризует число радикалов ABTS^{•+}, расходуемых на одну молекулу ингибитора, а значит его можно использовать в качестве параметра антиоксидантной способности по формуле $\tau = f \cdot [\text{InH}]/V_i$.

Для всех изученных соединений значения f близки и они заметно выше, чем у их структурного аналога пирокатехина. То есть исследованные производные дигидроксифенилтиазола являются более эффективными антиоксидантами фенольного типа, чем пирокатехин.

ПРИМЕНЕНИЕ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДВОЙНЫХ СПИРТОВ

Синицына П.В., Манаенков О.В.

Тверской Государственный Технический Университет, Тверь,
polinkasinicina@mail.ru

В настоящее время всё большее внимание в научной и промышленной областях уделяется работам, направленным на разработку эффективных методов конверсии растительной биомассы в сырьё для химической и топливной промышленности, в частности в этилен- и пропиленгликоль (ЭГ и ПГ), представляющими собой двойные спирты. [1]. Данные диолы являются важным сырьём, имеют широкое применение в производстве лекарственных препаратов, жидкого топлива, эмульгаторов, поверхностно-активных веществ, антифризов, смазочных материалов и растворителей, а также для синтеза полиэфирных волокон и смол.

Особое значение имеют магнитноотделяемые катализаторы на основе магнитных наночастиц (МНЧ) [2]. МНЧ подвергаются функционализации и служат подложкой для формирования каталитических комплексов. За счёт лёгкого отделения от реакционной массы посредством внешнего магнитного поля катализаторы на основе МНЧ имеют важное преимущество. Основная задача направлена на изучение процесса конверсии целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии высокоактивного и селективного Ru-содержащего катализатора на основе МНЧ оксида железа – 5% Ru-Fe₃O₄-SiO₂, подбор оптимальных условий процесса, обеспечивающих максимальный выход гликолей.

Полученные результаты показали, что исследуемый катализатор эффективен в процессе конверсии целлюлозы до ЭГ и ПГ. В условиях: температура 255 °С, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 50 минут, 0,1167 ммоль рутения в составе катализатора 5% Ru-Fe₃O₄-SiO₂ на 1 г целлюлозы и в присутствии крекирующего агента (гидрооксида кальция), суммарная селективность по гликолям достигает 40% (21% - ПГ и 19% - ЭГ). При этом происходит полная конверсия целлюлозы.

1. Чернова Н.И., Т.П. Коробкова, С.В. Киселева Биомасса как источник энергии // Вестник Российской Академии Естественных Наук. 2010,Т.1.С.54-60.
2. Schmid G. Nanoparticles: From Theory to Application. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim. 2004,V.434.P.347-371.

УСТОЙЧИВОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ К КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПРИ ИЗБЫТОЧНОМ ДАВЛЕНИИ

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

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», город Иваново, hi.chok.3@gmail.com

Наиболее распространенными катализаторами для восстановления промышленно важных соединений, содержащих связь $>C=C<$, являются никелевые катализаторы. Известно, что в реакциях гидрогенизации массивные и нанесённые никелевые катализаторы практически не обладают селективными свойствами. Активность и селективность металлических катализаторов определяется адсорбционными свойствами их поверхности по отношению к реагирующим веществам. Можно предполагать, что целенаправленно контролировать селективные свойства катализаторов на основе никеля можно с помощью вывода активных центров поверхности с определённой энергией из зоны реакции, для чего предлагается использовать добавки каталитических ядов.

Целью работы являлось исследование устойчивости Ni/SiO_2 к контролируемому травлению сульфид-ионом в реакциях жидкофазной гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) при избыточном давлении 0,8 МПа.

Реакцию проводили статическим методом в автоклаве типа Вишневого, при температуре 293 К. Контролируемую дезактивацию катализатора проводили сульфид-ионом методом титрования. В качестве катализатора использовали Ni/SiO_2 , с содержанием активного металла от 5 до 24%. Катализатор готовили осаждением нитрата никеля из водных растворов с последующим температурным разложением и восстановлением в токе водорода при температуре до 723 К. Среда проведения гидрогенизации – вода.

