

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
Российский фонд фундаментальных исследований
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"*

XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике

Сборник трудов

(12-15 марта 2018 г.)

2018

УДК 544.4
ББК 24.5

XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике:

сб. трудов, Москва, 2018.-162с

Под редакцией Мельникова М.Я., Верной О.И.

ISBN 978-5-91556-390-1

В сборнике представлены работы, освещающие современное состояние теоретических и экспериментальных исследований по следующим направлениям:

- катализаторы: синтез, структура, активность;
- наноматериалы: синтез и свойства;
- моделирование химических, физических, биологических процессов;
- кинетические закономерности протекания химических, физических, биологических процессов;

Школа-симпозиум организована при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 18-33-10004).

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
2018

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
Российский фонд фундаментальных исследований
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"*

XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике

Сборник трудов

(12-15 марта 2018 г.)

2018 год

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ИНЖИНИРИНГ 2D НАНОКРИСТАЛОВ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Асланов Л.А.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

Возникшая и находящаяся в стадии становления новая область знания «гибридные материалы» стала возможной только после разработки методов получения 2D нанокристаллов (нанолистов). Гибридные материалы – это очень широкая, многообещающая область исследований новых путей развития электроники, оптоэлектроники, спинтроники, разложения воды на водород и кислород, катализа и т. д. Взрывной интерес к 2D нанокристаллам возник после демонстрации особых свойств графена Новоселовым и Геймом в 2004.

Инженеринг 2D нанокристаллов сейчас весьма развит. 2D нанокристаллы могут быть получены различными способами эксфолиации слоистых кристаллов: механической, жидкостной ультразвуковой или сдвиговой эксфолиацией, осмотическим набуханием, химической и электрохимической эксфолиацией, а также эксфолиацией гидразином, ионными жидкостями и в сверхкритических флюидах. Однако все способы эксфолиации пригодны только для слоистых кристаллов.

Методы синтеза и роста 2D нанокристаллов пригодны и для неслоистых кристаллов. Среди этих методов разработан темплатный синтез в алкиламинной или карбоксильной средах, в коллоидных системах с мицеллами, стабилизированными двойным электрическим слоем, с ПАВами и без них, и даже в истинных растворах.

В лекции будут рассмотрены перечисленные методы получения 2D нанокристаллов и каталитические свойства нанолистов и отдельных гибридных материалов.

ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННОГО ТЕПЛОВИДЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Вайнер Б.Г.

Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН,
Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,
BGV@isp.nsc.ru

Процессы физической адсорбции (десорбции) и хемосорбции сопровождаются, как правило, заметным выделением (поглощением) теплоты на межфазовой поверхности раздела. То же характерно и для каталитических реакций. Количественные показатели этих явлений обычно изучают в равновесных условиях, измеряя изотермы, изобары, изостеры, теплоту адсорбции и др. В то же время, глубоко востребованными являются экспериментальные методы, способные предоставить информацию о начальных стадиях взаимодействия адсорбтива с твердыми поверхностями, когда процесс еще остается нестационарным и неравновесным. В том числе, это актуально для изучения физико-химических свойств развитых поверхностей высокодисперсных (порошкообразных) материалов в системе "газ-твердое тело".

В представленном обзорном докладе теоретически и экспериментально показано, что для решения сформулированной выше задачи в качестве высокоэффективного инструмента исследований может служить современное тепловидение (метод инфракрасной термографии) [1, 2]. Традиционный для температурных измерений подход, основанный на внедрении одиночных термоэлементов в слой исследуемого материала, обладает гораздо меньшей информативностью и подвержен влиянию вредных артефактов. В свою очередь, тепловидение практически безынерционно, обладает широким полем обзора и применяется без физического вмешательства в зону реакции.

На примерах продемонстрирована динамика (кинетика) протекания сорбционных и низкотемпературных каталитических процессов на поверхности твердых тел с временным разрешением 10^{-2} с и чувствительностью порядка 10^{-2} °С. Визуализировано и количественно представлено распространение тепловых волн в слое цеолита при адсорбции/десорбции молекул H_2O [3], отображены температурные превращения, сопровождающие окисление СО на наночастицах золота на поверхности Al_2O_3 [4] и др.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-08-00956.

- [1] Vainer B.G. (2016) Lasers and infrared thermography: advantageous cooperation // *Appl. Opt.* **55**:D95–D100.
- [2] Vainer B.G. (2008) Focal plane array based infrared thermography in fine physical experiment // *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**:065102.
- [3] Mel'gunov M.S., Ayupov A.B., Fenelonov V.B., Vainer B.G. (2013) Direct contact-free real-time acquisition of temperature profiles in adsorbent bed during vacuum swing adsorption // *Adsorption*. **19**:835-840.
- [4] Vainer B.G., Fast S.S., Pyrjaev P.A., Moroz B.L. (2017) Phase transition- and catalytic chemical reaction-induced thermal manifestations in gas-solid heterogeneous systems monitored in real time using fast infrared thermography // In: XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017) (June 26-30, 2017, Novosibirsk, Russia): Abstracts. – Novosibirsk: NIIC SB RAS. P. 318.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ «МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ» И «МЕТАЛЛ-НОСИТЕЛЬ» В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Голубина Е. В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет

В гетерогенном катализе селективность протекания реакций может зависеть от многих факторов, таких как размер частиц, адсорбционные свойства активного центра и электронное состояние металлов, образующих каталитический центр. Мощным способом регулирования каталитической активности нанесенных гетерогенных катализаторов является использование эффектов взаимодействия «металл-носитель» и «металл-металл». Достижение заданных свойств активного центра, как правило, происходит уже на стадии приготовления катализатора.

В работе рассматривается несколько подходов к синтезу высокоэффективных Pd и Ni содержащих катализаторов для процессов восстановительных превращений хлорированных бензолов и фенилацетилена: (1) варьирование свойств нанесенных частиц металла за счет изменения природы носителя; (2) формирование активного центра в результате химического взаимодействия нанесенного металла с носителем; (3) модификация активного центра вторым металлом.

Установлено, что каталитические свойства частиц Pd и Ni, нанесенных на активированный уголь и детонационный наноалмаз зависят от свойств поверхности и структуры углеродного носителя. Методами ТПВ и EXAFS показано, что в случае наноалмаза на стадии приготовления катализатора происходит координирование прекурсора металла функциональными группами носителя. В результате системы на основе наноалмаза проявляют более высокую активность в восстановительных превращениях полихлорированных органических соединений и фенилацетилена. Например, 0,5% Pd/наноалмаз способен переработать около 1500 моль трихлорбензола в расчете на 1 моль Pd. Преимуществом наноалмаза также является возможность варьирования природы функциональных групп поверхности за счет дополнительной обработки в окислительной или восстановительной среде.

На примере Pd и Ni (от 0,05 до 6 % масс.) содержащих катализаторов на ZrO₂ и Al₂O₃ показано, что каталитическая активность увеличивается вследствие образования химической связи нанесенного металла с оксидным носителем. Так, каталитическая

активность $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции газофазного гидродехлорирования хлорбензола существенно зависит от доли никеля, входящего в состав Ni-Al шпинели. Для катализаторов Pd/ZrO_2 присутствие на их поверхности сложного оксида Pd-Zr-O обеспечивает высокую активность и стабильность металл-оксидных систем в процессах газофазного и мультифазного гидродехлорирования. Образование Pd-Zr-O подтверждено методами ТПВ и ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Традиционный метод пропитки не приводит к образованию Pd-Zr-O, поэтому активность приготовленного таким способом катализатора значительно ниже.

Изменение селективности за счет модифицирования структурных и электронных характеристик Pd-содержащих катализаторов проводили путем введения в состав активного компонента второго металла (Fe, Cu, Ni, Zn). Методами ТПВ, РФЭС и магнитометрии установлено, что второй металл влияет на зарядовое состояние палладия, адсорбционные свойства активного центра, а также препятствует дезактивации катализатора.

Таким образом, в работе на основе принципиально новых подходов созданы эффективные и стабильные Ni и Pd содержащие катализаторы высоко активные и селективные в гидрировании фенилацетилена и переработке хлорированных органических соединений, входящих в состав техногенных отходов.

ЗАРЯДОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В АНСАМБЛЯХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

Гуревич С. А.

ФТИ имени А.Ф. Иоффе РАН

В лекции обсуждаются физические и химические свойства структур (тонких пленок), состоящих из аморфных металлических наночастиц. Один из способов получения металлических наночастиц в аморфном состоянии состоит в диспергировании расплавов металлов в сильно неравновесных условиях. Достижение при этом достаточно малых размеров частиц гарантирует отсутствие в них центров кристаллизации. Именно такой подход был реализован в наших экспериментах по получению наночастиц с помощью метода лазерного электродиспергирования металлов. Получаемые этим методом металлические наночастицы имеют размеры порядка нескольких нанометров, при этом относительная дисперсия размеров частиц обычно не превышает 20%. Другое важное свойство получаемых частиц состоит в их высокой стабильности по отношению к коагуляции. Благодаря этому частицы сохраняют свои размеры и форму даже при непосредственном контакте друг с другом, в том числе в покрытиях произвольной плотности, что невозможно в случае кристаллических наночастиц из-за их склонности к коагуляции.

Далее обсуждаются особенности системы металлических наночастиц, обусловленные возможностью переноса зарядов за счет термостимулированных туннельных прыжков электронов как между частицами, так и между частицами и носителем (в случае носителя с высокой проводимостью). Такие процессы приводят к появлению на частицах быстро флуктуирующих зарядов, а также к возникновению на поверхности и в окрестности частиц сильных электрических полей. Характерные времена флуктуации зарядов в таких системах лежат в диапазоне от 10^{-8} до 10^{-13} с, а величина напряженности электрического поля может достигать 10^7 В/см, что сопоставимо с внутримолекулярными полями. Очевидно, что наличие таких полей должно оказывать значительное влияние на процессы адсорбции/десорбции молекул реагентов и в целом на ход каталитических процессов, если подобные системы частиц используются в качестве катализаторов химических реакций. Важно, что зарядовые и полевые эффекты проявляются в системах с достаточно высокой плотностью частиц, что, как подчеркивалось выше, реализуется в системе аморфных

наночастиц, не подверженных коагуляции. Применительно к катализу важно также, что генерация зарядов в таких системах частиц не требует дополнительных источников энергии – перенос зарядов происходит за счет тепловой энергии, при этом обусловленные зарядом сильные электрические поля находятся как раз в нужном месте, т.е. на поверхности частиц.

Каталитические эксперименты проводились со структурами на основе аморфных наночастиц Pd, Pt, Cu, Ni, Au, нанесенных с различной плотностью на различные носители, включая оксиды металлов и углерод в виде плоских подложек и гранул. В силу особенности используемого метода лазерного электродиспергирования, при нанесении на пористые носители, частицы металлов не проникали в глубокие поры, а располагались в основном на внешней поверхности носителя. Полученные структуры в целом ряде химических реакций показали исключительно высокую каталитическую активность, которая на 2-3 порядка величины превышала активность стандартных катализаторов. При этом оказалось, что максимум удельной (на вес металла) каталитической активности достигается при максимальной плотности зарядов в системе наночастиц катализатора. Такая корреляция наблюдалась на разных металлах в разных каталитических процессах, в частности, в процессах изомеризации, гидрирования, дегидрирования, присоединения и т.д., т.е. оказалась достаточно универсальным свойством. Данное обстоятельство указывает на важную связь между каталитической активностью и зарядовым состоянием металлических наночастиц катализаторов. Понимание роли зарядовых эффектов открывает новые возможности в дизайне высокоактивных и стабильных катализаторов.

ФОТОГЕНЕРАЦИЯ, ПЕРЕНОС И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЗАРЯДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНООКСИДНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ

*Кокорин А.И.*¹, *Колбанев И.В.*¹, *Константинова Е.А.*²,
*Миннеханов А.А.*², *Свиридова Т.В.*³, *Свиридов Д.В.*³

¹ Институт химической физики РАН, Москва, alex-kokorin@yandex.ru

² Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

³ Химический факультет Белорусского Государственного Университета, Минск

Методами электронной и оптической микроскопии, кинетического анализа, ЭПР, РФА исследованы тонкопленочные фотокатализаторы $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$, полученные золь-гель методом с последующим термическим разложением, и методом механо-химической активации смесей индивидуальных оксидов металлов [1,2]. Пленки $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ обладают высокой активностью в фотоокислении красителей не только при освещении, но и в темноте в течение длительного времени (6-12 ч) после предварительного 30-мин облучения УФ светом (рис. 1). Методами ЭПР (рис. 2) и РФА установлены состав и строение смешанных оксидных систем, состоящих из наночастиц индивидуальных оксидов, связанных наногетеропереходами в местах их контактов. Предложен механизм фотогенерации, переноса и аккумуляции заряда на поверхности оксидных пленок, высокая активность которых в темноте связана с накоплением в них пероксидных соединений. На примере патогенных бактерий *E. coli* показана высокая эффективность таких систем для самостерилизации их поверхности в течение до 10-12 ч после прекращения УФ облучения.

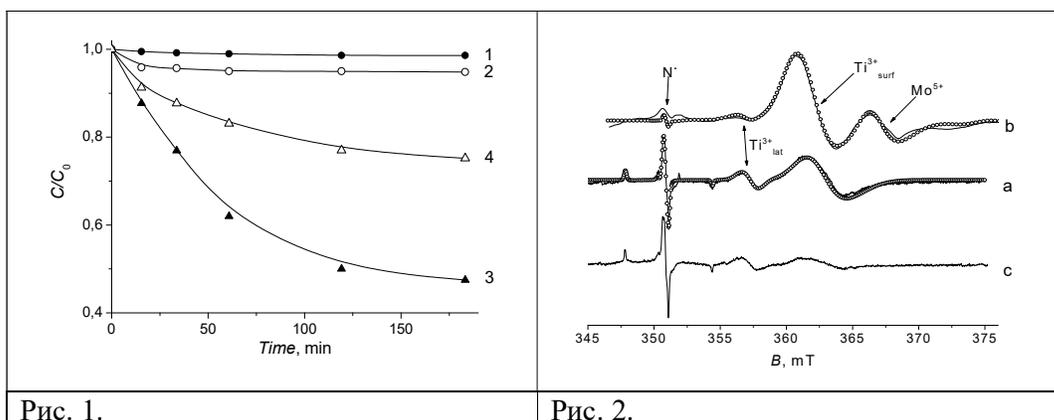


Рис. 1. Изменение концентрации красителя Rhodamin 6G на поверхности подложки (1) и фотокатализаторов TiO_2 (2), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ (3), $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ (4), предварительно УФ-облученным 30 мин. Содержание MoO_3 и $\text{MoO}_3+\text{V}_2\text{O}_5 = 20$ мол. %
Рис. 2. Экспериментальные (—) и смоделированные (ooo) спектры ЭПР $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ при 298 (a, c) и 30 К (b) до (b, c) после (a) 10 мин облучения полным светом.

Работа выполнена при финансировании РФФИ (грант № 16-53-00136-Бел-а).

[1] Т.В. Свиридова, Л.Ю. Садовская, и др. Хим. физика. Т. 36. № 4. С. 81 (2017).

[2] А.И. Кокорин, Т.В. Свиридова, И.В. Колбанёв, и др. Хим. физика. Т. 37. № 4. (2018).

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ГЛОБАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Локтева Е.С.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет. Москва, Ленинские горы 1 строение 3, e.lokteva@rambler.ru

На Генеральной Ассамблее ООН в 2000 году принят документ «Преобразование нашего мира: Повестка дня в области устойчивого развития на период до 2030 года» [1], который содержит 17 глобальных целей и 169 соответствующих задач. В 2015 г. мировые лидеры, в том числе главы государств и правительств, на заседании в Нью-Йорке одобрили Повестку дня в области развития на период после 2015 года, и с 1 января 2016 г. она вступила в силу. Среди глобальных целей – ликвидация нищеты, обеспечение продовольственной безопасности, здорового образа жизни, образования, рациональное использование водных ресурсов, ресурсов океанов и морей, а также суши, доступ к источникам энергии, содействие экономическому росту, внедрение инноваций, обеспечение рациональных моделей производства и потребления, прекращение деградации земель и утраты биологического разнообразия, гуманитарные вопросы и активизация глобального партнерства в интересах устойчивого развития.

Уже это краткое перечисление показывает, что «зеленая» химия, или химия в интересах устойчивого развития, и ее ключевой компонент – катализ – уже играет и будет играть важнейшую роль в достижении целей устойчивого развития, поскольку они направлены на обеспечение рациональных моделей производства. Важно отметить, что катализ лежит в основе подавляющего большинства промышленных технологий в химических и нефтехимических отраслях промышленности, и обеспечивает характерное для нефтехимии низкое значение E-фактора. Технологическая направленность зеленой химии в целом и катализа в частности делают их столь действенными в решении глобальных проблем.

В лекции будут представлены примеры решения с помощью катализа глобальных проблем человечества в прошлом (кардинальное повышение отдачи сельскохозяйственного производства в результате каталитического синтеза аммиака из атмосферного азота, решение проблемы снабжения автомобилей топливом в результате разработки процесса каталитического крекинга, каталитический синтез полимеров, позволивший обеспечить

человечество инновационными конструкционными материалами и др.). Также будут проанализированы возможности катализа при достижении Глобальных целей на 2015-2030 гг. В первую очередь эти возможности связаны с разработкой новых источников хранения и передачи энергии. Кроме того, катализ лежит в основе множества инновационных разработок и рациональных моделей производства химических продуктов, поскольку позволяет провести получение ценных продуктов с высокой селективностью, что обеспечивает атомную эффективность и снижение количества отходов; в мягких условиях, что способствует экономии энергии и материалов; радикально сократить количество стадий синтеза. Кроме того, планируется представить в докладе направления развития катализа в будущем.

[1] <http://www.un.org/sustainabledevelopment/development-agenda/>.

О ПУТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЗЕМЛЕ

Флид В. Р.

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

В лекции будут рассмотрены вопросы глобального круговорота углерода на Земле, а также основные теории формирования углеводородов. Значительное внимание будет уделено полученным в последнее время экспериментальным данным по моделированию условий в недрах Земли и осуществлению в этих условиях каталитических превращений, приводящих к образованию углеводородов.

ЦВИТТЕР-ИОННЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА – ДИОКСИДИН: СПЕЦИФИКА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

*Т.И. Шабатина¹, О.И. Верная¹, Ю.В. Кучина¹, В.В. Чернышев¹, В.П.
Шабатин¹, М.Я. Мельников, Л. Дж. Барбур²*

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 11991 Москва, Российская Федерация,
tatyanashabatina@yandex.ru

²Университет г. Стелленбоша, Факультет химии и полимеров, Стелленбош,
ЮАР

Широкое распространение применения антибиотиков и других антимикробных препаратов в медицинской практике часто приводит к появлению бактериальных штаммов устойчивых (резистентных) к воздействию применяемых лекарственных веществ. В наши дни эта проблема решается путем синтеза новых антибиотиков и синтеза их наноформ, обладающих повышенной биологической активностью и терапевтической эффективностью. Криохимическая модификация известных лекарственных веществ является современным многофункциональным методом, позволяющим уменьшить размер частиц лекарственных веществ до наноуровня. В ряде случаев полученные наноформы лекарственных веществ обладают специфическими межмолекулярными взаимодействиями и измененными кристаллическими структурами. Наблюдаемые эффекты могут приводить к увеличению медико-биологической активности и биодоступности получаемых лекарственных наноформ по сравнению с исходными фармацевтическими субстанциями. В докладе рассмотрены результаты исследования наноформ цвиттер-ионного антибактериального соединения – диоксидина методами ¹H-ЯМР, Фурье-ИК. УФ-видимой, порошковой рентгенографии и термического анализа и проанализирована специфика межмолекулярные взаимодействия и молекулярной упаковки в модифицированных кристаллических структурах.

Работа выполнена при финансировании РНФ - 16-13-10365 и РФФИ - 18-53-80072

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ВЛИЯНИЕ АДсорбатов НА ЭПР СПЕКТР ОКСИДА ГРАФИТА

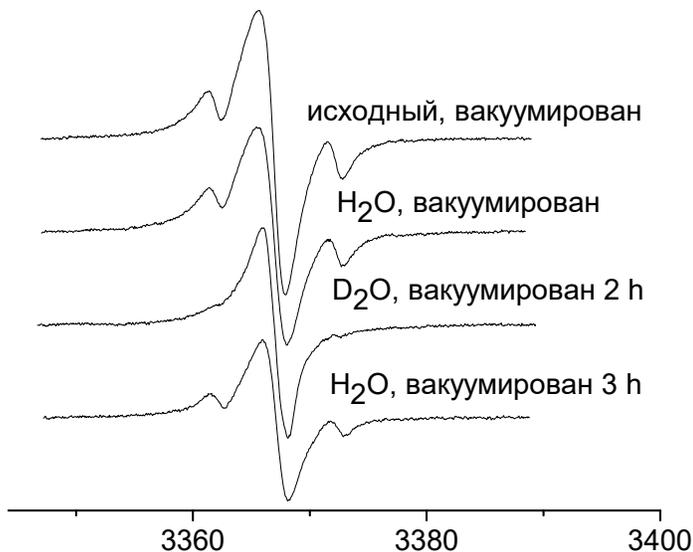
Аствацатуров Д.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, ASTVaaaa@yandex.ru

Оксид графита представляет собой слоистый материал, получаемый окислением графита в кислой среде. Известно, что оксид графита имеет собственный сигнал ЭПР, связанный с электронами проводимости. Явление парамагнитного резонанса в графите и его производных представляет интерес с точки зрения понимания структуры и свойств графитовых материалов. Целью настоящей работы являлось изучение влияния адсорбатов различной природы на форму и релаксационные характеристики сигнала ЭПР оксида графита.

Полученный по методике Броди оксид графита (B-GO) вакуумировался до давления $5 \cdot 10^{-3}$ торр и обрабатывался парами различных растворителей. Было показано, что спектр ЭПР образца может содержать дополнительные компоненты (сателлиты), интенсивность которых в значительной степени зависит от природы адсорбата, а также от продолжительности контакта оксида графита с парами растворителя. На основании полученных результатов выдвинуто предположение, что сателлиты являются результатом расщепления сигнала ЭПР на протонах функциональных групп в межплоскостном пространстве оксида графита. Также была изучена зависимость насыщения сигнала ЭПР от присутствия на поверхности материала воды и кислорода.

В качестве иллюстрации на рисунке показаны ЭПР спектры образца, находившегося в контакте с парами воды, на которых присутствуют сателлиты, а также спектры образца, контактировавшего с парами тяжелой воды, где сателлиты отсутствуют.



ОЦЕНКА КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ В ПОРАХ И ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ БИНАРНЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДОВ ТИТАНА, КРЕМНИЯ И ЦИРКОНИЯ

Антонов Д.О.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, antonov_do@inbox.ru

Титан-кремневые и цирконий-кремневые системы вызывают интерес в качестве гетерогенных, безопасных для окружающей среды катализаторов, и носителей катализаторов, органического синтеза. Так же, как хорошо известно, для катализа важную роль играет pH среды, но кислотность среды в растворе и внутри пор твёрдофазной композиции может сильно различаться. Целью данной работы является оценить различие pH среды в растворе и внутри пор бинарных ксерогелей $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ синтезированных золь-гель методом в водно-аммиачной атмосфере. Для исследований были синтезированы, по методике, описанной в работах [1, 2], смешанные системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с содержанием TiO_2 в образцах 0, 7, 50 и 100 мольных % и $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ содержание ZrO_2 в образцах составляло 0, 11, 42 и 100 мольных %. Исследования проводились методом ЭПР. В качестве pH- чувствительного парамагнитного зонда использовался стабильный нитроксильный радикал 4-диметиламин-2-этил-5,5- диметил-2- пиридин - 4 -ил- 2,5 - дигидро- 1Н -имидазол - 1 - оксил, синтезированный в Институте органической химии СО РАН (г. Новосибирск). Данный радикал способен давать различные ЭПР спектры в протонированной и не протонированной формах. Исследования кислотности среды внутри пор твердофазных композиций проводились согласно методике, описанной в работе [3]. Для индивидуальных диоксидов TiO_2 и SiO_2 значения pH внутри пор практически одинаково, и превышает значения pH в растворе на 0.84. Повышение кислотности среды в порах ZrO_2 , по отношению к pH раствора, составило 0.48. Важно отметить, что эти изменения наблюдаются только при pH внешнего раствора ниже 5. При более высоких pH внешнего раствора различие кислотности среды в растворе и в порах, диоксидов снижается и стремится к 0. Мы объясняем это присутствием в образцах аммиака, который адсорбировался на их поверхности во время синтеза. В порах смешанных титан-кремневых образцов наблюдается повышение pH, по отношению к pH внешнего раствора, которое значительно больше чем у индивидуальных диоксидов, причем максимальное увеличение pH, на 1.48, наблюдается в порах образца с содержанием TiO_2 7 мол. %, на котором ранее регистрировалось максимальное значение смешанной фазы [1], следовательно, смешанная Ti-O-Si фаза способствует увеличению значению pH в порах смешанных ксерогелей. Для образцов $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ такой зависимости установлено не было, и значение pH среды в порах этих образцов близко по значению к данным полученным для образца SiO_2 .

- [1] Шишмаков А.Б., Молочников Л.С., Антонов Д.О. и др., Журн. прикл. химии, 86, № 3, 321 (2013).
- [2] Шишмаков А.Б., Молочников Л.С., Антонов Д.О. и др., Журн. неорг. химии, 61, № 9, 1233 (2016).
- [3] Kovaleva E.G., Molochnikov L.S., Golovkina E.L., et al. Microporous and Mesoporous Materials. 203, 1-7 (2015).

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛОЛЕАТА В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-СТИЛЬБАЗОЛА

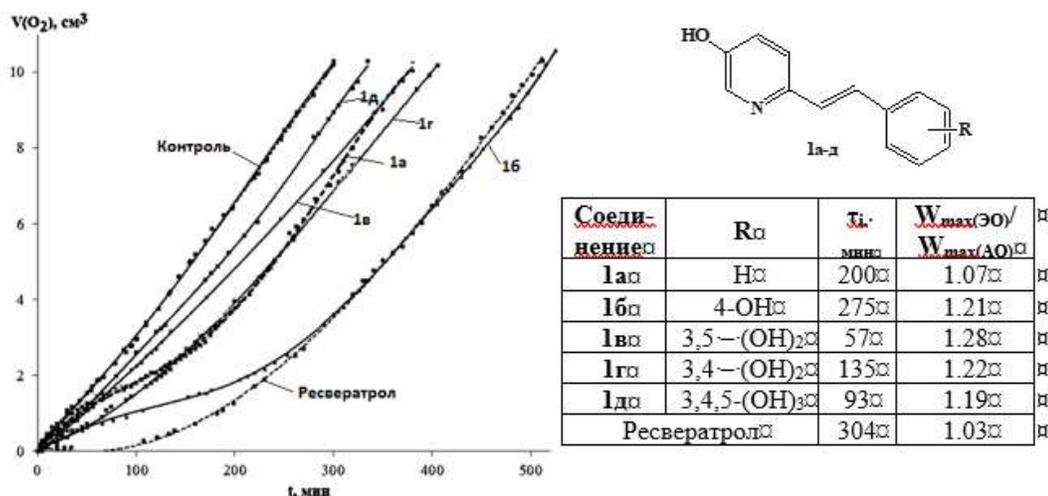
Балакирева О.И., Семенов А.В., Тарасова И.В., Буртасов А.А., Вакаева С.С.

НИ МГУ им. Н.П.Огарева, Саранск, olja.balakireva@mail.ru

Ранее нами сообщалось о синтезе гидроксистильбазолов (1а-д) [1] – аналогов природного антиоксиданта ресвератрола – и исследовании их антирадикальных свойств. Продолжая изучение данных соединений как потенциальных антиоксидантов (АО), мы исследовали кинетику взаимодействия этилолеата (ЭО) с кислородом в присутствии соединений (1а-д).

Реакции проводили в условиях, предложенных в работе [2], в присутствии катализатора CuCl_2 и ПАВ триметилцетиламмоний бромида при 60 °С. Концентрация исследуемых соединений составляла $1 \cdot 10^{-3}$ М. За протеканием реакции следили по количеству поглощенного кислорода в манометрической установке типа Варбурга.

Кинетические кривые представлены на рисунке.



Следует отметить, что все исследуемые соединения характеризуются наличием периода индукции на кинетической кривой. Для соединений (1б-д) кроме того наблюдается снижение максимальной скорости окисления (в 1.2 раза), что можно объяснить возможностью разрушения гидропероксидов молекулярным путем за счет наличия атома азота.

- [1] A.V. Semenov, O.I. Balakireva, I.V. Tarasova, A.A. Burtasov, E.V. Semenova, P.S. Petrov, O.V. Minaeva, N.A. Pyataev. Synthesis, theoretical and experimental study of radical scavenging activity of 3-pyridinol containing *trans*-resveratrol analogues / DOI: 10.1007/s00044-018-2150-8.
- [2] Перевозкина М.Г. Тестирование антиоксидантной активности полифункциональных соединений кинетическими методами / М.Г. Перевозкина. – Новосибирск: Изд-во СибАК, 2014. – 240 с.

$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ САЖИ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТА

Батаева С.В., Каплин И.Ю., Строкова Н.Е., Локтева Е.С.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия, bataevasv@gmail.com

Катализаторы на основе CeO_2 подходят для окисления сажи, образующейся при неполном сгорании топлива в двигателях. Ключевую роль играет содержание «подвижного» кислорода в кристаллической решетке, его можно варьировать за счет изменения метода синтеза и введения модифицирующих добавок. В настоящей работе катализаторы получали соосаждением в присутствии биотемплата – древесных (еловых) опилок и отжигали при 500°C . Сравнивали двойной оксид $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ (CZ, $S_{\text{ВЕТ}} 83 \text{ м}^2/\text{г}$) и модифицированный аналог $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ (8 масс.%, Mn-CZ, $S_{\text{ВЕТ}} 86 \text{ м}^2/\text{г}$) в окислении сажи (Degussa).

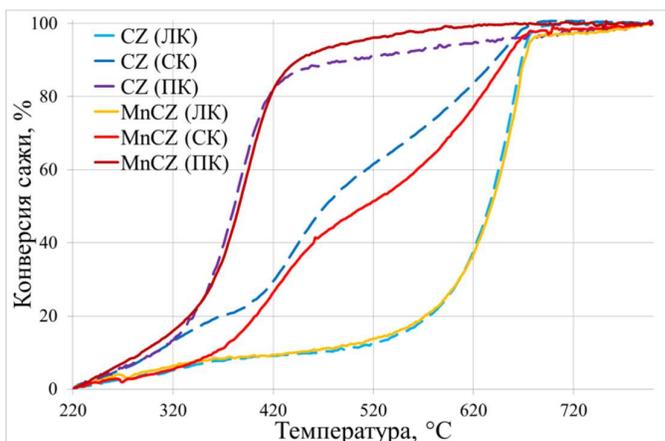


Рис. 1. Зависимость конверсии сажи от температуры для CZ и Mn-CZ образцов с разной степенью контакта

ПК наиболее интенсивно реакция происходила при $340\text{--}460^\circ\text{C}$. При СК окисление сажи протекало в две стадии, относительно медленно до 400°C , быстрее от 400 до 680°C . Добавление MnO практически не изменяло температурных интервалов окисления при ЛК, однако при ПК в интервале $420\text{--}720^\circ\text{C}$ Mn-CZ несколько более эффективен, чем CZ. Напротив, при СК образец Mn-CZ оказался менее эффективным. По данным РФЭС, мольное отношение $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ на поверхности CZ (0,23) значительно больше по сравнению с поверхностью Mn-CZ (0,10), что обеспечивает больше активного кислорода для окисления сажи. Таким образом, приготовленные с применением древесных опилок в качестве темплата системы CZ активны в окислении сажи. Степень контакта катализатор-сажа оказывает значительное влияние на каталитическую активность, а модификация MnO эффективна только при плотном контакте, который сложно реализовать в реальных условиях.

Каталитическую активность изучали методом термогравиметрического анализа (STA 449C Jupiter, NETZSCH, Германия) образцов, полученных смешиванием катализатора с сажей. Плотный контакт (ПК) создавали перетиранием катализатора с сажей в ступке в течение 3 мин, средний (СК) – четырьмя круговыми движениями пестика в одну и четырьмя в другую сторону, а легкий (ЛК) – перемешиванием шпателем в течение 1 мин. До 200°C во всех образцах происходит потеря воды. При ЛК (рис. 1) до 400°C потеря массы идет медленно, быстрое окисление сажи происходит при $500\text{--}680^\circ\text{C}$. В случае

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АЛЛИЛИРОВАНИЯ НОРБОРНАДИЕНА АЛЛИЛФОРМИАТОМ В ПРИСУТСТВИИ P- И N-СОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

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

Московский технологический университет (МИТХТ),
кафедра физической химии им. Я. К. Сыркина, г. Москва, zamalyutin@mail.ru

Важное место среди реакций по образованию углерод-углеродных связей занимают превращения с участием норборнадиена (НБД). Каталитические процессы с участием НБД открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводов [1].

На примере реакции аллилирования НБД аллиловыми эфирами карбоновых кислот показана возможность управления скоростью и селективностью различного уровня [2].

Аллилирование НБД аллилформиатом в присутствии Pd – катализаторов с использованием различных P- и N-содержащих лигандов отличается от реакций с другими аллиловыми эфирами по характеру присоединения аллильного фрагмента [3].

Изучены реакции каталитического аллилирования НБД в присутствии N-содержащих лигандов: имидазолов, пиридина и его производных, а также полидентатных соединений и в присутствии различных фосфиновых лигандов [4].

Расчеты количественного анализа показывают, что при использовании имидазола или его производных, выход целевого продукта существенно снижается по сравнению с аналогичной реакцией с участием трифенилфосфина.

Использование би- и тридентатных лигандов позволяет получать аллилнорборнен с селективностью близкой к 100%. Однако, выход продукта остается относительно низким.

Наиболее высокие показатели селективности и выходов продуктов реакции аллилирования НБД были достигнуты при использовании пиридина и его производных.

Выход основного продукта реакции с участием пиридина аналогичен выходу аллилнорборнена, полученного в безлигандной реакции. Однако, в случае использования пиридина каталитическая система является более устойчивой.

Таким образом, селективность, выход целевого продукта и количество каталитических циклов зависят от лигандного окружения металла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-03-00463).

- [1] Catellani M., Chiusoli G.P., Dradi E., Salerno G. // *Organomet. Chem.* 1979. №177. P. 29.
- [2] Евстигнеева Е. М., Манулик О. С., Флид В. Р. // *Кинетика и катализ.* 2004. №45. С. 188.
- [3] Евстигнеева Е. М., Флид В. Р. // *Известия АН, сер. хим.* 2008. № 4. С. 823.
- [4] Флид В.Р., Дураков С.А., Морозова Т.А. // *Известия АН, сер. хим.* 2016, № 11, С. 2639.

Co-Ce-ZSM-5 В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ

Бойченко А.Н.¹, Кротова И. Н.¹, Удалова О.В.², Шилина М. И.¹

1. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, antonibo@mail.ru
2. Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва

Реакция каталитического окисления монооксида углерода кислородом имеет фундаментальную и практическую важность. С помощью этого процесса можно получить высокочистый водород для топливных элементов. Широкое распространение получили каталитические системы на основе оксидов кобальта и церия. Использование в таких системах цеолита в качестве матрицы открывает возможности для формирования активных центров, не характерных для классических оксидных систем. Задачей работы являлось: получение высокоэффективных биметаллических катализаторов селективного окисления монооксида углерода на основе Co-Ce модифицированного цеолита ZSM-5. Методом пропитки по влагоемкости цеолитов ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ и 55) водными растворами солей нитрата церия и ацетата кобальта различной концентрации была получена серия катализаторов с содержанием кобальта и церия 0,5-9 % масс. и 0,5-5,5% масс. соответственно. Активные центры катализаторов изучались методами ИК спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Каталитическую активность образцов тестировали в реакции окисления монооксида углерода в проточном режиме в смеси $1\%\text{CO}+1\%\text{O}_2+98\%\text{He}$ при температурах 50-250°C.