Экспериментальные данные позволяют утверждать, что сульфид-ион выводит из зоны реакции различные активные центры поверхности при проведении реакции в данных условиях при различных давлениях (от атмосферного до 0,8 МПа избыточного давления водорода в системе). При этом концентрация сульфида в растворителе контролируется потенциометрически. Было доказано, что сульфид полностью адсорбировался поверхностью катализатора. Показано, что дезактивация катализатора наступает значительно раньше с ростом давления. Таким образом, можно утверждать, что сульфид, в зависимости от выбранных условий, блокирует различные активные центры поверхности металла, позволяя в дальнейшем вести поиск научно-обоснованных подходов к контролю адсорбционных свойств катализаторов.

ПРОЦЕСС СИНТЕЗА ПОЛИБУТАДИЕНА НА ПРИГОТОВЛЕННОЙ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ ТИТАНОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА И КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ, МАКРОКИНЕТИКА ПРОЦЕССА

Терещенко К.А.¹, Зиганишина А.С.¹, Улитин Н.В.¹, Захаров В.П.²

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, n.v.ulitin@mail.ru

² Башкирский государственный университет, г. Уфа

В работе представлены результаты моделирования макрокинетики процесса синтеза полибутадиена на каталитической системе $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$, модифицированной в турбулентных потоках при одновременном пропускании толуольных растворов бутадиена и каталитической системы через трубчатый турбулентный диффузор-конфузорный аппарат.

Макрокинетическую модель процесса разработали следующим образом. Сначала с использованием закона действующих масс и метода производящих функций разработали кинетическую модель процесса. Кинетическую схему процесса и кинетические константы (константы скоростей реакций) определили, исходя из условия наилучшего совпадения рассчитанных по кинетической модели и полученных в работе [1] экспериментальных кинетических кривых процесса и молекулярно-массовых характеристик полибутадиена. Модель процесса диспергирования частиц каталитической системы в турбулентных потоках и макрокинетическую модель процесса синтеза полибутадиена реализовали в ANSYS Fluent.

Разработанная макрокинетическая модель процесса синтеза полибутадиена позволила оценить влияние условий диспергирования частиц каталитической системы $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ в турбулентных потоках на кинетику синтеза на ней полибутадиена и его молекулярно-массовые характеристики.

1. Мингалеев В.З., Захаров В.П., Ионова И.А., Мусин А.А., Урманчеев С.Ф., Берлин А.А., Монаков Ю.Б. Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 50(А), № 12. С. 2174-2180.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ GeO

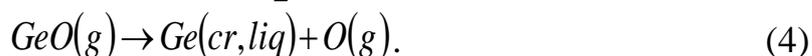
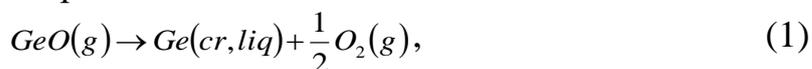
Туровцев В.В.^{1,2}, *Орлов Ю.Д.*¹, *Каплунов И.А.*¹

¹ ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь,

² ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет», Тверь,
e-mail: turtsma@tversu.ru

В работе найдены термодинамические параметры (энтальпия $\Delta_r H_T^0$ и свободная энергия $\Delta_r G_T^0$) реакций разложения оксида германия GeO в температурном интервале 298-1500 К в ангармоническом приближении.

Были рассмотрены следующие реакции



Для каждого вещества из (1) - (4), опираясь на экспериментальные данные, были найдены энтальпия образования $\Delta_f H_T^0$ и свободная энергия Гиббса $\Delta_f G_T^0$ образования из простых веществ в интервале 298-1500 К, на основании которых вычислены $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r G_T^0$.

Стандартная модель «жесткий ротатор-гармонический осциллятор» (ЖРГО) расчета термодинамических свойств, реализованная в компьютерных программах, вносит существенную погрешность в $\Delta_f G_T^0$ и $\Delta_r G_T^0$, и в $\Delta_f H_T^0$ и $\Delta_r H_T^0$ (при наличие движений большой амплитуды) уже при нормальной температуре. С повышением температуры эта ошибка растет, приводя к неприемлемым результатам. Поэтому нами была использована модель «жесткий ротатор-ангармонический осциллятор» (ЖРАО), компенсирующая недостатки ЖРГО. Расчет свойств в ЖРАО опирается на колебательную теорию возмущений второго порядка. Также были найдены условия, позволяющие не учитывать в вычислениях изотопный состав германия и использовать для определения свойств массу наиболее распространенного изотопа.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», Соглашение 14.577.21.0004 (RFMEFI57714X0004).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА НА Ru- СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

Тянина А.А., Долуда В.Ю., Сульман Э.М.

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», кафедра стандартизации, сертификации и управления качеством, г. Тверь
E-mail: AnastasiyaTyagina@mail.ru

Процесс каталитического гидрирования нитробензола является важнейшим химико-технологическим процессом получения анилина, который используют в качестве полупродукта в синтезе полиуретанов, резины, различных фармацевтических препаратов, пестицидов и гербицидов.

Данная работа посвящена исследованиям кинетики процесса гидрирования нитробензола с использованием Ru-содержащих катализаторов. Реакцию гидрирования нитробензола проводили в шестиячеечном стальном реакторе высокого давления Series 5000 Multiple Reactor System (MRS) объемом 70 см³. Эксперименты проводились в присутствии катализатора 3%-Ru/MN-270 на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола марки MN-270 (Purolite Ltd, UK). Реакцию проводили при следующих условиях: 180 °С, 30 минут, 0,2 МПа Н₂, 1100 об/мин, соотношение Ru/ целлюлоза 0,042/1, растворитель изопропиловый спирт, концентрация нитробензола 0,24 моль/л, навеска катализатора 0,05 г. Для исследования кинетических параметров протекания процесса гидрирования нитробензола проводили ряд экспериментов с различными условиями: при варьировании температуры от 160 до 190 °С с шагом 10⁰, при различном давлении (0,2; 0,5; 1, 2, 3 МПа), массу навески катализатора так же варьировали (0,05 г, 0,15 г, 0,2 г), пробы отбирали каждые 10 минут.

Методом обратного интегрирования было рассчитано порядка 14 математических моделей. Было проведено сравнение зависимостей построенных для экспериментально полученных данных и рассчитанных для каждой модели. Из всех вариантов дифференциальных уравнений была выбрана матмодель (1), в которой экспериментальные точки хорошо согласуются с расчетной кривой.

$$\begin{aligned} \frac{dA}{d\tau} &= -K_1[A] \\ \frac{dB}{d\tau} &= K_1[B] \end{aligned} \quad (1)$$

Такая математическая модель удовлетворительно описывает кинетику гидрирования нитробензола. Полученная модель является формальным описанием кинетики гидрирования нитробензола на катализаторе 3% Ru/СПС MN 270. В данной модели предполагается отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе. На основании выбранной математической модели были рассчитаны константы скорости реакции конверсии целлюлозы представленные в таблице 1.

Таблица 1. – Значения констант скоростей реакций по схеме на рис. 1.

Константа	Значение, моль/моль)п·с ⁻¹
k	$1,16 \cdot 10^{-3}$
При СКО $\sigma = 4,6 \cdot 10^{-2}$.	

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТЫ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОЦЕНА В СЛУЧАЯХ ФИЗИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ

*Улитин Н.В.¹, Хурсан С.Л.², Шиян Д.А.¹, Фризен А.К.²,
Терещенко К.А.¹, Хамитов Э.М.³, Сигаева Н.Н.², Колесов С.В.²*