Для монометаллических Co-систем установлено, что каталитическая активность увеличивается с ростом соотношения Co:Al, достигая максимума при Co:Al=1, дальнейшее увеличение содержания кобальта в образцах приводит к снижению активности. По спектральным данным кобальт в цеолите присутствует в трёх разных формах: в виде изолированных ионов Co^{2+} , оксидоподобных комплексов $[\text{Co}_x\text{O}_y]^{n+}$ и в виде оксидных частиц Co_3O_4 на поверхности. Присутствие Co_3O_4 в образцах цеолитов регистрируется спектрально при соотношениях Co:Al>1.

Для биметаллических Co-Ce-ZSM-5 наблюдается синергизм действия двух металлов в реакции окисления CO. Каталитическая активность зависит от порядка введения металлов и увеличивается в ряду Co:Ce: 1:1>2:1>3:1. По данным РФЭС и УФ-вид. спектроскопии в биметаллической системе происходит изменение электронных состояний кобальта и церия. Перенос электрона в системе является, по всей видимости, одной из причин увеличения каталитической активности Co-Ce ZSM-5 в окислении CO.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА ПОЛИЭТИЛЕНФУРАНОАТА

Болдырева Е.В., Клушин В.А.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, lizaveta.fdca@gmail.com

В условиях постоянного роста человеческих потребностей проблема исчерпаемости ископаемых природных ресурсов является одной из самых актуальных. Основным источником возобновляемого углеродсодержащего сырья, который представляет реальную альтернативу нефти и природному газу, является растительная биомасса [1].

Наиболее перспективным способом перехода на возобновляемые ресурсы является синтез биополимеров нового поколения, в частности, полиэтиленфураноата (ПЭФ). Этот метод позволяет заменить терефталевую кислоту, производимую по традиционной технологии из ископаемого углеводородного сырья, 2,5-фурандикарбоновой кислотой (ФДКК) и ее производными. ФДКК может быть получена из биомассы дегидратацией полисахаридов в 5-гидрокси-метилфурол (5-ГМФ) с последующим каталитическим окислением [2].

В качестве мономера для синтеза ПЭФ может быть использована непосредственно ФДКК, а также 2,5-диметилфураноат (ДМФ). Использование ДМФ представляется более обоснованным с технологической точки зрения. Синтез ПЭФ проходит в две стадии: (1) переэтерификация ДМФ этиленгликолем с образованием диэтиленгликолевого эфира ФДКК; (2) поликонденсация диэтиленгликолевого эфира ФДКК с выделением этиленгликоля.

Исследована температурная зависимость кинетических параметров реакции 1-й стадии процесса – переэтерификации ДМФ с использованием тетрабутоксититана в качестве катализатора. Установлены зависимости степени превращения ДМФ во времени при разных температурах. Определены оптимальные условия процесса (время, давление и температура), при которых достигается степень конверсии ДМФ не менее 98%, что является важным шагом на пути разработки технологии производства ПЭФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-13-10 444) на оборудовании ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ(НПИ).

- [1] Клушин В.А., Кашпарова В.П., Чижикова А.А., Смирнова Н.В. Оптимизация процесса дегидратации углеводов до 5-гидрокси-метилфурфурола в двухфазной системе // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2016. № 4 (192). С. 110-114.
- [2] Клушин В.А., Болдырева Е.В., Кашпарова В.П., Каган Е.Ш., Смирнова Н.В. Синтез 2,5-фурандикарбоновой кислоты селективным окислением 5-гидрокси-метилфурфурола-сырца, полученного из растительного сырья // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2017. № 4 (196). С. 96-101.

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ CH_3CN и CD_3CN В МАТРИЦАХ ТВЕРДЫХ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

Волосатова А.Д., Каменева С.В., Фельдман В.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.
Москва, volosatova@rad.chem.msu.ru

Интерес к изучению низкотемпературной химии ацетонитрила и других нитрилов в полях ионизирующих излучений обусловлен их обнаружением в межзвездном пространстве и планетных атмосферах, в частности, в атмосфере Титана и астрохимических льдах [1]. В литературе имеются данные о продуктах радиолиза и фотолизе ацетонитрила в модельных молекулярных льдах при использовании высоких доз облучения (порядка нескольких МГр) [1]. Механизм образования конечных продуктов в таких системах остается не вполне ясным. Ранее нами был использован метод матричной изоляции для изучения механизмов радиационно-индуцированных превращений ацетонитрила в матрицах твердых инертных газов на начальных стадиях радиолиза [2]. В данной работе представлены результаты исследования процессов, происходящих в системах CH_3CN (CD_3CN)/твердый благородный газ при высоких конверсиях ацетонитрила.

В экспериментах использовали гелиевый криостат оригинальной конструкции на основе криорефрижераторов замкнутого цикла. Смеси CH_3CN (CD_3CN) с инертными газами (Ne, Ar, Kr или Xe) в соотношении 1/1000 осаждались на охлажденную подложку криостата, полученные твердые образцы облучались рентгеновским излучением при $T = 6$ К. Облученные образцы подвергались контролируемому отжигу при температурах от 6 до 50 К или фотолизу видимым и УФ излучением.

Было показано, что основными продуктами радиолиза ацетонитрила в условиях матричной изоляции при малых дозах являются его изомеры ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NH}$, HCNCH_2) и радикалы (CH_2CN , $\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}$), причем соотношение продуктов существенно зависит от матрицы. В случае CD_3CN зафиксировано образование дейтерированных аналогов. При больших конверсиях ацетонитрила наблюдаются продукты распада углеродного скелета (HCN , HNC), а также глубокого дегидрирования (CCN). Были впервые получены ИК-спектроскопические характеристики радикала CCN в матрицах твердых благородных газов и изучена кинетика его накопления при радиолизе. Кроме того, исследованы фотоиндуцированные превращения продуктов радиолиза CH_3CN и CD_3CN . Обсуждается вероятный механизм радиационно-химических процессов.

- [1] Hudson R.L., Moore M.H. Reactions of nitriles in ices relevant to Titan, comets, and the interstellar medium; formation of cyanate ion, ketenimines, and isonitriles. *Icarus*, 172, 466-478, 2004
- [2] Kameneva S. V., Volosatova A. D., Feldman V. I. Radiation-induced transformations of isolated CH_3CN molecules in noble gas matrices // *Radiation Physics and Chemistry*, 141, 363-368, 2017

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd-M/СИБУНИТ (M: Zn, Ga, Ag) КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОФАЗНОГО СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

*Глыздова Д. В.¹, Ведягин А.А.², Цапина А.М.², Каичев В.В.²,
Тригуб А.Л.³, Тренихин М.В.^{1,4}, Шляпин Д.А.¹, Цырульников П.Г.*

¹ Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск,
omsk-glyzdova@mail.ru

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

³ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
г. Москва

⁴ Омский государственный технический университет, г. Омск.

В настоящее время все большую актуальность приобретают проблемы переработки природного (ПГ) и попутного нефтяного газа (ПНГ) в более ценные продукты. Перспективной технологией по превращению ПГ и ПНГ в этилен и/или высокооктановые компоненты моторных топлив выступает технология GTL («gas-to-liquid»), ключевой стадией которой является селективное гидрирование полученного пиролизом ПГ (ПНГ) ацетилена в среде селективного растворителя-абсорбента. На этой стадии, в качестве исходного сырья выступают обогащенные H_2 (более 50 об.%) и C_2H_2 (4 – 8 об.%) газовые смеси, что определяет сложность задачи по достижению высокой селективности по этилену. Согласно данным патентов [1, 2] эффективными катализаторами жидкофазного гидрирования C_2H_2 служат нанесённые палладиевые системы, модифицированные металлами IV, IVB или IIIA подгрупп. Вместе с тем, вопрос о влиянии состава и структуры активного компонента таких образцов на их каталитические свойства в жидкофазном гидрировании обогащенного C_2H_2 сырья практически не освещен в литературе.

Цель данной работы состоит в исследовании структурных особенностей нанесенных Pd-Zn/C, Pd-Ag/C, Pd-Ga/C катализаторов, а также в установлении взаимосвязи между данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), спектроскопии рентгеновского поглощения (ХАФС) и каталитическими характеристиками исследуемых образцов в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен.

В качестве носителя применяли углеродный материал Сибунит ($S_{БЭТ} = 325 \text{ м}^2/\text{г}$), который характеризуется практически полным отсутствием сильных Льюисовских кислотных центров, повышающих вероятность образования олигомеров [3]. Образцы катализаторов готовили методом пропитки носителя по влагоемкости из растворов нитратов палладия и элемента-модификатора с последующими стадиями сушки при $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ (за исключением Pd-Ag/C, который сушили в темноте при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч) и восстановления в токе H_2 (60 мл/мин) при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. Содержание Pd во всех образцах составляло 0.5 мас.%, а модификатора - соответствовало мольному отношению Pd:M = 1:1. Каталитические испытания по гидрированию модельной газовой смеси (4 об.% C_2H_2 и 96 об.% H_2), проводили при $55 \text{ }^\circ\text{C}$ в среде N-метилпирролидона в безградиентном встряхиваемом проточном реакторе.

Результаты каталитических испытаний показали, что модифицированные Pd-Zn, Pd-Ga и Pd-Ag образцы характеризуются более высокими величинами конверсии C_2H_2 и селективности по C_2H_4 , чем немодифицированный Pd/C катализатор (табл. 1), выход

этилена увеличивается в ряду: Pd-Zn/Сибунит (53%) > Pd-Ga/Сибунит (42%) > Pd-Ag/Сибунит (34%) > Pd/Сибунит (19%).

Таблица 1. Каталитические свойства 0.5%Pd/Сибунит и 0.5%Pd-M/Сибунит (M: Zn, Ga, Ag) в реакции гидрирования ацетилена в этилен ($m_{\text{кат}} = 20$ мг, $T = 55$ °C)

Катализатор	$X_{C_2H_2}$, %	$S_{C_2H_4}$, %	$S_{C_2H_6}$, %	S_{C_4+} , %
Pd/Сибунит	30	64	11	25
Pd-Zn/Сибунит	71	74	4	22
Pd-Ga/Сибунит	63	66	16	18
Pd-Ag/Сибунит	43	80	5	15

Согласно данным ПЭМ и XAFS в биметаллических катализаторах формируются частицы PdZn, Pd_xGa_y, PdAg наносплавов, для которых расстояния между соседними атомами Pd значительно увеличиваются по сравнению с монометаллическим Pd/C (0.272 нм) образцом и составляют 0.282 – 0.289 нм. Для таких структур практически исключается возможность адсорбции C₂H₂ в ди-σ-связанной форме (интермедиат полного гидрирования в C₂H₆) на двух соседних атомах Pd, в то время как преобладающим интермедиатом выступает C₂H₂, адсорбированный в виде π-комплекса (интермедиат образования C₂H₄) на единичном атоме Pd [4]. Таким образом, наблюдаемый рост селективности гидрирования обусловлен изменением геометрии адсорбции C₂H₂ на поверхности модифицированных частиц. Варьированием количественного соотношения присутствующих в образцах фаз (Pd, PdO, Pd_xM_y) при моделировании спектров XAFS К-края палладия было установлено, что в образце Pd-Zn/С доля атомов Pd, находящихся в структуре PdZn, составляет не менее 40% от общего количества атомов Pd, в случае Pd-Ag/С - 36%, в то время как для Pd-Ga/С в состав Pd_xGa_y соединения переходит не более 10% атомов палладия.

Более вероятным фактором, обуславливающим значительное увеличение конверсии ацетилена биметаллических Pd-Zn, Pd-Ga и Pd-Ag образцов, является высокая дисперсность нанесенных частиц. Согласно ПЭМ средний диаметр частиц ($d_{\text{ср}}$) Pd/С катализатора составляет 7.2 нм, в то время как для образцов модифицированных Ag, Zn и Ga, $d_{\text{ср}}$ достигает 5.6, 4.8 и 1.9 нм, соответственно. Предполагается, что в случае Pd-Ag/С также происходит модификация электронных свойств Pd, что косвенно подтверждается наличием большего числа (чем в Pd/С) менее активных центров, проявляющих высокую селективность в реакции гидрирования ацетилена.

Работа выполнена на приборной базе НИЦ «Курчатовский институт» (Москва) и Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск) при поддержке РФФИ (грант № 17-33-50019).

- [1] M.M. Johnson, E.R. Peterson, S.C. Gattis. US Patent 8410015 B2. Process for liquid phase hydrogenation.2013.
- [2] M.M. Johnson, E.R. Peterson, S.C. Gattis. US Patent 8460937 B2. Catalyst formulation for hydrogenation. 2013.
- [3] Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа Сибунит // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. №9. С. 609-620.
- [4] Borodziski A., Bond G.C. Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts, Part 2: Steady-State Kinetics and Effects of Palladium Particle Size, Carbon Monoxide, and Promoters // Catalysis Reviews. – 2008. – V. 50. – P. 379–469.

Хиральные матрицы на основе «Серебро-Холестерический жидкий кристалл» для разделения оптически активных веществ и изучение их адсорбционных свойств

Громова Я. А., Сарвин Б. А., Шабатина Т. И.

Кафедра химической кинетики, Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991, Москва, chemyaninka@mail.ru

В последние годы большое внимание исследователей привлекают жидкие кристаллы. Их физико-химические и оптические свойства изучены достаточно детально. Однако, практически не уделено внимание применению соединений холестерина и его производных как хиральных матриц для разделения ряда оптически активных веществ. Более того, использование жидких кристаллов, как стабилизирующих лигандов, и получение металл-мезогенных гибридных наносистем открывает новые и перспективные пути для исследований.

Целью работы является получение гибридных наносистем на основе наночастиц серебра (*НЧС*), стабилизированных оптически активными мезогенными лигандами ряда холестерических жидких кристаллов (*ХЖК*), таких как холестерин, тиохолестерин и различные эфиры холестерина (муравьиный, масляный, валериановый, стеариновый, коричный), изучение адсорбционных свойств полученных образцов на классическом и аминированном силикагеле, а также оценка их энантиоселективности по отношению к ряду оптически активных веществ методом тонкослойной хроматографии (*ТСХ*). *НЧС* были получены методом боргидридного восстановления из нитрата серебра в двухфазной водно-органической среде с межфазным переносчиком и дальнейшей стабилизацией различными *ХЖК*. Как показали результаты квантово-химических расчетов, тиохолестерин является самым сильным стабилизатором *НЧС*. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными. Адсорбционные свойства гибридных наносистем были изучены на классическом (SiO_2) и аминированном ($SiO_2-C_3H_6-NH_2$) силикагеле. Лучшие количественные характеристики адсорбции были получены на амино-фазе: минимальная концентрация растворов *НЧС* в толуоле для образования монослоя составила 1.6 мг/мл, число сорбируемых частиц – 248 мг/г. В случае классического силикагеля эти величины составили 1.2 мг/мл и 80 мг/г соответственно. Мольное соотношение *НЧС-ХЖК* 1:2. Серебро является хорошей якорной группой и проявляет большее сродство к $-NH_2$ группам на поверхности амино-фазы. Энантиоселективность гибридных наносистем оценивали методом *ТСХ*. *НЧС*, стабилизированные тиохолестерином, проявляют энантиоселективность к ряду тестовых оптически активных соединений с максимальным коэффициентом селективности 1.56.

В настоящее время нами проводятся исследования по применению подобных гибридных наносистем для включения оптически биоактивных соединений и лекарственных препаратов, и осуществления их направленной доставки.

Авторы благодарят Российский Научный Фонд за финансовую поддержку работы (грант РНФ № 16-1310365-а).

МЕХАНИЗМ ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ Pd (111) ПО ДАННЫМ DFT МОДЕЛИРОВАНИЯ

Данилов Ф.О., Шамсиев Р.С.

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, shamsiev.r@gmail.com

Очистка промышленно получаемого стирола (Ст) от примеси фенилацетилена (ФА) является практически важным процессом. Даже незначительные количества ацетиленовых соединений способны отравлять катализаторы полимеризации и ухудшать свойства получаемых полимеров. Эффективным способом очистки ацетиленовых примесей является селективное гидрирование ФА в Ст. Совершенствование технологии селективного гидрирования невозможно без детальной информации о механизме процесса. В докладе представлены результаты квантово-химического моделирования реакций на поверхности Pd(111) неполного гидрирования ФА, гидрирования Ст в этилбензол (ЭБ) и прямого гидрирования ФА в ЭБ без промежуточного образования Ст.

Расчеты выполнены в скалярно-релятивистском приближении метода функционала плотности DFT-PBE/L11. В качестве модели поверхности Pd(111) рассмотрен двухслойный кластер Pd₃₀. Установлены наиболее энергетически предпочтительные маршруты этих реакций. Согласно расчетам, для поверхности Pd{111} характерна не только селективность в адсорбции ФА, но и селективность по Ст в реакции гидрирования. Результаты моделирования позволяют объяснить экспериментальное наблюдение отрицательной структурной чувствительности селективного гидрирования ФА на катализаторах Pd.

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

НОВЫЕ ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В РЕАКЦИИ АЛЛИЛИРОВАНИЯ НОРБОРНАДИЕНА

Дураков С.А., Флид В.Р., Смирнова А.А.

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

Одной из привлекательных реакций с участием норборнадиена (НБД) является аллилирование напряженной двойной связи с использованием металлокомплексных катализаторов. В результате данной реакции можно создавать новые С – С связи в напряженных карбоциклических соединениях получая структуры, содержащие метиленовые, винильные, аллильные и метилениклубутановые фрагменты [1,2].

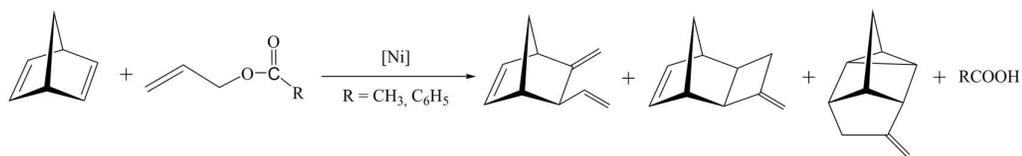


Рис. 1. Взаимодействие НБД с аллиловыми эфирами карбоновых кислот под действием комплексов никеля.