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, n.v.ulitin@mail.ru

² Уфимский Институт химии РАН, г. Уфа

³ Башкирский государственный университет, г. Уфа

В настоящей работе представлены результаты квантово-химического и кинетического моделирования процесса радикально-координационной полимеризации стирола, инициируемого физически (УФ-облучение, температура) и химически (пероксид бензоила и азобисизобутиронитрил) в присутствии ферроцена. Расчеты вели по следующему алгоритму. Сначала с помощью метода TPSSTPSS/TZVP провели сканирование поверхности потенциальной энергии всех гипотетически возможных реакций процесса, определили переходные состояния и энергии активации реакций. Затем по уравнению Эйринга восстановили температурные зависимости констант скоростей реакций. После чего на основе квантово-химически обоснованной схемы процесса разработали математическую модель кинетики процесса (использовали закон действующих масс и метод производящих функций). Затем решили обратную кинетическую задачу, то есть путем минимизации расхождения между рассчитанными по математической модели кинетики процесса и соответствующими экспериментальными данными (кинетические кривые процесса и молекулярно-массовые характеристики полистирола) по методу Хука-Дживса уточнили температурные зависимости констант скоростей реакций (в качестве первых приближений использовали зависимости, полученные в результате квантово-химических расчетов). В итоге на математической модели кинетики процесса провели вычислительные эксперименты, устанавливающие кинетические закономерности процесса и закономерности управления молекулярно-массовыми характеристиками полистирола.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-50187 мол_нр.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕРМОМЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ (ТМХА)

Фадеева К.С., Яковлев И.Д., Киченин С.М., Момзяков А.А., Дебердеев Р. Я., Нугманов О.К., Дебердеев Т. Р.

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

В последнее время все больший интерес вызывает использование однолетних растений в качестве сырья для получения целлюлозы. Это в основном связано с дефицитом ресурсов хвойной и лиственной пород древесины и необходимостью сохранения экологии природной среды.

В данной работе была исследована возможность получения целлюлозы из недревесного растительного сырья (льна, конопли, люцерны) с использованием планетарно - вальцевого экструдера (ПВЭ), обеспечивающего ТМХА полуфабриката.

На первом этапе осуществляли делигнификацию исходного сырья путем натронной варки. После чего полученный полуфабрикат подвергали ТМХА на ПВЭ. ТМХА способствует делигнификации целлюлозосодержащих материалов, разрушению древесной части стебля (костры), удалению спутников целлюлозы, а также измельчению и фибрилизации целлюлозного волокна. Кроме того, использование непрерывно действующей ТМХА позволяет исключить периодические, ёмкостные, высокотемпературные и энергоёмкие варочные аппараты автоклавного типа.

В результате были получены малые опытные партии целлюлозы из соломенного сырья (СС) регулируемого гранулометрического состава – от крупноволокнистой (2 – 5 см) до ультрадисперсной формы (меньше ~ 100 мкм), включая наноразмерные её образования (50 – 150 нм).

РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОЦЕНА: РАСЧЕТ ПУТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССА В РАМКАХ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА

¹Фризен А.К., ²Терещенко К.А., ²Буракова А.О., ²Улитин Н.В.,
¹Шиян Д.А., ³Хамитов Э.М., ²Колесов С.В.

¹ Уфимский Институт химии РАН, г. Уфа

² Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, n.v.ulitin@mail.ru

³ Башкирский государственный университет, г. Уфа

Для теоретической интерпретации результатов экспериментальных исследований процессов синтеза полимеров все чаще применяют методы квантовой химии и кинетического моделирования в совокупности. В представленном сообщении таким образом рассмотрели процесс полимеризации метилметакрилата, инициируемый перекисным инициатором (пероксидом бензоила) или азоинициатором (азобисизобутиронитрилом) в присутствии ферроцена.

Квантово-химические расчеты (метод TPSS/TPSS/TZVP) позволили определить пути, тепловые эффекты, энергии активации и температурные зависимости констант скоростей реакций гипотетической схемы процесса, составленной на основе теорий классической и контролируемой радикальной полимеризации, координационной полимеризации и представлений о химии ферроцена.

Кинетические расчеты заключались в разработке кинетической модели процесса (использовали закон действующих масс и метод производящих функций; в модель закладывали схему процесса, предложенную в результате квантово-химического моделирования) и последующем решении обратной кинетической задачи, т.е. определении температурных зависимостей констант скоростей реакций за счет минимизации разницы между рассчитанными по кинетической модели и экспериментальными данными о кинетике процесса и о временной динамике среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата. Итогом исследования стало определение с использованием кинетической модели процесса влияния соотношения концентраций пероксида бензоила (а также азобисизобутиронитрила) и ферроцена и температуры (при прочих равных условиях) на кинетику процесса, выраженность гелевого эффекта и молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-50186 мол_нр.