Аллилирование НБД аллилформиатом в присутствии Pd – катализаторов отличается от реакций с другими аллиловыми эфирами по характеру присоединения аллильного фрагмента [3]. Кроме продуктов одинарного и двойного аллилирования НБД образуются соединения гидроаллилирования, а также продукты гидрирования и гидроформилирования [4].

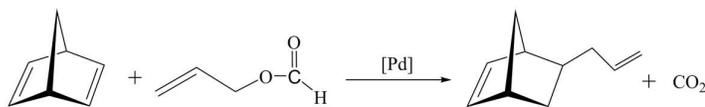


Рис. 2. Взаимодействие НБД с аллилформиатом под действием комплексов палладия.

Реакция аллилирования НБД протекает в условиях гомогенного катализа, что позволяет контролировать процесс на молекулярном уровне, добиваясь высокой конверсии

реагентов и селективности. Образующиеся соединения представляют интерес в качестве сомономеров в получении каучуков или газообменных мембран [5].

Тем не менее, гомогенный характер реакции накладывает ряд ограничений на технологическую реализацию процесса. Гетерогенизация комплексов переходных металлов позволяет создать принципиально новый тип катализаторов, сочетающих преимущества гомогенных металлокомплексных и традиционных гетерогенных катализаторов.

При создании катализаторов применялись высокопористые подложки: Сибунит, Al_2O_3 , SiO_2 и активированный уголь, на которые методом пропитки из раствора толуола наносили как чистый ацетат палладия, так и промотированный трифенилфосфином. Закрепление металлокомплексов на поверхности носителя и строение образующихся катализаторов было подтверждено различными спектральными методами. Наиболее стабильны и эффективны катализаторы, привитые на Al_2O_3 , SiO_2 и Сибунит, в случае чистого $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$, и Al_2O_3 , SiO_2 для фосфинового комплекса палладия.

Синтезирована серия привитых металлокомплексных катализаторов на основе палладия для реакций с участием НБД. Спектральными методами установлено строение образующихся комплексов. Полученные системы характеризуются достаточно высокой удельной активностью, селективностью и продолжительностью работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-03-00463).

- [1] Catellani M., Chiusoli G.P., Dradi E., Salerno G. // *Organomet. Chem.* 1979. №177. P. 29-31.
- [2] Евстигнеева Е. М., Манулик О. С., Флид В. Р. // *Кинетика и катализ.* 2004. №45. С. 188-191.
- [3] Евстигнеева Е. М., Флид В. Р. // *Известия АН, сер. хим.* 2008. № 4. С. 823-830.
- [4] Флид В.Р., Дураков С.А., Морозова Т.А. // *Известия АН, сер. хим.* 2016, № 11, С. 2639-2643.
- [5] Финкельштейн Е.Ш., Бермешев М.В., Грингольц М.Л., Старанникова Л.Э., Ямпольский Ю.П. // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. № 4. С. 362-383.

ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ НОРБОРНАДИЕНА

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

Московский технологический университет (МИТХТ),
Москва, Россия, zamalyutin@mail.ru

Парамагнитные комплексы никеля являются ключевыми интермедиатами важных каталитических реакций формирования связи углерод-углерод, в частности, реакций кросс-сочетания. В настоящее время наблюдается тенденция к росту интереса исследователей к этой проблеме, поскольку выясняется роль частиц **Ni(I)** в каталитических процессах, протекающих как в живых организмах, так и в препаративном органическом синтезе [1-3].

Выделены и полностью охарактеризованы основные интермедиаты **Ni(I)**, **Ni(II)**, **Ni(III)**, участвующие в каталитическом цикле кросс-сочетания арилгалогенидов с реактивами Гриньяра [2].

При взаимодействии гомолигандных аллильных комплексов никеля **Ni(η^3 -all)₂** с норборнадиеном (**NBD**) в отсутствие стабилизирующих *P*-содержащих лигандов методом ЭПР зафиксирован парамагнитный комплекс **Ni(I)**, изучены его спектральные и кинетические характеристики. Основные стадии циклодимеризации **NBD** изучены экспериментально и нашли теоретическое обоснование с помощью метода **DFT/PBE** [4].

Для выяснения роли парамагнитных частиц **Ni(I)** в каталитической реакции аллилирования **NBD** в качестве стабилизирующей добавки предполагается использовать тридентатный *N*-содержащий лиганд – терпиридин (**terpy**), комплекс которого с **Ni(I)** обладает каталитической активностью в реакциях формирования связи **C-C** [5].

Полученные данные, по-видимому, свидетельствуют о ключевой роли частиц **Ni(I)** и **Ni(III)**, вероятно, имеющих гидридную природу, на стадиях реакции, связанных с регенерацией катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-03-00463).

- [1] Bender G., Stich T.A., Yan L., Britt R.D., Cramer S.P., Ragsdale S.W. // *Biochemistry*. 2010. V. 49. P. 7516 – 7523.
- [2] Guard L.M., Beromi M.M., Brudvig G.W., Hazari N., Vinyard D.J. // *Angew. Chem*. 2015. V. 127. P. 1 – 6.
- [3] Lipschutz M., Tilley T. D. // *Angew. Chem*. 2014. V. 126. P. 1 – 6.
- [4] Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. // *Журнал органической химии*. 2013. №3. С. 358 – 362.
- [5] Anderson T.J., Jones G.D., Vicic D.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 8100 – 8101.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕСВЕРАТРОЛА С ТИОЛАМИ

Зинатуллина К.М.^{1,2}, *Храмеева Н.П.*², *Касаикина О.Т.*^{1,3}, *Кузьмин В.А.*^{2,3}

¹ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия,
karinazinat11@gmail.com

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва,

³ Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва

Фенолы являются важным компонентом в питании животных и растений и участвуют в поддержании окислительно-восстановительного и радикально-спинового баланса в живых организмах. В последнее время большое внимание исследователей привлекает транс-ресвератрол, RVT, (3,5,4'-тригидроксистильбен), т.к. получены данные, что RVT предупреждает развитие атеросклероза, модулирует метаболизм липидов и ингибирует окисление липопротеинов низкой плотности и на агрегацию тромбоцитов, обладает противовоспалительным и противораковым свойствами и выполняет другие биологические функции. В литературе механизм антиоксидантного действия транс-ресвератрола менее изучен и есть противоречивые данные о его свойствах. Тиол-ен реакции используются для получения гетероцепных соединений [1-3].

В данной работе определены спектрально-кинетические характеристики ресвератрола (RVT) в водных растворах при 37°C. Методом конкурирующих реакций определена эффективная константа взаимодействия ресвератрола с пероксильными радикалами, образующимися при распаде азо-инициатора AAPH в водных растворах при 37°C. Показано, что ресвератрол взаимодействует с цистеином (CSH) в водных растворах при 37°C. Реакцию взаимодействия ресвератрола с глутатионом инициирует пероксид водорода; определены стехиометрические коэффициенты и эффективные константы для данных тиол-ен реакций. Полученные результаты могут быть полезными для понимания физиологической роли тиолов в окислительных процессах.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №17-03-00364 и РНФ №14-23-00018.

- [1] C.E. Hoyle, C.N.Bowman. Angew. Chem. Int. Ed. 2010
- [2] M.J. Kade et al. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2010
- [3] O. Türünç, M. A. R. Meier; Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2012

ПОВЕДЕНИЕ КОБАЛЬТ-БРОМИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ТОЛУОЛА В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Зинченко В.В., Сапожников В.И.

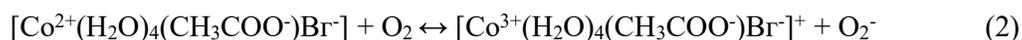
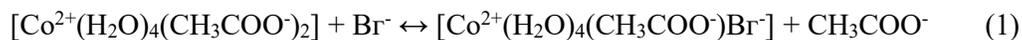
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева», Москва, Россия lelleo@rambler.ru

Жидкофазное окисление алкилбензолов кислородом воздуха в присутствии катализаторов используется в настоящее время как один из наиболее перспективных и экономичных способов синтеза кислородсодержащих ароматических соединений, которые находят широкое применение в промышленности. Так как в окислительных процессах каталитически активной формой катализатора является металл в высшей степени окисления, то все кинетические уравнения включают в себя катализатор в высшей валентной форме и вопрос подробного изучения механизма жидкофазного окисления кислородом воздуха является актуальным. До сегодняшнего дня изучение подобного механизма велось в области глубокой конверсий углеводорода в уксусной кислоте в присутствии кобальт-бромидного катализатора, однако начальный период окисления аренов оставался без внимания. В индукционном периоде их окисления происходит формирование каталитической системы процесса, связанной с переходом в активное состояние металла-катализатора при участии промотора КВг. Таким образом, целью работы являлось выявление основных реакций, приводящих к формированию кобальт-бромидной каталитической системы процесса.

Для проведения процесса окисления в качестве катализатора были выбраны соединения кобальта в низшей валентной форме, а в качестве «модельного» углеводорода – толуол. В момент окисления происходит превращение валентных форм металла, сопровождаемое изменением окраски цвета раствора – с синей (Co^{+2}), через малиновую, до тёмно-зелёной (Co^{+3}). Спектрофотометрические исследования, кобальт-бромидной каталитической системы показали наличие в системе в первый момент времени комплексов $[\text{Co}^{+2}\dots\text{УК}]$ и $[\text{Co}^{+2}\dots\text{Т}]$, а также свободных ионов Co^{+2} , имеющих максимумы поглощения на длинах волн 500, 520 и 665 нм соответственно, и ионов Co^{+3} после нескольких часов окисления толуола, имеющих максимум поглощения на 620 нм. Для подтверждения выводов спектрофотометрического анализа, применялись титриметрические методы: обратная комплексометрия для определения Co^{+2} и йодометрия – для Co^{+3} . Расхождение в материальном балансе процесса сведенном по свободным ионам кобальта Co^{+2} и Co^{+3} ,

определяемых разными методами, свидетельствует перераспределении по явным валентным формам $[\text{Co}^{+2}]$ и $[\text{Co}^{+3}]$ и концентрацией кобальта в комплексе $[\text{Co}]^k$. Очевидно, такими комплексами могут являться комплексы с толуолом и бромидом о чем свидетельствует уменьшение количества $[\text{Co}^{+2}]$ и $[\text{T}]$ в первые часы реакции и одновременное расходование до нуля $[\text{Br}^-]$ перед началом накопления $[\text{Co}^{+3}]$.

Применяя комплекс аналитических методов анализа текущих концентраций реагентов в ходе окисления алкилароматических углеводородов, было выявлено, что основными реакциями, приводящими к формированию кобальт-бромидной каталитической системы процесса являются реакции последовательного комплексообразования металла-катализатора со средой процесса – УК и промотором KBr (реакции 1, 4), окисляемым веществом – Т (реакция 3) и кислородом (реакция 2):



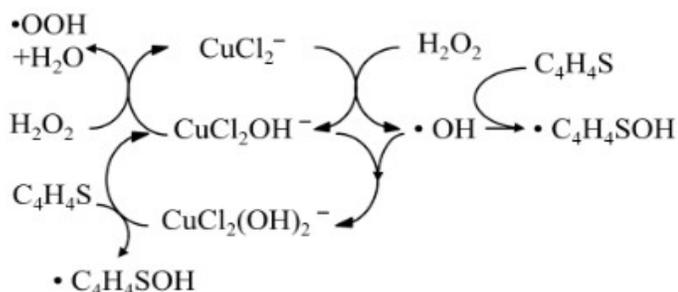
Таким образом, каталитическую систему процесса окисления толуола молекулярным кислородом в присутствии металла-катализатора и промотора формируют все его участники. При этом очевидными становятся колебательные взаимные превращения валентных форм металла-катализатора и циклическое изменение концентрации свободных ионов брома.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА КАТАЛИЗА ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТИОФЕНА НА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ Cu(I)-СОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Иванин И.А., Али-заде А.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия, ivanin.post@gmail.com

Ионные жидкости на основе хлоридов металлов используют для экстракции серосодержащих органических соединений из углеводородного сырья. Кроме того, некоторые из них проявляют каталитическую активность при пероксидном окислении тиофена и его производных. Нами обнаружено, что иммобилизованные на пористые минеральные носители алкиламмонийные и алкилимидазольные ионные жидкости на основе CuCl являются эффективными катализаторами аэробного и пероксидного окисления тиофена, причем каталитическая активность таких композиций растёт с увеличением доли меди(I) в анионной части ИЖ. Состав и строение катионов и анионов ИЖ в каталитических композициях установлены методами РФЭС и масс-спектрометрии в технике ПАЛДИ. Целью данной работы является теоретический анализ процессов в системе тиофен – H_2O_2 – катализатор. Для установления механизма процессов, протекающих в системе ИЖ – тиофен – пероксид водорода были проведены квантово-химические расчёты на основе теории функционала плотности (pbe0/def2-svpd (def2-TZVPPD для Cu)) с использованием программного пакета Orca 4.0. Расчёты взаимодействия пероксида водорода с хлоридными комплексами меди проводились с использованием подхода нарушенной симметрии (broken symmetry). Было показано, что взаимодействие хлоридных комплексов меди с тиофеном приводит к образованию слабых комплексов, что может служить причиной его сорбции из углеводородных сред, но не приводит к серьезному возмущению электронной системы $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, и, следовательно, не может быть основной причиной его активации. Поэтому в работе рассмотрены другие возможные механизмы каталитического действия хлоридных комплексов меди (I): через образование гидроксильных радикалов (механизм Фентона) и образование гидроксокомплексов меди. Из оценки энергетических эффектов и высоты энергетических барьеров как реакции Фентона, так и процесса присоединения пероксида водорода к CuCl_2^- с разрывом связи кислород-кислород, следует, что такие процессы могут протекать в условиях эксперимента с высокой вероятностью. На основании проведенных расчетов и анализа данных литературы была предложена следующая схема возможного каталитического цикла:



КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ СТАБИЛЬНОГО НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА ТЕМПОЛ ИЗ ВСПЕНЕННОГО D,L-ПОЛИЛАКТИДА В БУФЕРНЫЙ РАСТВОР

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

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

Пористые биоразлагаемые полимеры являются перспективными материалами для изготовления временных протезов различных тканей и органов (матриц). Такие материалы могут быть допированы биологически активными соединениями, которые по мере деградации матрикса выходят во внутреннюю среду организма. Использование материалов в медицинских целях предполагает равномерный выход лекарственного вещества из полимерной матрицы.

В настоящей работе пористые матрицы из D,L – полилактида, полученные с использованием сверхкритической технологии на основе диоксида углерода, были допированы стабильным парамагнитным веществом ТЕМПОЛ. Данный подход позволил использовать спектроскопию электронного парамагнитного резонанса для характеристики полученных образцов и изучения кинетических закономерностей высвобождения допанта в ходе гидrolитической диссоциации матрицы.

Путем оптимизации параметров сверхкритического процесса (давления, температуры, времени выдерживания образца в сверхкритических условиях и времени спуска давления) были получены пористые полимерные образцы, отвечающие следующим характеристикам. Матрикс представляет собой однородную пористую структуру, имеющую систему взаимосвязанных пор; допирующее вещество в полимерной матрице распределено равномерно как на макрокопическом, так и на микрокопическом уровнях. Были проведены эксперименты по изучению процессов высвобождения радикала из полимерной матрицы в буферный раствор (pH=7.4) при 37°C. Установлено, что скорость выхода радикала из матрикса постоянна и может быть приближенно описана кинетикой нулевого порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-03-00333 и 17-02-00445) в части интерпретации спектров ЭПР спинового зонда в полимере и буферном растворе и РФФИ (грант 14-33-00017) в части получения пористых матриц с использованием сверхкритического CO₂.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ СИБУНИТА НА СТАБИЛЬНОСТЬ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ В УСЛОВИЯХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЫ

Иост К.Н.¹, Темерев. В.Л.¹, Лупанова А.А.¹, Борисов В.А.¹, Суrowsикин Ю.В.¹, Павлюченко П.Е.¹, Гуляева Т.И.¹, Савельева Г.Г.¹, Шляпин Д.А.¹, Арбузов А.Б.¹, Ведягин А.А.²

¹ Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

² Институт катализа им. Борескова СО РАН, г. Новосибирск), iost.k.n@mail.ru

Катализаторы на основе платиновых металлов на углеродных носителях широко используются в промышленных процессах (гидрирование, дегидрирование, синтез аммиака, синтез Фишера-Тропша). В восстановительной атмосфере при повышенных температурах и/или давлениях в местах контакта с частицами металла происходит взаимодействие углерода с водородом, активированным на платиновом металле, в результате чего углеродный носитель гидрируется (процесс метанирования). Данный процесс крайне нежелателен, поскольку приводит к негативным последствиям: постепенной деградации носителя, спеканию частиц металла, и дезактивации катализатора. В связи с этим, крайне актуальной является задача повышения устойчивости углеродных носителей к процессу метанирования.

Целью данной работы было изучить влияние предварительных обработок углеродного носителя Сибунита (графитизация – выдерживание при температуре 1900 °С 30 мин, окислительная обработка – выдерживание в концентрированной азотной кислоте в течение 1,5 ч) на устойчивость катализаторов 1%Ru/Сибунит в водород-содержащей атмосфере.

Термическую устойчивость нанесенных катализаторов в восстановительной среде изучали в двух режимах: 1) Температурно-программируемый. Образец загружали в кварцевый реактор, выдерживали в токе гелия при 120 °С в течение 10 мин и охлаждали до 50 °С, затем подавали водород, и температуру повышали до 500 °С (10 °С/мин); 2) Изотермический. В реактор с образцом подавали гелий, нагревали до 500 °С (10 °С/мин). После достижения температуры 500 °С, включали подачу водорода и выдерживали образец в этих условиях 3 часа. На выходе из реактора смесь анализировали с помощью газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором и поликапиллярной колонкой, что обеспечивало возможность проведения экспресс-анализа газовой смеси.

Установлено, что окислительная обработка негативно влияет на термическую стабильность системы Ru/C в восстановительной среде. Графитизация повышает термическую устойчивость Сибунита, однако приводит к существенному снижению удельной поверхности, что в последствии способствует формированию более крупных частиц рутения.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России, проект V.46.2.5., (номер госрегистрации АААА-А17-117021450096-8). Физико-химические исследования исходных образцов проведены с использованием приборной базы Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН г. Омск.

ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРУЮЩИХ ДОБАВОК КАЛИЯ И КАЛЬЦИЯ НА СВОЙСТВА ЦЕРИЙ-ЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

Каплин И. Ю., Локтева Е. С.

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

Ранее нами показана перспективность оксидных систем Ce–Zr, приготовленных на основе темплата – древесных опилок, в качестве катализаторов полного окисления СО [1]. Мы предположили, что высокая каталитическая активность таких систем связана с промотирующим действием зольных примесей, которые остаются в материале после выгорания опилок. С целью проверки этого предположения в данной работе исследовано влияние добавок К и Са в состав системы $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ (CZ), синтезированной соосаждением гидроксидов раствором аммиака, на каталитическую активность в реакции окисления СО. Для получения модифицированного образца CZ–Са,К в исходный раствор, помимо солей церия и циркония, добавляли нитраты калия и кальция ($[\text{K}^+] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 0.005 \text{ M}$). Осадки фильтровали, сушили и прокаливали на воздухе при 500°C в течение 3.5 ч. Каталитические свойства образцов (100 мг) в реакции окисления СО исследовали на импульсной микрокаталитической установке в температурном интервале от 100 до 400°C с использованием стехиометрической реакционной смеси (2 об. % СО + 1 об. % O_2 + 97 об. % Не).

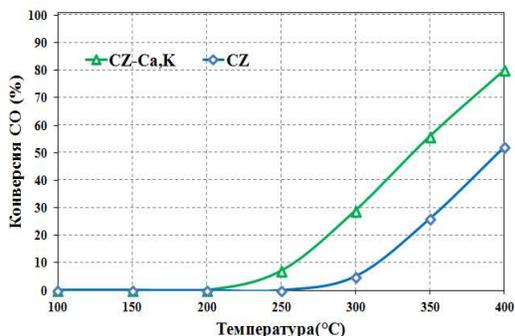


Рис.1. Температурные зависимости конверсии СО на образцах CZ и CZ–Са,К

Установлено, что CZ–Са,К обеспечивает более высокие степени конверсии СО, чем CZ: при 250°C конверсия СО в присутствии CZ и CZ–Са,К составляет 5 и 29 %, при 400°C – 52 и 80% соответственно (рис. 1). Методом РФА установлено, что как CZ, так и CZ–Са,К содержат кубическую фазу смешанного оксида

церия и циркония; отдельные фазы соединений калия и кальция в составе CZ–Са,К не обнаружены. Методами РФЭС, низкотемпературной адсорбции–десорбции N_2 и ТПВ водородом показано, что образец CZ–Са,К, имеющий более низкую удельную поверхность ($S_{уд} = 69 \pm 7 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с CZ ($S_{уд} = 112 \pm 11 \text{ м}^2/\text{г}$), содержит на поверхности больше активного кислорода, в роли которого могут выступать пероксидные и супероксидные комплексы, стабилизация которых происходит в результате присутствия К и Са [2, 3]. Это может служить причиной более высокой эффективности модифицированного образца CZ–Са,К по сравнению с немодифицированным CZ. Следовательно, зольные примеси могут промотировать каталитическое действие биоморфных смешанных оксидов в окислении СО до CO_2 .

[1] Каплин И.Ю., Локтева Е.С., Голубина Е.В. и др. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 11. С. 1634.

[2] Dolle P., Drissi S., Besancon M., Jupille J. // Surf. Sci. 1992. V. 269–270. P. 687.

[3] Каплин И.Ю., Локтева Е.С., Голубина Е.В. и др. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 58. № 5. С.

РАЗРАБОТКА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ MgO ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ

*Карнаухов Т.М.^{1,2}, Ведягин А.А.¹, Черепанова С.В.^{1,2}, Rogov В.А.^{1,2},
Стояновский В.О.¹, Мишаков И.В.¹*

¹ ФГАОУВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск

² ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, timofey941@yandex.ru

Многие современные промышленные процессы глубокого и парциального окисления требуют подачи чистого кислорода в реакционный объём. Это связано, прежде всего, с тем, что использование разбавленных кислородсодержащих смесей значительно снижает эффективность технологических схем ввиду наличия наряду с продуктами окисления балластных газов (азот, аргон). В результате исключается возможность рецикла газовой смеси, что приводит к необходимости увеличивать габариты аппаратов и их стоимость. Использование в качестве окислителя чистого кислорода позволяет избежать большинства перечисленных проблем.

Дороговизна стадии выделения чистого кислорода заставляет искать альтернативные схемы доставки кислорода в реакционный объём. Более перспективным вариантом представляется анаэробное окисление сырья и полупродуктов за счет использования *технологии химических циклов*, когда источником кислорода служит оксид переходного металла, способный восстанавливаться до металла или оксида с более низкой степенью окисления металла. В дальнейшем, такая система нуждается в реокислении, а также в очистке от коксовых отложений. Процесс может быть реализован одним из двух основных способов:

1) Путем использования параллельных реакторов с неподвижным слоем, в одном из которых происходит реакция окисления, в другом – отжиг кокса и реокисление переносчика кислорода;

2) Путем использования реакторов с псевдооживленным слоем, что обеспечивает возможность циркуляции переносчика кислорода.

Таким образом, обе описанные технологические схемы на основе химических циклов позволяют вести реакцию окисления сырья без подачи воздуха или газообразного кислорода в реакционный объём.

В рамках настоящей работы был предложен золь-гель метод приготовления наноструктурированных двухкомпонентных оксидных систем, содержащих оксид переходного металла (M_xO_y) и оксид магния (MgO). Полученные образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (БЭТ, РФА, СЭМ, ПЭМ, ЭСДО). В ходе экспериментов по восстановлению образцов в токе водорода показана возможность использования данных систем в качестве переносчика кислорода. Оксид магния выполняет стабилизирующую роль, препятствуя спеканию M_xO_y в условиях реакции его восстановления, что приводит к протеканию этой реакции в одном и том же температурном интервале, начиная со второго цикла восстановления-окисления.

ПАРОФАЗНОЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Клоков С.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В.

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

Гидродехлорирование (ГДХ) перспективно для утилизации хлорорганических отходов благодаря отсутствию диоксинов среди продуктов и возможности использования образующихся углеводородов. Эффективными катализаторами служат Pd и Ni; применение Co в этой реакции практически не встречается. В данной работе исследованы свойства двух систем Co-C в ГДХ хлорбензола (ХБ).

Композит Co@C получали методом бесконтактной плавки Co в потоке инертного газа, содержащего углеводороды [1]. Композит Co/C получали пиролизом в инертной атмосфере опилок, пропитанных раствором Co(NO₃)₂. Характеристики полученных катализаторов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики Co@C и Co/C

Образец	S _{ВЕТ} , м ² /г	Содержание Co, масс. %	Состояние Co (РФЭС)	d _n , нм (ПЭМ)
Co@C	62	85	Co (96%)	7.3
Co/C	261	1.3	CoO	3.9

По данным РФЭС и ТПВ, в образце Co@C присутствует преимущественно Co⁰, а в образце Co/C – CoO. ТПВ профиль Co@C содержит два пика, первый (210 °С) соответствует восстановлению Co₃O₄ до CoO, а второй (310 °С) – CoO до Co. Площадь этих пиков соответствует содержанию ~5 масс.% CoO в Co@C, что подтверждает металлическую природу Co в Co@C. Профиль Co/C содержит небольшой пик при 360 °С, соответствующий восстановлению CoO до Co, и широкий пик при 470 °С, соответствующий взаимодействию углеродного носителя с водородом.

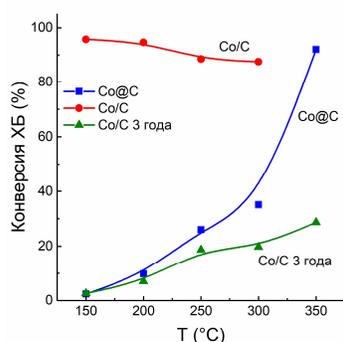


Рис. 1. Зависимость конверсии хлорбензола от температуры в присутствии Co@C и Co/C

показанного в [2] для приготовленных тем же методом композитов Ni@C и Fe@C .

Каталитические свойства испытаны в ГДХ ХБ (подача H₂ 12 мл/мин, ХБ 0.01 ммоль/мин, 8 мг катализатора), причём Co/C испытывали сразу после синтеза и после трех лет хранения на воздухе (рис. 1). Свежеприготовленный Co/C намного эффективнее (конверсия ХБ 85-90%) по сравнению с хранившимся 3 года (менее 30%), а также с Co@C в диапазоне 150-300 °С. По-видимому, после приготовления Co/C содержит некоторую долю активного CoO, способного к восстановлению в условиях реакции; взаимодействие с углеродом в ходе хранения приводит к потере активных частиц. Конверсия ХБ на Co@C резко возрастает при 350 °С, возможно, в результате каталитического действия дефектов графеновой оболочки наночастиц Co,

- [1] А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, Е.С. Локтева и др. *Журн. физ. химии* 83 (2009) 1338.
[2] A.V. Erokhin, E.S. Lokteva, A.Ye. Yermakov et al. *Carbon* 74 (2014) 291.

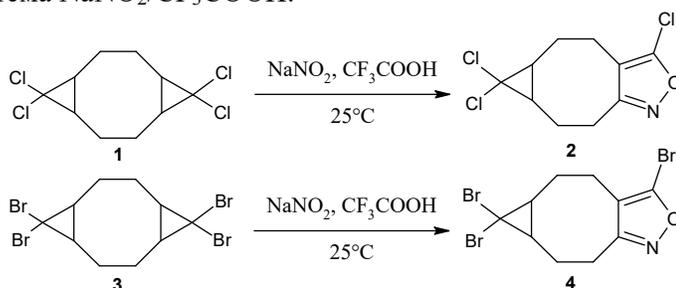
ПОВЕДЕНИЕ ТЕТРАГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛОПРОПАНОВ В РЕАКЦИИ НИТРОЗИРОВАНИЯ

Коблова Л.Б., Газзаева Р.А.

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

Известно, что реакции 1,1-дигалогензамещённых циклопропанов с азотистой кислотой, образующейся *in situ*, способны давать продукты раскрытия малого цикла и гетероциклизации [1, 2].

Нами исследовалось поведение в реакции нитрозирования 5,5,10,10-тетрахлортрицикло[7,1,0,0]декана и 5,5,10,10-тетрабромтрицикло[7,1,0,0]декана, полученных дигалогенкарбенированием циклооктадиена-1,5. В качестве нитрозирующей системы использовалась система $\text{NaNO}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$.



Реакция сопровождалась лишь гетероциклизацией по одному циклопропильному фрагменту с образованием 3,6,6-тригалогенциклопропа[5,6]циклоокт[1,2]изоксазолов (2,4). Выходы продуктов нитрозирования тетрагалогенбициклопропанов были невысоки, даже при значительном избытке (1:18) NaNO_2 . При нитрозировании 5,5,10,10-тетрабромтрицикло[7,1,0,0]декана выход 3,6,6-трибромциклопропа[5,6]циклоокт[1,2]изоксазола (4) значительно ниже, чем при нитрозировании 5,5,10,10-тетрахлортрицикло[7,1,0,0]декана.

Низкая реакционная способность соединений (1) и (3) может быть связана с особенностями их структуры. Так, *анти*-расположение циклопропановых фрагментов 5,5,10,10-тетрахлортрицикло[7,1,0,0]декана, экранированных атомами хлора, делает реакционный центр менее доступным.

Состав и строение полученных соединений были подтверждены данными элементного анализа и физико-химическими методами исследования.

- [1] Альхамдан Мохаммед, Сагинова Л.Г., Петросян В.С. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, 1994, Т. 35, № 4, 357-358.
[2] Сагинова Л.Г., Альхамдан Мохаммед, Петросян В.С. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, 1995, Т. 36, № 6, 573-577.

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ МИКРОНИЗАЦИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ С ОДНОВРЕМЕННОЙ ИМПРЕГНАЦИЕЙ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ НИТРОКСИЛЬНЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ ФРАГМЕНТ

Короткевич А.А., Богородский С.Э., Голубева Е.Н., Попов В.К., Чумакова Н.А.

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова,
Москва
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва,
alexkorotkevich.chem@gmail.com

Актуальной задачей на стыке биологии, химии и медицины является разработка методов получения лекарственных форм пролонгированного действия. Широкое распространение в данной области получил подход, в основе которого лежит импрегнация биологически активными соединениями носителей, состоящих из биоразлагаемых и биосовместимых полимеров. Все более широкое применение для процесса импрегнации находят сверхкритические (ск) флюидные технологии. Импрегнация в среде scCO_2 обеспечивает полное удаление растворителя из готовых объектов и позволяет избежать воздействия токсичных растворителей.

В настоящей работе были получены микронизированные формы на основе биоразлагаемых полиэфиров: поли-D,L-лактида, полилактидгликолида. Микронизация с одновременной импрегнацией биологически активными молекулами проводилась в среде scCO_2 ; использовались методы PGSS и криоизмельчение вспененного полимера. В качестве допантов использовались парамагнитные вещества: спиновые зонды ТЕМПОЛ и ТЕМПОН, а также спин-меченые физиологически активные соединения: диклофенак, дигидрокверцетин, токоферол. Данный подход позволяет использовать спектроскопию ЭПР для качественного и количественного анализа полученных образцов и для изучения кинетических закономерностей высвобождения допанта из полимерной матрицы в ходе ее набухания и гидролиза.

Концентрации парамагнитных соединений во всех полученных образцах составили $\sim 10^{17}$ - 10^{18} частиц на грамм полимера. В большинстве случаев установлено равномерное распределение парамагнитного соединения по объему полимерной матрицы. Показано, что подвижность парамагнитных соединений во всех случаях низкая, что может быть обусловлено малым свободным объемом полимера. Изучены релаксационные процессы, происходящие в полимерных матрицах. Показано различие в кинетических закономерностях высвобождения компактных молекул (ТЕМПОЛ, ТЕМПОН) и более объемных (диклофенак).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-03-00333 и 17-02-00445) в части интерпретации спектров ЭПР нитроксильных радикалов в полимере и буферном растворе и РФФИ (грант 14-33-00017) в части получения микронизированных форм с применением сверхкритического CO_2 .

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ СТАБИЛЬНОГО НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА ТЕМРОЛ ИЗ ПЛЕНКИ D,L-ПОЛИЛАКТИДА В СРЕДЕ, ИМИТИРУЮЩЕЙ БИОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ

Кузин С.В., Чумакова Н.А., Голубева Е.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, ser.12.08@yandex.ru

Данная работа посвящена изучению процесса высвобождения биологически активных веществ из плёнок на основе биорезорбируемого полимера поли-D,L-лактида. Полученные закономерности могут быть в дальнейшем использованы для контроля высвобождения лекарственных веществ из различных полимерных материалов медицинского назначения (лекарств пролонгированного действия, пористых матриц и др.). В качестве допанта в настоящей работе был использован стабильный нитроксильный радикал ТЕМРОЛ (рис. 1), что позволило использовать спектроскопию ЭПР как для получения количественной информации о скорости высвобождения допанта, так и для изучения процессов, происходящих в полимерной матрице в ходе её набухания и гидролиза.

Поли-D,L-лактид, содержащий парамагнитное вещество, был получен с использованием технологии на основе сверхкритического CO₂. Это позволяет допировать полимерную матрицу органическими молекулами без применения токсичных растворителей. Из допированного материала была сформирована плёнка толщиной 200 мкм. Фрагменты плёнки различных размеров помещали в фосфатный буферный раствор (PBS) pH 7.4, t = 37 °C. За высвобождением радикала в буфер наблюдали при помощи спектроскопии ЭПР путём отбора проб жидкости. Одновременно с помощью регистрации спектров ЭПР плёнки наблюдали за процессами, происходящими внутри полимерной матрицы. На рисунке 2 показаны кинетические кривые высвобождения радикала ТЕМРОЛ из полилактидной плёнки в буферный раствор.

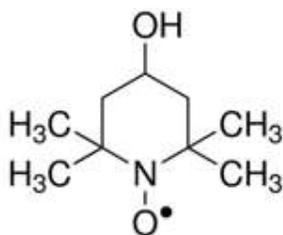


Рис. 1. Формула ТЕМРОЛ

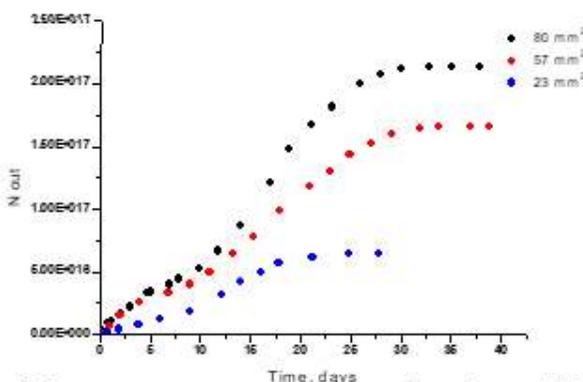


Рис. 2. Кинетические кривые высвобождения ТЕМРОЛ из полилактидной плёнки

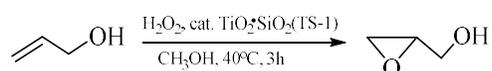
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-03-00333 и 17-02-00445) в части интерпретации спектров ЭПР спинового зонда в полимере и буферном растворе и РНФ (грант 14-33-00017) в части получения пористых матриц с использованием сверхкритического

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА НА ТИТАНСИЛИКАЛИТЕ (TS-1)

Левитин В.В., Мельникова С.А., Пастухова Ж. Ю., Брук Л.Г.

Московский технологический университет (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ) г. Москва проспект Вернадского д. 86, pastuhowa@mitht.ru

Наиболее эффективным и предпочтительным с экологической и технологической точки зрения является способ получения глицидола эпексидированием аллилового спирта пероксидом водорода, при использовании в качестве катализатора титансодержащего цеолита марки TS-1, как наиболее эффективного и перспективного катализатора [1].



Детальный механизм и кинетика процесса эпексидирования аллилового спирта пероксидом водорода на TS-1 не изучен, несмотря на то, что уже существуют производства на основе данного способа. Целью данной работы была задача изучения механизма и кинетики данной реакции.