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛ-3-БУТИН-2-ОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАЛЛАДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИНОВ

¹Холкина Е.А., ¹Никошвили Л.Ж., ²Морозов А.С., ²Бессонов И.В.

¹Тверской государственный технический университет, г. Тверь,
nlinda@science.tver.ru

²АО «Перспективные медицинские технологии», г. Москва

Селективное гидрирование ацетиленовых спиртов является одной из основных стадий при производстве синтетических душистых веществ и жирорастворимых витаминов А, Е и К [1]. Традиционным промышленным катализатором гидрирования алкинолов является катализатор Линдляра (Pd/CaCO₃), модифицированный ацетатом свинца и хинолином [2], применение которого позволяет достичь 95% селективности по олефиновому спирту при 100% конверсии субстрата [3]. Альтернативой неорганическим носителям при создании палладий-содержащих катализаторов являются функционализированные полимерные матрицы, позволяющие избежать необходимости использования токсичных модификаторов за счет повышения селективности по целевым продуктам.

В рамках данной работы было проведено исследование каталитических свойств Pd-содержащих систем на основе полиаминов при варьировании природы прекурсора Pd и типа полиамина. Тестирование катализаторов проводилось в реакции селективного гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола в периодическом режиме при температуре 60°C и атмосферном давлении H₂, растворителем служил этанол.

Варьирование природы прекурсора активного металла показало, что наилучшие результаты достигаются при использовании ацетата палладия в качестве прекурсора (99% селективность при 98% конверсии субстрата). Данный факт можно объяснить способностью Pd(CH₃COO)₂ координироваться с аминогруппами полимера, что, вероятно, благоприятствует формированию большего числа каталитических центров в ходе восстановления Pd водородом *in situ*. Кроме того, было показано, что поведение катализаторов в значительной степени зависит от типа полиамина. Так, наилучшие результаты достигаются при использовании носителей, имеющих в своем составе свободные аминогруппы.

1. Bonrath W., Eggersdorfer M., Netscher T. / Catalysis Today. 2007. Vol.121. P.45-57.
2. Tschan R. [et al.] / Catalysis Letters. 2001. Vol.75. P.31-36.
3. Witte P.T. [et al.] / Topics in Catalysis. 2012. Vol.55. P.505-511.

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ НА АКТИВНОСТЬ НАНЕСЁННОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ВОСТАНОВЛЕНИЯ КРАТНОЙ СВЯЗИ «УГЛЕРОД-УГЛЕРОД» ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

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

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», город Иваново, marina.chelysheva.95@mail.ru

Восстановление основной массы промышленно важных соединений, содержащих связь $>C=C<$, протекает на никелевых катализаторах. Известно, что массивные и нанесённые никелевые катализаторы практически не обладают селективными свойствами в реакциях гидрогенизации. Активность и селективность металлических катализаторов определяется адсорбционными свойствами их поверхности по отношению к реагирующим веществам. Можно предполагать, что вывод активных центров поверхности с определённой энергией из зоны реакции позволит целенаправленно контролировать селективные свойства катализаторов на основе никеля.

Целью работы являлось исследование каталитических свойств частично дезактивированного Ni/SiO_2 сульфид-ионом в реакциях жидкофазной гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК).

Так как скелетный никелевый катализатор до сих пор применяется в промышленности, он выбран в качестве катализатора сравнения. Выявление количественных характеристик активных центров металла удобно производить на нанесённых катализаторах, появляется возможность варьировать количество нанесённого металла, следовательно, количество активных центров. В качестве дезактивирующего агента, способного избирательно выводить активные центры поверхности с определённой энергией из зоны реакции, был выбран сульфид натрия. Выбор обоснован тем, что сульфид-ион имеет малый размер по сравнению с другими каталитическими ядами, хорошо изучен, обладает высокой каталитической токсичностью. В качестве модельного соединения, с помощью которого изучались параметры гидрирования $>C=C<$ связи, был выбран ДЭМК. В качестве среды - $H_2O_{\text{дист.}}$, вода позволяет исключить побочные процессы, и в ней растворимы ДЭМК и Na_2S . Реакцию гидрогенизации проводили при температуре 293К, атмосферном давлении, с интенсивностью перемешивания 60 Гц - такая частота позволила исключить диффузионный вклад в кинетику.