Механизм процесса эпексидирования изучали при 40°C, используя процедуру выдвижения и дискриминации гипотез. Гипотезы формулировали на основании литературных данных и данных предварительного эксперимента. На первом этапе дискриминацию гипотетических механизмов проводили на основании результатов кинетического эксперимента с изменением концентраций реагентов и основного продуктов (Рис. 1, Рис. 2).

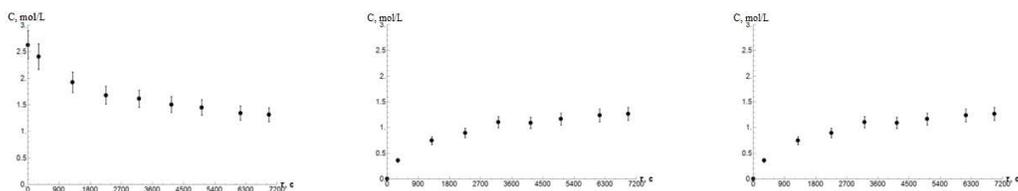


Рис. 1. Изменение концентраций аллилового спирта, пероксида водорода и глицидола в ходе типичного кинетического эксперимента.

Для каждой гипотезы была сформулирована система дифференциальных уравнений и проведена оценка констант скорости.

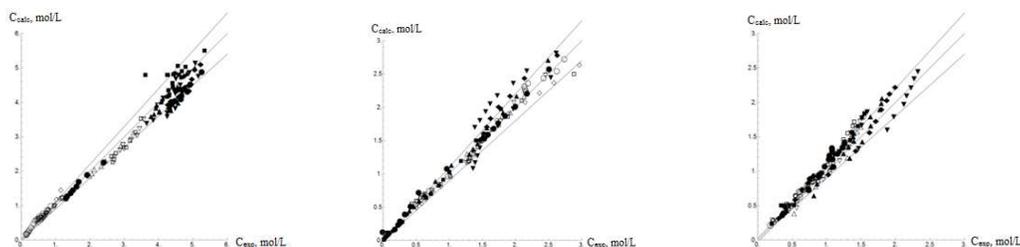


Рис. 2. Соответствие расчетных и экспериментальных концентраций аллилового спирта, пероксида водорода и глицидола для всех опытов

Наиболее вероятным признан механизм, включающий адсорбцию пероксида водорода и аллилового спирта на соседних центрах катализатора и их взаимодействие между собой с образованием адсорбированного глицидола.

В связи с тем, что данный механизм выходит за пределы экспериментальной ошибки в 10% и не учитывает образование побочных продуктов, следующим этапом уточнения этой модели, стало включение стадий превращения продуктов реакции глицидола и воды в побочные продукты посредством метанолиза и гидролиза.

Были сформулированы три гипотезы. Гипотезы 101,102,103 уточняют механизм, который был получен на первом этапе, с учетом образования побочных продуктов (гипотеза 101), как под внутримолекулярным воздействием растворителя (102), так и воды, и растворителя (103). Исходя из рассчитанных данных, можно сказать, что модели 101,102,103 описывают экспериментальные данные удовлетворительно и идентично друг другу ($S_{101} = 0,7395$; $S_{102} = 0,7067$; $S_{103} = 0,6759$). Схожесть статистических критериев объясняется тем, что все три модели в той или иной мере включают образование побочных продуктов, происходит по идентичному пути.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ № 16-33-00555/17.

- [1] Harvey, L., et al. Influence of impurities on the epoxidation of allyl alcohol to glycidol with hydrogen peroxide over titanium silicate TS-1 // Applied Catalysis A: General. - 2015. - Т. 489: С. 241-246.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ Zr-Al-Si-B-N

Лемешева М.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Яцюк И.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, lemescheva.margarita@yandex.ru

Диборид циркония - материал перспективный для использования в качестве защитного покрытия в аэрокосмической технике и энергетическом машиностроении. Главным недостатком покрытий ZrB_2 является то, они начинают окисляться при температуре 700 °С. Этой проблемы можно избежать добавлением в двухкомпонентные покрытия Si и/или Al, в результате чего образуются плотные защитные оксиды SiO_2 и Al_2O_3 . Азот также может активно влиять на защитные свойства.

Для осаждения покрытий из СВС-мишеней (а) ZrB_2 -20%Si, (б) ZrB_2 -50%ZrSi₂ и (с) ZrAlSiB применялся метод магнетронного распыления. Осаждение проводилось в Ar, Ar+15%N₂, N₂. Структура и состав покрытий изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и др. Для оценки кинетики окисления и жаростойкости покрытия отжигались в диапазоне температур 1000-1400 °С в атмосфере воздуха при выдержках от 5 минут до 6 часов. Кинетика окисления покрытий была рассчитана двумя способами: зависимость толщины оксидного слоя от времени отжига и зависимость привеса от времени.

Полученные результаты показывают, что основной структурной составляющей покрытий с низким содержанием азота является гексагональная фаза h-ZrB₂ с размером кристаллитов ~ 2,3 нм. Наиболее высокую жаростойкость при температурах до 1400 °С имели покрытия без азота. Добавки алюминия не приводят к повышению жаростойкости, и такие покрытия стойки до 1200 °С. Увеличение концентрации Si в покрытиях ZrSiB позволило повысить жаростойкость до 1500°С. Рассчитанные по первому способу скорости окисления равны 1,02 и 2,56 нм/мин соответственно для покрытий из мишеней (а) и (б). Второй способ расчета показал, что, скорость окисления в первые 30 минут составляла 30,5 мг/ мин и 27 мг/мин, а в следующие 150 минут 5,1 и 6,1 мг/ мин соответственно для покрытий, полученных с использованием катодов (а) и (б). Таким образом, интенсивность окисления существенно снижается при переходе от покрытий ZrB_2 к ZrSiB. Были проведены вычисления для установления законов окисления покрытий.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КСИЛАНАЗЫ, ИММОБИЛИЗИРОВАННОЙ НА ОКСИДАХ АЛЮМИНИЯ, В РЕАКЦИИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КСИЛАНА

Лизунова Е.Е.¹, Любякина П.Н.¹, Тамбасова Д.П.¹, Лежнева М.Д.¹, Ковалева Е.Г.¹

¹Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, helena.liz@yandex.ru

Одним из главных преимуществ иммобилизованных ферментов является возможность их многократного использования с сохранением ферментативной активности. Разработана методика проведения реакции гидролитического разложения ксилана под действием ксиланазы, иммобилизированной на порошках γ -оксида алюминия, включающая в себя использование фермента в нескольких последовательных циклах.

Исследованы электроповерхностные характеристики мезопористых γ -оксидов алюминия методом ЭПР с помощью рН-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) как спиновых рН-зондов и меток. Физические свойства порошков γ -оксидов алюминия позволяют прогнозировать их механическую устойчивость при высоких рН и температурах. Проведено 4 цикла реакции каталитического разложения ксилана, в которых повторно использовалась ксиланаза, закрепленная на носителе – порошке гамма оксида алюминия при помощи физической адсорбции и с помощью сшивающего агента глутарового альдегида. Обнаружено, что каталитическая активность фермента, иммобилизованного на поверхности γ - Al_2O_3 с глутаровым альдегидом, выше (58,8 ед/г), чем при иммобилизации посредством физической адсорбции (42,5 ед/г), что обусловлено большим выходом иммобилизации (66,2 %) по сравнению со случаем физической адсорбции (47,9 %). Было найдено, что ковалентно-иммобилизованная ксиланаза в течение первых 2-х циклов не теряет своей активности, на 3-м цикле сохраняет до 71 % активности, в то время как ксиланаза, иммобилизованная адсорбционно, на 3-м цикле теряет половину своей активности.

На основании полученных данных можно заключить, что порошки γ - Al_2O_3 являются перспективным источником для иммобилизации ксиланазы для эффективного гидролиза ксилана. Ведется разработка модификаций поверхности порошков γ - Al_2O_3 и подбор оптимальных условий для гидролиза и иммобилизации для увеличения числа циклов использования фермента.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 14-03-00898, 17-03-00641 и Минобразования РФ в рамках базовой части государственного задания, проект №4.9514.2017/8.9.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ N-АЦЕТИЛИРОВАННОГО ХИТОЗАНА СПЕЦИФИЧЕСКИМ ФЕРМЕНТОМ, ИММОБИЛИЗИРОВАННЫМ НА ГАММА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

Любякина П.Н., Лизунова Е.Е., Тамбасова Д.П., Ковалева Е.Г.

Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, ms.lyubyakina@mail.ru

Хитозан получают путем химического N-деацетилирования хитина, одного из самых распространенных возобновляемых полисахаридов. Он привлекает к себе большой интерес в связи с его потенциальным применением в медицине, промышленности и сельском хозяйстве. Хитозан и его предшественник хитин являются источниками промышленного производства ценных веществ, таких как глюкозамин и хитоолигосахариды. Они обладают отличительной биологической активностью и поэтому широко используются в медицинских целях. Хитозаназа является специфическим ферментом для деградации хитозана. Существует ряд публикаций по изучению иммобилизации хитозаназы на разных носителях с использованием различных методов иммобилизации и определения его каталитической активности [1]. Иммобилизованный фермент при использовании более предпочтителен, чем свободный фермент в растворе, благодаря возможности многократного использования гетерогенных катализаторов и отсутствию загрязнения продукта реакции ферментом. Поэтому целью данной исследовательской работы является проведение иммобилизации хитозаназы из *Streptomyces griseus* на оксиде алюминия, порошкообразном носителе, путем физической адсорбции и посредством ковалентного связывания с использованием глутарового альдегида, а также изучения каталитической активности иммобилизованного фермента при гидролитическом разложении N-ацетилированного хитозана.

Фермент хитозаназы был иммобилизован на порошковом γ -оксиде алюминия с удельной поверхностью 204 м²/г и со средним диаметром частиц 2,60 мкм с помощью физической адсорбцией и посредством ковалентного связывания с использованием глутарового альдегида, предварительно осажденного на поверхности оксида алюминия. Реакция ферментативного гидролиза проводилась при pH=5 и температуре 37 °С в течение суток в четырех циклах. Каталитическая активность фермента оценивалась по концентрации образовавшегося глюкозамина в гидролизате, определение которого проводилось спектрофотометрическим методом при длине волны 590 нм по модифицированной методике [2]. В результате работы было установлено, что наибольшей каталитической активностью обладает фермент хитозаназы, иммобилизованный на порошковом оксиде алюминия путем физической адсорбции, максимальная степень конверсии при данных условиях составила 1,84 %, при этом операционная стабильность во втором цикле достигала 71,43 % со снижением до 69,05 % в третьем цикле и стабилизацией в четвертом цикле.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 14-03-00898, 17-03-00641 и Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания, проект №4.9514.2017/8.9.

- [1] Chibata, Immobilized Enzymes, Halsted Press, New York, 1978.
- [2] Thomas W., Morgan J., Elson L.A. A colorimetric method for the determination of N-acetylglucosamine and N-acetyl-chondrosamine. Biochem. J. 1934. V. 28(3). P. 988–995.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ЦЕПЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА И ДИЕНОВОГО КАУЧУКА

Крисюк Б. Э.¹, Мамин Э. А.^{2,3}, Попов А.А.^{2,3}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка, bkris@mail.ru

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва

³Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской
академии наук, Москва

В ряде работ было показано, что деформация реакционного центра может существенно (иногда на порядки) изменять реакционную способность разных соединений в самых различных химических реакциях. Возникновение такой деформации может быть вызвано разными причинами (внешние напряжения или внутренние структурные напряжения), при этом эффект наблюдается как для низкомолекулярных соединений [1, 2], так и для полимеров [3, 4]. Несмотря на различную природу этих реакций, зависимость константы скорости k от величины приложенного напряжения σ сходная:

$$\ln \frac{k}{k_0} = \frac{\alpha\sigma}{RT},$$

где k_0 – константа скорости реакции ненапряженной молекулы, α – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы реагентов (т.е. от ее чувствительности к напряжению) и от характера распределения напряжений (если речь идет о макронапряжении, распределенном по молекулам, как это бывает в нагруженных полимерах).

В настоящей работе выполнено моделирование реакции термического распада цепей полиэтилена и бутадиенового каучука в присутствии растягивающей силы, действующей вдоль оси молекулы. Рассмотрена реакция изолированной цепи, в качестве модели которой взяты молекулы октана и 2,6-октадиена соответственно. Деформацию вводили в задачу, фиксируя различные, отличные от равновесной, значения расстояния между концевыми атомами углерода. Зафиксировав таким образом длину молекулы (L), выполняли сканирование координаты реакции, в качестве которой использовали длину срединной C–C-связи. То есть строили сечение поверхности потенциальной энергии реакции при $L = \text{const}$. На основе квантовохимических расчетов методами B3LYP, LC- ω PBE, CCSD(T), CASSCF, MP2 оценена чувствительность реакции к деформации. Все методы показали, что распад цепи полиэтилена происходит при удлинении молекулы на величину порядка 1 Å, тогда как для 2,6-октадиена результат противоположен – разрыв молекулы сопровождается уменьшением ее длины на 0.3–0.5 Å. Это означает, что при наличии деформации растяжения имеют место ускорение реакции распада полиэтилена и замедление реакции распада бутадиенового каучука.

[1] *Johes S.H., Whittle E.* // Intern. J. Chem. Kinet. 1970. V.2. P. 479.

[2] *Popov A.A., Zaikov G.E.* // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. 1988. V. 27. P. 379.

[3] *Krisyuk B.E., Popov A.A., Denisov E.T.* // Vysokomolekulyar. soedineniya. 1988. T. 30. P. 1736.

[4] *Krisyuk B.E., Cheremisin V.V.* // Vysokomolekulyar. soedineniya. 1992. T.34. P. 973

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГОМО- И КРОСС-КОНДЕНСАЦИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Марцинкевич Е.М., Афаунов А.А., Родионов А.С., Флид В.Р., Брук Л.Г.

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

Формирование новых углерод-углеродных связей, привлекает значительное внимание исследователей из-за большого спектра синтетических возможностей. Альдольная-кетоновая-конденсация альдегидов и кетонов является одним из наиболее перспективных направлений. Полученные таким способом продукты применяются в химической, фармацевтической и других отраслях. Преимущество данной реакции - возможность получать альдегиды и кетоны с более высокой молекулярной массой из простых легкодоступных гомологов. В свою очередь, внимания заслуживают возможности практического использования продуктов конденсации карбонильных соединений в качестве синтетических высокооктановых добавок к моторным топливам.

В гомогенной системе исследованы реакции гомо- и кросс-конденсации пропионового альдегида с формальдегидом. Катализаторами могут выступать разнообразные классы химических соединений, такие как различные кислоты, основания, оксиды, соли металлов, гетероциклические соединения, аминокислоты и другие. Нами установлено, что эффективными катализаторами в альдольной конденсации являются бифункциональные катализаторы, такие как соли аминов.

Полученные данные показывают, что при гомо конденсации образуются продукты димеризации пропионового альдегида 2-метил-2-пентеналь (70 %), а также продукты олигомеризации пропаналь – трибутилацетилцитрат и полиенали различного строения. В реакции пропионового альдегида и формальдегида образуется 2-метил-2-пропаналь (30 %) и продукт гомо-конденсации пропионового альдегида–2-метил-2-пентеналь (17 %).

Изучена возможность применения гетерогенных каталитических систем. При этом значительно снижается суммарный выход продуктов реакции, но увеличивается селективность. Многократное использование каталитической системы позволяет добиться практически полной конверсии реагентов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП МОН (субсидия №14.607.21.0171)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОПОРОШКА ЖЕЛЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ СЛОЯХ

Нгуен В.М., Конюхов Ю.В.

Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», г. Москва, chinhnhan88@gmail.com

Нанопорошок (НП) железа обладает широким спектром применения в различных областях науки, техники и промышленности. В данной работе с помощью модифицированного аппарата вихревого слоя (АВС) была исследована кинетика процессов получения НП Fe водородным восстановлением оксида железа (III) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в неподвижных слоях порошка без и с наложением магнитного поля и при энерго-механической обработке (ЭМО) в вихревом слое ферромагнитных частиц. Исходный НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ был получен химическим осаждением гидроксида железа (III) с последующим термическим разложением при 250 °С. Удельная поверхность у исходного образца НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет 25,8 м²/г, что соответствует величине среднего размера частиц $D_{\text{ср}}$ равной 44 нм. Индукция вихревого магнитного поля составляет 0,16 Тл.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые восстановления НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Установлено, что наложение магнитного поля замедляет процесс восстановления НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

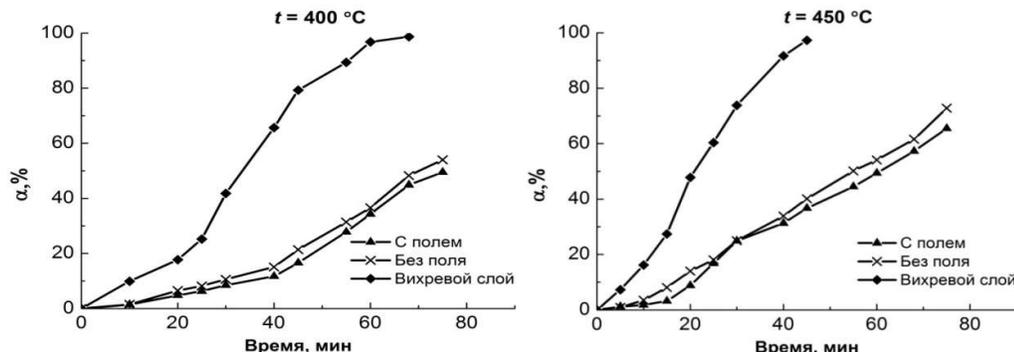


Рисунок 1 – Зависимости степени восстановления НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от времени

Полученный результат объясняется следующим: атомы водорода диамагнитны, намагничивающиеся против направления внешнего магнитного поля, в то время как образованные магнитные частицы Fe намагничиваются по направлению поля. Приближаясь к поверхности наночастиц Fe атомы водорода будут отталкиваться от неё под действием силы магнитной индукции. Таким образом, в магнитном поле затруднение доставки водорода к реакционной поверхности частиц приводит к уменьшению скорости восстановления.

ЭМО в вихревом слое интенсифицирует процессы восстановления НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вследствие эффекта механоактивации, причем ЭМО приводит к локальному нагреву обрабатываемого материала, стимулирующему химические процессы, а также снижает влияние диффузионного слоя в ходе восстановления благодаря интенсивному перемешиванию.

В таблице 1 приведен результат расчета констант скоростей восстановления (k) НП α -Fe₂O₃ в различных условиях по модели Мак-Кевана [1].

Таблица 1 – Константы скорости восстановления нанопорошка α -Fe₂O₃ при различных условиях

Вид слоя	Константа скорости $k \cdot 10^{13}$, м/с	
	400 °С	450 °С
Неподвижный слой без поля	9,7	18,4
Неподвижный слой с полем	7,9	15,9
Вихревой слой	32,3	63,9

Анализ рассчитанных констант скорости восстановления показывает, что процесс восстановления НП α -Fe₂O₃ в вихревом слое ферромагнитных частиц протекает в 3-4 раза интенсивнее, чем в неподвижных слоях порошка без поля и с полем. Магнитное поле снижает скорость восстановления α -Fe₂O₃ на 19 и 14 % при 400 и 450 °С, соответственно.

Результат измерения удельной поверхности ($S_{уд}$) и среднего размера частиц продуктов восстановления НП α -Fe₂O₃ в различных условиях показывает, что величина удельной поверхности образцов, полученных в неподвижном слое с наложением магнитного поля, выше, чем у образцов, полученных в неподвижном слое без поля. Расчеты среднего размера полученных частиц по данным измерения удельной поверхности ($D_{ср}$) и методу Шеррера ($D_{шп}$) дают сравнительно близкие результаты. При этом показано, что наиболее дисперсные частицы были получены в неподвижном слое с наложением магнитного поля. Предполагается, что магнитное поле влияет на скорость зародышеобразования наночастиц железа, причем оно увеличивает скорость образования зародышей по отношению к скорости их роста.

На рисунке 2 показан результат электроно-микроскопического анализа продуктов восстановления НП α -Fe₂O₃ при 450 °С.

Из микрофотографий видно, что полученные наночастицы в неподвижных слоях формируются в виде округлых частиц размером порядка 100 нм и больше в слое без наложения магнитного поля и меньше 100 нм в слое с полем (рисунки 2, а, б). ЭМО образцов в вихревом слое ферромагнитных частиц приводит к интенсивному агрегированию частиц и образованию из них хлопьев (рисунки 2, в, г).

- [1] McKewan W.M. Kinetics of Iron Oxide Reduction // Trans. Met. Soc. AIME. 1960. V. 218. P. 2–6.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЕЗЛИГАНДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕСВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В РЕАКЦИИ СУЗУКИ

Немыгина Н.А.^{1,2}, Бахвалова Е.С.¹, Никошвили Л.Ж.¹, Сидоров А.И.¹, Сульман Э.М.¹

¹Тверской государственный технический университет, Тверь, n.nemygina@gmail.com

²Тверской государственный университет, Тверь

Реакция кросс-сочетания Сузуки между арил галидами и арил бороновыми кислотами является одним из наиболее распространенных и эффективных методов синтеза биариллов [1].

Обычно реакцию Сузуки проводят с использованием палладиевых катализаторов, обеспечивающих высокую скорость реакции и выход продукта [2]. Однако, в последнее время огромное внимание уделяют моно- и биметаллическим катализаторам, содержащим золото, которое также способно катализировать реакцию Сузуки, но с меньшим выходом продукта. При использовании биметаллических (Au-Pd) катализаторов отмечалось заметное увеличение каталитической активности по сравнению с монометаллическими аналогами. Улучшение активности катализатора при добавлении золота вероятнее всего связано с изменением электронной структуры каталитически активного металла (Pd), а также с формированием маленьких наночастиц палладия и структурными изменениями в катализаторе [3].

В рамках данной работы был синтезирован ряд моно- (Au и Pd) и биметаллических (Au-Pd) катализаторов на основе сверхсшитого полистирола (СПС) с содержанием палладия от 0.5 до 1.5%. Все катализаторы были протестированы в реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом (1 ммоль) и фенилбороновой кислотой (1.5 ммоль) в инертной атмосфере (N₂) при 60°C с использованием NaOH (1.5 ммоль) в качестве основания в смеси этанола и воды в соотношении 5:1. Время реакции 4 часа. Результаты показали, что при использовании биметаллических катализаторов была получена максимальная конверсия 4-броманизола 99%, при этом активность биметаллических катализаторов с содержанием палладия менее 1% была в 2.5 раза выше по сравнению с монометаллическими аналогами. Также было обнаружено, что биметаллические катализаторы на основе СПС могут быть использованы повторно четыре раза без существенной потери активности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00429

- [1] D.B. Pacardo et al. Metal Nanoparticles for Catalysis: Advances and Applications. 2014. P. 112.
- [2] M. Zhang et. al. Chinese Journal of Catalysis. 2015. Vol. 36. P. 588.
- [3] D.K. Dumbre et al. Journal of Catalysis. 2013. Vol. 301. P. 134.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Николаева В.В., Фенин А.А., Федорова Л.В., Тарасова Н.В., Косолапов Н.В., Косторная Д.Р.

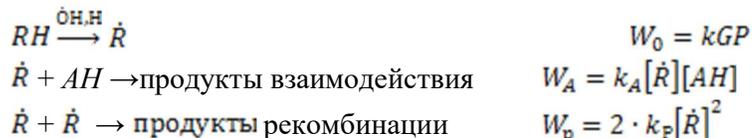
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, valli888@bk.ru

В настоящее время доказано, что свободные радикалы оказывают губительное воздействие на организм человека, поэтому ведется активный поиск и исследование веществ с антиоксидантным действием, к которым относятся фенольные соединения богатейшим источником которых оказались растения. Многие из них имеют экономическое значение, например, в качестве лекарственных средств, антиоксидантов, ароматизаторов, отдушек, красителей, инсектицидов и феромонов. Особый интерес представляют фенолоксислоты (производные гидроксибензойной и гидроксикоричной кислот). Из-за повсеместного их присутствия в растительной пище, люди потребляют их практически ежедневно.

Одной из важных характеристик антиоксидантов является их реакционная способность по отношению к различным радикалам. Эта характеристика определяется константой скорости реакции антиоксиданта и свободного радикала.

Константа скорости реакции является универсальной характеристикой, исследуемого вещества, поскольку не зависит от способа инициирования свободно-радикальной реакции. Определить эту величину химическими методами, инициируя свободно-радикальные реакции, затруднительно, так как нет возможности остановить химическую реакцию в любой момент. А использование метода импульсного радиолиза, для определения константы скорости, невозможно, ввиду недоступности данной установки.

Было произведено исследование кинетики взаимодействия методом стационарного радиолиза. Происходящие в системе процессы в первом приближении можно описать тремя уравнениями:



В том случае, если скорость второй реакции значительно меньше третьей и ей можно пренебречь, стационарная концентрация радикалов будет определяться выражением

$$[\dot{R}] = \sqrt{\frac{W_0}{2 \cdot k_F}}, \text{ также в этом случае реакция акцептирования будет реакцией псевдопервого}$$

порядка по концентрации акцептора. Значение константы скорости реакции акцептирования может быть получена из зависимости концентрации акцептора от времени $-\ln C_A = \ln C_0 - [k_A [\dot{R}] t]$.

В результате выполнения работы определены константы скорости взаимодействия оксикоричных кислот и родственных соединений с углерод-центрированными радикалами. Значения констант скоростей лежат в диапазоне 10^5 – 10^6 моль·л⁻¹·с⁻¹.

ДИНАМИКА ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ФОТОСИСТЕМЕ II ШПИНАТА

Новицкий Г.О., Козлов М.И.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, georg.nov97@gmail.com

Описание переноса энергии в фотосистемах различных растений, в частности шпината, является чрезвычайно важным при изучении процессов преобразования световой энергии в энергию химической связи. Целью данной работы являлось определение констант скорости переноса энергии возбуждения между пигментными комплексами фотосинтетической системы II шпината.

В фотосинтетической системе II шпината содержатся светособирающий комплекс ЛНСII и комплексы CP, а также реакционный центр RC. Поглощенная световая энергия сначала попадает на один из комплексов ЛНСII, а после цепи переносов через комплексы CP попадает на реакционный центр. На реакционном центре, при попадании возбуждения, происходит разделение зарядов.

В данной работе константы скорости переноса энергии рассчитаны с помощью теории Ферстера (FRET). Для расчета необходимы энергии взаимодействия донора и акцептора, а также их спектральные свойства. Для описания свойств возбужденных состояний комплексов использовался метод экситонных гамильтонианов.

Были рассчитаны константы скорости переноса энергии между реакционным центром и комплексами CP43 и CP47, они оказались достаточно близки к экспериментальным [1]. По аналогии были рассчитаны все возможные константы скорости переноса между комплексами, которые были неизвестны ранее. Оказалось, что времена переноса составляют от 2 пс до нескольких десятков нс, пренебрежение наиболее медленными процессами позволило выделить наиболее значимые пути переноса энергии и построить кинетическую схему. Показано, что CP43 играет ключевую роль в процессе переноса энергии с ЛНСII на RC и выдвинута гипотеза, что роль CP47 состоит в отводе избыточной энергии с RC.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №16-03-00736.

- [1] Grzegorz Raszewski. Energy transfer in Photosystem II // Freie Universitat Berlin, 2008.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НУКЛЕАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Г.М. Остроумова

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

Данная работа направлена на изучение процесса нуклеации методами молекулярной динамики (МД) с использованием реакционных потенциалов ReaxFF (Reactive Force Field) и AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Bond Order potential), которые способны описывать химическую реактивность соединений. Вычисления проводились с помощью программного пакета LAMMPS. Для кластеризации наноструктур из газовой фазы было проведено сверхбыстрое охлаждение для двух температурных диапазонов: от 6000 К до 2500 К и от 3000 К до 1500 К. Времена моделирования варьировались от 200 пс до 10 нс. В данной работе рассмотрены две параметризации потенциала ReaxFF: для углеводородов ReaxFF_{FeOCH} и для конденсированного углерода ReaxFF_{C-2013}. В работах [1] и [2] исследования выполнены с использованием параметризации ReaxFF_{FeOCH}.

Поскольку обе модели реакционных потенциалов активно используются научным сообществом для изучения различных типов явления, в том числе и для исследования углеродных структур, был проведен сравнительный анализ методами контролируемой молекулярной динамики: построены двумерные графики потенциальных кривых и трехмерные карты эквипотенциальных поверхностей. Полученные рисунки показали наличие потенциальных барьеров порядка нескольких эВ в модели ReaxFF_{FeOCH}, которые атомы при выбранной температуре не могут преодолеть. При этом в модели AIREBO потенциальные барьеры меньше, и атомы преодолевают их с большей вероятностью, чем в случае потенциала ReaxFF_{FeOCH}. Этих недостатков лишена усовершенствованная параметризация ReaxFF_{C-2013} для гомогенного углерода, о чем свидетельствуют трехмерные рисунки эквипотенциальных поверхностей.

Проанализировано образование углеродных зародышей из газовой фазы на малых временах моделирования (до 200 пс) [1]. Расчеты прямыми методами МД показали, что в модели ReaxFF_{FeOCH}, параметризованной для углеводородов, из атомарного углерода при сверхбыстром охлаждении системы появляются линейные цепочки, которые впоследствии способны образовать кристалл карбина (sp^1 -гибридизованная форма углерода).

Описано получение наноструктур из углеродного газа в присутствии атомов железа с помощью сверхбыстрого охлаждения газовой фазы [2]. Каталитический эффект металлических частиц проявляет себя уже на малых временах моделирования (< 50 пс), в то время как без атомов железа кластеризация начинается только на 800 пс.

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

[2] Galiullina G.M., Orekhov N.D., Stegailov V.V. *Nanostructures nucleation in carbon{metal gaseous phase: a molecular dynamics study*/ Journal of Physics: Conference Series

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФИДОВ, ПРИСУТСТВУЮЩИХ В БЕНЗИНОВОЙ И ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИЯХ, В УСЛОВИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

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

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

В целях сокращения вредных выбросов ужесточаются экологические требования к топливам, содержание сероорганических соединений в бензиновой и дизельной фракциях не должно превышать 10 ppm. Использование наиболее распространенного способа сероочистки – гидроочистки неприемлемо для обессеривания сырых нефтей. Гидроочистка позволяет эффективно удалять алифатические органические соединения серы, такие как меркаптаны, сульфиды и дисульфиды, при этом тиофены, бензотиофены и их алкилированные производные достаточно стабильны в обычных условиях гидроочистки. Альтернативный способ обессеривания – окислительное обессеривание, традиционно использующийся с последующей экстракцией или адсорбцией продуктов окисления. В данной работе разработан метод обессеривания светлых нефтяных фракций без извлечения сернистых соединений. Данный способ, включающий в себя окисление и последующую ректификацию газового конденсата, основан на том, что температуры кипения окисленных серосодержащих соединений 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 селективного удаления сернистых соединений преимущественно из бензиновой фракции было проведено исследование реакционной способности модельных сульфидов: метилфенилсульфида, бензотиофена и дибензотиофена. Подобраны каталитические системы на основе пероксида водорода и молибдата натрия для полного селективного окисления метилфенилсульфида и для полного окисления метилфенилсульфида и бензотиофена.

Полученные на модельных смесях условия были применены для окисления реальных топлив. В связи с возможностью осмоления газового конденсата, его окисление проводили в более мягких условиях, чем окисление модельных смесей, в частности температура окисления. Используя подобранные условия селективного окисления бензиновой фракции, удалось снизить содержание общей серы в бензиновой фракции на 95%, при этом остаточное содержание серы в дизельной фракции и тяжелых остатках осталось почти неизменным. В условиях окисления сульфидов бензиновой и дизельной фракций было снижено содержание сероорганических соединений в бензиновой фракции на 95% и в дизельной на 80%.

Работа выполнена в рамках реализации и при финансовой поддержке ФЦП № 14.607.21.0173 от 26.09.2017. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0173.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОТОНИРОВАНИЯ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III)

Попова Д.В., Викулова М.А., Третьяченко Е.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, WikulovaMA@yandex.ru

Кристаллические титанаты щелочных металлов имеют широкое практическое применение. Интерес к подобным соединениям обусловлен особенностями строения, прежде всего слоистой структурой. Она сформирована слоями полианионов титан-кислородных октаэдров и компенсирующими заряд подвижными катионами щелочных металлом, чаще всего Na^+ или K^+ , в межслойном пространстве, которые способны легко замещаться на другие ионы, что делает их эффективными ионообменниками и сорбентами для поллютантов различной формы и классов.

Полититанат калия (ПТК) отличается от своих кристаллических аналогов более развитой внутренней и внешней поверхностью вследствие дефектной и рентгеноаморфной структуры. Благодаря этому процесс замещения ионов калия, расположенных в межслойном пространстве ПТК, на ионы гидроксония при обработке в растворах кислот протекает более эффективно. Такая дополнительная химическая модификация с получением протонированных форм полититаната калия способна вызывать увеличение как удельной поверхности, так и межслойного расстояния образующихся продуктов, что в итоге может оказать влияние на их ионообменные и сорбционные свойства. Большинство существующих исследований посвящено получению полностью замещенных протонированных титанатов и практически не уделяют внимание промежуточным продуктам ионного обмена.

В данной работе получены полититанаты калия с различной степенью протонирования путем обработки исходного ПТК, характеризующегося сильнощелочной реакцией среды, в растворах серной кислоты при pH от 2,0 до 7,0 с шагом 1,0 (табл. 1).

Таблица 1. Содержание основных оксидов в составе протонированных ПТК

Содержание оксидов в образце, масс.%	Наименование образца (pH)					
	ПТКП (2)	ПТКП (3)	ПТКП (4)	ПТКП (5)	ПТКП (6)	ПТКП (7)
TiO₂	93,9	95,0	93,7	93,5	90,0	90,2
K₂O	1,1	2,5	3,5	4,8	8,0	8,3

Проведен сравнительный анализ их состава и морфологии, а также кинетики сорбции на примере ионов железа (III) с использованием моделей диффузионной и химической кинетики. Показана возможность контролируемого синтеза функциональных материалов с регулируемыми сорбционными свойствами для извлечения ионов тяжелых металлов из жидких сред.

ПОДВИЖНЫЕ СЛОИ СОРБИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ В МЕЖПЛОСКОСТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ОКСИДА ГРАФИТА

Ребрикова А. Т., Чумакова Н.А., Воробьев А. Х., Коробов М.В.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия, niccolumtesla@mail.ru

Оксид графита – слоистый нестехиометричный материал, получаемый окислением графита. Оксид графита является компонентом молекулярно-избирательных мембран, биосенсоров, солнечных батарей, топливных элементов. Также практически важным является образование устойчивых коллоидных растворов (дисперсий) оксида графена в полярных растворителях, из которых получают полимеры, графеновые бумагу, мембраны, а также жидкокристаллические мезофазы. Таким образом, важной фундаментальной задачей является изучение процессов, протекающих в двухкомпонентных системах оксид графита – полярный растворитель.

При взаимодействии оксида графита с полярным растворителем происходит интеркаляция молекул растворителя в межплоскостное пространство оксида графита, сопровождающаяся увеличением межплоскостного расстояния. Информации о свойствах сорбированного растворителя мало, и она достаточно противоречива – известно, что растворитель не участвует в процессах кристаллизации/плавления, а его свойства описываются как «плотная среда без поступательного движения».