По итогам проведённой работы можно сделать вывод, что нанесённый никелевый катализатор является более устойчивым к травлению, чем никель Ренея. Это объясняется кислотно-основными свойствами SiO_2 , который вносит свою роль в селективность дезактивации.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОПРЯЖЕННЫХ РАДИКАЛОВ НА ПРИМЕРЕ АЦЕТИЛ-РАДИКАЛА.

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

Тверской государственной университет, г.Тверь, chernova_elena_m@mail.ru

Свободные радикалы (R^\bullet) играют важнейшую роль в биологических и технологических процессах. Изучение их свойств позволяет прогнозировать направление протекания химических реакций. Однако, высокая реакционная способность радикалов делает сложным и дорогостоящим экспериментальное определение их физико-химических свойств. Использование методов расчетного прогнозирования, таких как неэмпирические квантовые методы, позволяют исследовать электронную плотность радикалов: разделить ее на атомы и фрагменты и изучить внутримолекулярное взаимодействие.

Любопытным представляется исследование электронного строения сопряженных радикалов, имеющих несколько форм родительских молекул.

В настоящей работе рассмотрен радикал CH_2CHO и его исходных молекул, оптимизация его геометрии выполнена в Gaussian'03 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd), а параметры атомов и фрагментов, а так же связевых характеристик вычислялись в программе AIMALL.

Молекулы $\underline{CH}_3-C(O)H$ и $CH_2=\underline{CH}-OH$ при отрыве водорода в группах CH_3 и CH преобразуются в единую структуру сопряжённого радикала CH_3CHO , что подтверждается вычисленными интегральными характеристиками атомов и групп атомов, а так же параметрами связей.

TDDFT ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ ВО ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ

Шамсиев Р.С.

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, г. Москва, Shamsiev.R@gmail.com

Фталоцианиновые комплексы металлов являются эффективными фотокатализаторами реакций с участием молекулярного кислорода. Ключевой стадией механизма этих процессов является интеркомбинационная конверсия (ИКК) из возбужденного синглетного состояния в триплетное. Как известно, на скорость протекания ИКК, в основном, влияют два фактора – эффективность спин-орбитального взаимодействия и энергетическая щель между возбужденными T_1 и S_1 состояниями.

В настоящей работе проведено квантово-химическое исследование некоторых фотофизических свойств для следующих фталоцианинов металлов: PcM ($M = Zn, Pd$) и $PcMCl$ ($M = Al, Ga, In$). Оптимизация геометрии комплексов в их основном (S_0) и возбужденных (S_1 и T_1) состояниях выполнена в рамках методов DFT и TDDFT с использованием программы Priroda. Величины матричных элементов спин-орбитального взаимодействия рассчитаны в приближении квадратичного отклика с помощью программы Dalton.

Согласно расчетам, для всех исследованных комплексов триплетное состояние T_1 расположено на 0.65-0.73 эВ ниже по энергии S_1 состояния. Константы спин-орбитального взаимодействия состояний S_1 и T_1 максимальны для фталоцианинов Pd (0.61 cm^{-1}) и Zn (0.60 cm^{-1}) и минимальны для $PcInCl$ (0.13 cm^{-1}). Эти факторы приводят к соответствующей эффективности ИКК что, в конечном счете, сказывается на квантовом выходе синглетного кислорода.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 16-29-10674).

КИНЕТИКА ТИТАНОЦЕНОВОГО КАТАЛИЗА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА. ИДЕНТИФИКАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ И КИНЕТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА

¹*Шиян Д.А., Темникова Н.Е., Терещенко К.А., Фризен А.К.,*
¹*Улитин Н.В., Колесов С.В., Сигаева Н.Н.*

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, n.v.ulitin@mail.ru

² Уфимский Институт химии РАН, г. Уфа

Одним из путей управления молекулярно-массовыми характеристиками и стереорегулярностью полимеров является проведение процессов их получения в присутствии металлоценов. Управлять этими процессами, не имея информации об их механизмах, затруднительно. Такую информацию в настоящей работе получили для процесса радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, инициируемого пероксидом бензоила в присутствии титаноцендихлорида при 333-353 К. Процесс рассмотрели с точки зрения квантовой химии и формальной кинетики. По результатам квантово-химических расчетов (метод TPSS/TPSS/TZVP) определили энергии активации и температурные зависимости констант скоростей (уравнение Эйринга) всех **возможных** гипотетических реакций процесса – это реакции классической радикальной полимеризации и контролируемой радикальной полимеризации, протекающей по механизмам OMRP (Organometallic Mediated Radical Polymerization) и ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization), реакции образования координационных активных центров и роста цепи в координационной сфере металла. Используя обоснованную квантово-химическим моделированием схему процесса, составили кинетическую модель последнего (применили закон действующих масс и метод производящих функций). Далее оптимизировали значения констант скоростей реакций так, чтобы кинетическая модель процесса воспроизвела имеющиеся экспериментальные данные (кинетические кривые процесса, среднечисленную и среднемассовую молекулярные массы и стереорегулярный состав полиметилметакрилата) с погрешностью, не превышающей погрешность экспериментальных данных (начальные приближения на значения констант вычисляли по полученным уравнениям Эйринга). Установлено, что кинетическая модель адекватно воспроизводит экспериментальные данные, полученные при 333-353 К, а значит, процесс может протекать по заложенной в кинетическую модель схеме.

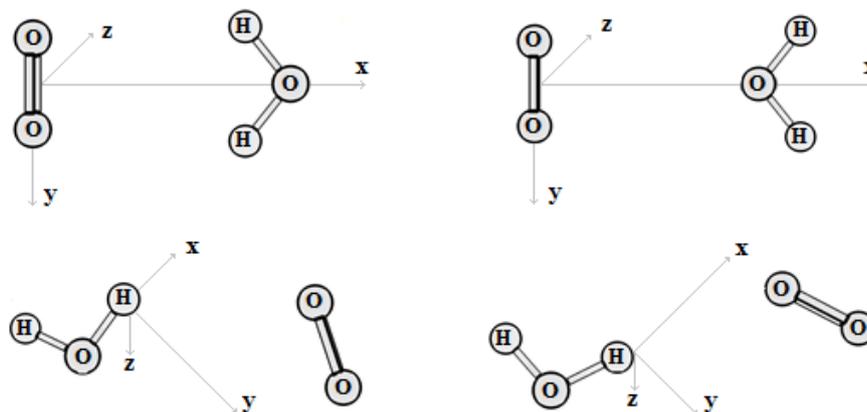
ИНДУЦИРОВАНИЕ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ЗАПРЕЩЕННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫХ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ [O₂-H₂O]

Щепин А. С.

Оренбургский государственный университет, Оренбург,
thisiscaster@gmail.com

Чтобы понять механизм снятия спиновых запретов в химических реакциях с участием кислорода, необходимо рассматривать теорию интенсивности синглет-триплетных, синглет-синглетных и триплет-триплетных запрещенных переходов в изолированной молекуле кислорода O₂, а также в комплексах кислорода с молекулами столкновения [1, 2].

В рамках метода DFT/B3LYP рассчитаны равновесные структуры комплексов кислорода с водой в различных конформациях с точенной группой симметрии C_{2v} и C_s. Методом MRCI/CASSCF(16,11) построены сечения поверхностей потенциальных энергий (ППЭ) реакции образования комплексов ^{1,3}[O₂-H₂O]. С учетом спин-орбитального взаимодействия (СОВ) рассчитаны значения моментов запрещенных переходов a¹Δ_g – X³Σ_g⁻, b¹Σ_g⁺ – a¹Δ_g, c¹Σ_u⁻ – a¹Δ_g, A³Σ_u⁺ – X³Σ_g⁻, комплексов, а также выявлено изменение их интенсивности в процессе комплексообразования с молекулами H₂O при различной геометрической конфигурации.



1. Кобзев Г.И. Спиновые эффекты в межмолекулярных кислородных комплексах. Дис. ... док. хим. наук. – Уфа: Ин-т биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 2006.
2. Щепин А. С., Пешков С. А., Пешкова Т. В. // Вестник ОГУ. – 2016. – № 3. – С. 92 – 97.