В настоящей работе свойства сорбированного оксидом графита растворителя изучались с помощью спектроскопии ЭПР, данный подход был реализован впервые. Вращательная подвижность спинового зонда TEMPO анализировалась в системах оксид графита – вода, ацетонитрил, метанол, пентанол-1, толуол, как в присутствии, так и в отсутствие внешнего растворителя. Было показано, что вращательная подвижность радикала в растворителе, сорбированном в межплоскостное пространство оксида графита, сопоставима с вращательной подвижностью радикала в жидком растворителе. Также установлено, что сорбированный растворитель не демонстрирует фазового перехода «жидкость – твердое вещество», свойственного ему в отсутствие оксида графита. Вращательная подвижность зонда в сорбированном растворителе сохраняется при температурах на десятки градусов ниже температуры кристаллизации свободного растворителя.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НОСИТЕЛЯ И МОДИФИКАЦИИ $\text{H}_2\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ В РЕАКЦИИ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРБЕНЗОЛА

*Рябошапка Д.А., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Липатова И.А.,
Школьников Е.И.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия, beryllium04@mail.ru

Одним из наиболее эффективных способов обезвреживания хлорароматических соединений является каталитическое гидродехлорирование (ГДХ). Перспективными катализаторами данного процесса оказались системы $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с нанесенным гетерополисоединением (ГПС) со структурой Кеггина [1].

Целью представленной работы является изучение влияния свойств носителя - оксида алюминия и его модификации ГПС $\text{H}_2\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на морфологию катализаторов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и каталитические свойства в ГДХ хлорбензола (ХБ). Использовали Al_2O_3 , полученный из изопропоксида алюминия и прокаленный при 600°C (обозначен А); сравнительный образец произведен фирмой Engelhard (Е). Модификацию носителя (20% ГПС) проводили пропиткой раствором $\text{H}_2\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с последующей сушкой и прокаливанием при 250°C . Никель (6 мас.%) наносили методом влажной пропитки из раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Полученные прекурсоры восстанавливали H_2 при 330°C непосредственно перед испытаниями. ГДХ хлорбензола проводили в газовой фазе (скорость подачи H_2 12 мл/мин, ХБ 0,01 ммоль/мин) при температурах 150 – 350°C . Характеристики катализаторов и интервал конверсии ХБ в исследованном температурном интервале приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики катализаторов

№	Образец	$S_{\text{влет.}}$ $\text{м}^2/\text{г}$	$R_{\text{пор.}}$ нм	$V_{\text{пор.}}$ $\text{см}^3/\text{г}$
1	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	264	5.5	0.961
2	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Е)	174	4.1	0.409
3	$\text{Ni}/\text{ГПС}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (А)	241	6.7	0.817
4	$\text{Ni}/\text{ГПС}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Е)	178	4.1	0.269

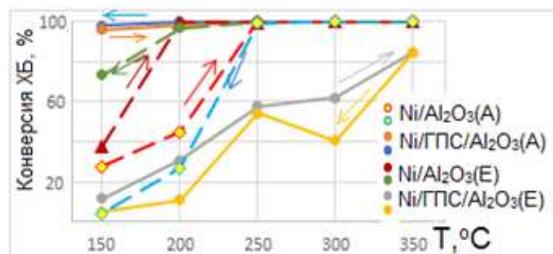


Рис. 1. Зависимость конверсии ХБ от температуры

Удельная поверхность Ni/Al₂O₃ (А) выше по сравнению с Ni/Al₂O₃ (Е) и немного снижается при нанесении ГПС, за счет увеличения радиуса и снижения общего объема пор. По-видимому, ГПС в этом случае закрывает устья мелких пор. SBET Ni/Al₂O₃(Е) при модификации ГПС не меняется.

Все катализаторы эффективны в ГДХ ХБ с образованием бензола в качестве продукта. Конверсия ХБ на Ni/Al₂O₃ (А) достигает 99% при 250°C, в присутствии Ni/Al₂O₃ (Е) несколько ранее – уже при 200°C. Однако модификация ГПС приводит к повышению конверсии только для катализатора (А): уже при 150°C конверсия ХБ на Ni/ГПС/Al₂O₃ (А) составляет 96%. Причиной может служить увеличение среднего радиуса пор, что обеспечивает доступность активных центров для крупной молекулы ХБ. Напротив, модификация катализатора (Е) приводит к ухудшению каталитических свойств. Возможно, локализация Ni и ГПС проходит по-разному в зависимости от типа Al₂O₃.

Методом ТПВ показано, что в модифицированных катализаторах возможны взаимодействия NiO с ГПС или Al₂O₃, о чем свидетельствуют широкие пики поглощения H₂ при температурах 400 - 600°C.

- [1] Навалихина М.Д., Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Перистый А.А., Голубина Е.В., Лунин В.В. // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. С. 1792-1798

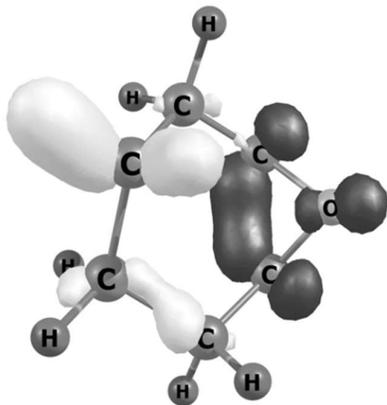
ФОТОХИМИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ ЦИКЛОГЕКСЕНОКСИДА В ФРЕОНОВЫХ МАТРИЦАХ

Мельников М.Я. *, Громов О.И., Пергушов В.И., Помогайло Д.А., Сорокин И.Д.

Химический факультет, Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, melnikov46@mail.ru

Фотохимия катион-радикалов (КР) оксиранов, стабилизированных во фреоновых матрицах при 77 К, изучена на примере метилзамещённых оксиранов. Для КР некоторых метилоксиранов обнаружены обратимые фотохимические превращения, связанные с переходом между их циклической и открытой формами; наличие в структуре КР метилоксиранов геминальных метильных групп исключает возможность их фотоциклизации. Для исследования влияния стерических затруднений на возможные пути фотопревращения этого типа КР нами были выбраны КР циклогексеноксида (ЦГО), структура которого исключает возможность реализации конротаторного и дисротаторного механизмов циклизации и раскрытия цикла.

Сопоставление результатов, полученных методами квантовой химии, оптической и ЭПР-спектроскопии показало, что в облученных растворах ЦГО в CF_3CCl_3 при 77 К стабилизируются КР ЦГО с так называемой «удлинённой» (0,179 нм) связью С–С в оксирановом цикле, обладающие спектром поглощения с максимумом при 480–490 нм ($\epsilon_{490} = 5,6 \cdot 10^3$ л/см²*моль) и спектром ЭПР, магнитно-резонансные параметры которого практически совпадают с данными квантово-химического расчета. Последующее действие света в полосе поглощения КР ЦГО приводит к исчезновению полосы поглощения в области 480–490 нм, а в спектре ЭПР наблюдается суперпозиция шести- и пятилинейного сигналов с константами СТВ, характерными для алкильных радикалов, которые в соответствии с данными расчетов могут принадлежать радикалам отрыва атома водорода из γ - и β -положений в молекуле ЦГО, соответственно.



Изменение электронной плотности при электронном возбуждении КР с удлинённой связью С–С («кислый» γ -Н)

Рассчитанное изменение электронной плотности в электронно-возбуждённом состоянии КР указывает на увеличение кислотности γ -Н. Полученный результат дает основание полагать, что при поглощении фотона происходит депротонирование КР. Измеренные величины квантовых выходов этой реакции в различных фреонах составили $\phi_{546} = 0,02$ (в CF_3CCl_3) и 0,06 (в CFCl_3), что характерно для этого типа реакций КР. Важно отметить, что при 77 К γ -радикал ЦГО количественно переходит в соответствующий β -радикал. Следующая за депротонированием КР реакция 1,2-миграции атома водорода с образованием β -радикала ЦГО, скорее всего, протекает по туннельному механизму. Таким образом, создание стерических затруднений в КР ЦГО открывает новый канал для их фотопревращений.

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

СТАБИЛЬНОСТЬ UiO-66 В КАЧЕСТВЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРОФАЗНОГО ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРБЕНЗОЛА

Сухоруков М.В., Агафонов А.А., Голубина Е.В., Локтева Е.С.

МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Ленинские горы 1 строение 3,
maksim.sykhorykov@gmail.com

Металлорганические каркасные структуры привлекают внимание как перспективные системы для хранения газов, а также носители для каталитических систем. В литературе уделяется мало внимания вопросам сохранения или модификации структуры в условиях катализа. Цель настоящей работы состояла в выяснении устойчивости катализаторов Ni/UiO-66, где носителем служила одна из наиболее химически и термически стабильных каркасных структур на основе Zr, в парофазном гидродехлорировании (ГДХ) хлорбензола (ХБ). В этой реакции структурные изменения могут быть вызваны совместным воздействием высокой температуры, водорода и побочного продукта – HCl.

UiO-66 синтезировали из $Zr(OC_4H_9)_4$ и 1,4-бензолдикарбоновой кислоты с использованием модулятора – HCl в среде ДМФА. Никель наносили пропиткой раствором $Ni(acac)_2$; прокаливанием при 190°C получали NiO/UiO-66. Восстановление проводили непосредственно перед каталитическими испытаниями в реакторе в токе H_2 при 300°C. Получены три образца Ni/UiO-66, содержащие 0.08, 1.27 и 7.00 масс.% Ni. Реакцию ГДХ ХБ проводили в проточной системе с неподвижным слоем катализатора (100 мг Ni/UiO-66) в интервале температур от 150 до 300°C с шагом в 50°C.

Результаты РФА (рис. 1, а) и низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 показали, что UiO-66 является кристаллическим, мелкопористым, $R_{пор}=3-4 \text{ \AA}$, $S_{DFT}=1450\pm 150 \text{ м}^2/\text{г}$. После нанесения и разложения $Ni(acac)_2$ структурные и поверхностные изменения отсутствуют (рис. 1, а). Конверсия ХБ при 300°C достигает 19, 91 и 97% для катализаторов с 0.08, 1.27 и 7.00 масс.% Ni (рис. 1, б). Единственный продукт реакции – бензол. Обработка водородом при этой температуре также не приводит к разрушению структуры UiO-66.

По данным РФА, после 25-30 ч каталитических испытаний малоактивного образца 0.08% Ni/UiO-66 структура UiO-66 полностью сохраняется (рис. 1, с). Более высокая концентрация HCl в присутствии более активных образцов 1.27 и 7.00% Ni/UiO-66 приводит к частичному разложению: S_{DFT} снижается, но остается выше значений, характерных для ZrO_2 . Показано, что в составе 7.00% Ni/UiO-66 после испытания возможно присутствие Ni_4ZrO ; Ni, NiO, ZrO_2 методом РФА не обнаружены.

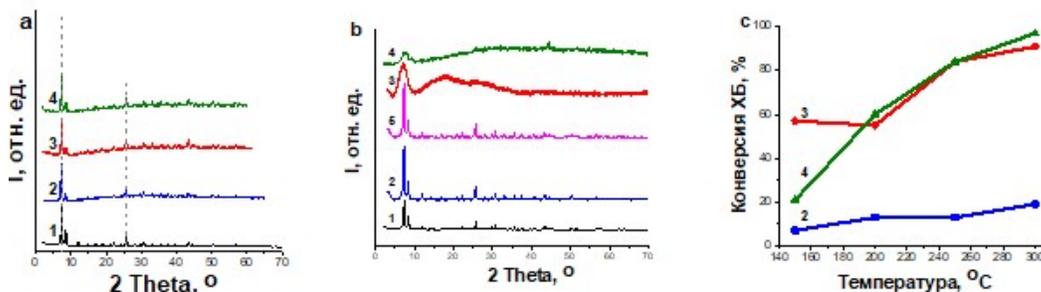


рис. 1. Дифрактограммы UiO-66 и Ni/UiO-66: а) до и б) после каталитических испытаний; с) Зависимость конверсии ХБ от температуры; 1 – UiO-66, 2 – 0.08%, 3 – 1.27%, 4 – 7.00% Ni/UiO-66, 5 – 0.11% Ni/UiO-66 после обработки H_2 (300°C).

КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II) НА БАЗОВОМ

ПОЛИТИТАНАТЕ КАЛИЯ

Тарасенко О.Е., Викулова М.А., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, VikulovaMA@yandex.ru

Сорбционный метод считается одним из наиболее эффективных и в последнее время экономически выгодных методов удаления различных органических и неорганических соединений из отработанных производственных растворов. Взаимодействие сорбента и сорбтива представляет собой сложный многостадийный процесс, включающий внешнюю диффузию к поверхности сорбента, внутреннюю диффузию внутри его зерен, а также химическую реакцию между частицами поглотителя и поглощаемого вещества.

В данной работе в качестве объекта исследования выбран полититанат калия (ПТК), отличающийся развитой поверхностью и высокими значениями межслойного расстояния. ПТК представляет собой производное диоксида титана с химической формулой $K_2O \cdot nTiO_2 \cdot mH_2O$ ($n = 4,1$ и может варьироваться в пределах от 3 до 6 в зависимости от условий синтеза) и слоистой структурой, подобной структуре лепидокрокита (γ -FeOOH), сформированной слоями полианионов TiO_6 октаэдров и компенсирующими заряд катионами K^+ , расположенными в межслойном пространстве.

Сорбционная способность полититаната калия изучена на примере извлечения ионов никеля (II). Удаление данного загрязнителя из сточных вод перед сбросом в водную среду имеет большое значение, так как никель относится к категории тяжелых металлов II класса опасности.

Взаимодействие полититаната калия с ионами никеля (II) исследовано в слабокислых условиях, при значении pH ниже pH начала образования $Ni(OH)_2$. С использованием моделей диффузионной и химической кинетики определена скорость взаимодействия ПТК с ионами никеля (II), сорбционная емкость ПТК, а также изучено влияние температуры на извлечение ионов никеля (II) из водного раствора. На основании результатов кинетического моделирования обсужден механизм взаимодействия сорбента и сорбтива в исследованных условиях и выявлена лимитирующая стадия.

Необходимо отметить, что образующиеся в результате рассмотренного сложного многостадийного взаимодействия нанокompозитные продукты представляют собой частично интеркалированные ионами никеля (II) частицы полититаната калия, содержащие на внешней поверхности наночастицы оксидно-гидроксидных комплексов переходного металла, сформированные химически сорбированным ионами никеля. Подобные материалы представляют значительный интерес благодаря уникальным функциональным свойствам и возможностью широкого применения.

АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ Ag/ZSM-5 И Pd/ γ -Al₂O₃ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ АВТОМОБИЛЬНОГО ВЫХЛОПА В УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО СТАРТА

Темерев В.Л.¹, Ведягин А.А.², Иост К.Н.¹, Пирютко Л.В.², Староконь Е.В.², Шубин Ю.В.², Плюснин П.Е.², Черепанова С.В.², Володин А.М.², Кенжин Р.М.², Стояновский В.О.², Шляпин Д.А.¹

¹ Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, tvls@rambler.ru

Проблема нейтрализации выхлопов автомобилей, работающих на углеводородном топливе, с ужесточением требований стандартов Евро-6, ЕРА10, Post NLT и пр., становится все более актуальной. Для решения данной проблемы традиционно используют трехмаршрутные катализаторы (окисление СО и несгоревших углеводородов (УВ), восстановление окислов азота), однако определённые трудности вызывает «холодный старт», когда температура выхлопных газов недостаточна для разогрева катализатора до температуры превращения нейтрализуемых компонентов газовой смеси. Одним из подходов к решению проблемы «холодного старта» является использование дополнительного адсорбционно-каталитического блока.

В настоящей работе были исследованы адсорбционно-каталитические свойства двухкомпонентной системы, состоящей из цеолита ZSM-5, модифицированного серебром, и катализатора Pd/ γ -Al₂O₃. Для исследования модифицирующей функции серебра были синтезированы образцы с одинаковым содержанием металла, но нанесенным на цеолитный или алюмооксидный носитель: [Ag/ZSM-5+ γ -Al₂O₃], [HZSM-5+Ag/ γ -Al₂O₃]. В качестве образца сравнения была использована система, не содержащая серебро: [HZSM-5+ γ -Al₂O₃]. Форсированное термическое старение синтезированных образцов проводили в среде, содержащей УВ (метан, пропилен и толуол; 0,01 об.%), монооксид углерода (0,15 об.%), оксид азота NO (0,015 об.%), кислород (14 об.%), остальное – азот. Температурный режим включал в себя 7 циклов подъёма температуры (со скоростью 10 °С/мин, и последующем охлаждением до 50 °С) при варьировании конечной температуры циклов: 1, 2 циклы – до 320 °С; 3, 4 циклы – до 600 °С; 5, 6 циклы – до 800 °С; 7 цикл – до 400 °С.

Модифицирование цеолита серебром повышает температуру десорбции алкенов и ароматики, при этом, установлено, что в высокотемпературной области десорбция сопровождается крекингом. Показано, что адсорбционные свойства зависят от формы активного серебра на цеолите (ионное, металлическое, кластерное). Состояние серебра чувствительно к циклическим изменениям температуры ввиду протекания следующих процессов: восстановление ионного серебра до металлического; спекание мелких кластеров в крупные конгломераты; миграция серебра с одного носителя на другой.

Дополнительно было исследовано влияние способа расположения компонентов адсорбционно-каталитической системы (смешанная или послонная загрузка). Лучшие показатели эффективности нейтрализации были получены для варианта с последовательным расположением по ходу газового потока: адсорбент [Ag/ZSM-5+ γ -Al₂O₃] – катализатор [Pd/ γ -Al₂O₃].

ПЕРОКСИДНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ СЫРОЙ НЕФТИ

Федоров Р.А., Акопян А.В., Анисимов А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва,
romafedorof@yandex.ru

Значительный объем сернистых и высокосернистых нефтей в российских запасах углеводородного сырья и постоянный рост потребления продуктов их переработки, в которых содержание серы строго регламентировано, делает актуальной задачу поиска новых экономически эффективных технологий снижения содержания общей серы в продуктах первичной и вторичной переработки нефти, а также на стадии ее подготовки к переработке [1].

В данной работе для удаления серосодержащих соединений применялся метод окислительного обессеривания пероксидом водорода с добавлением муравьиной кислоты. В результате проделанной работы подобрано оптимальное соотношение пероксид водорода : сера и условия реакции. В качестве метода извлечения выбрана многоступенчатая экстракция ацетоном. Данные условия были применены для обессеривания газового конденсата с содержанием серы 13700 ppm. Удалось снизить содержание общей серы на 70% до 4100 ppm.

Работа выполнена в рамках реализации и при финансовой поддержке ФЦП № 14.607.21.0173 от 26.09.2017. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0173.

- [1] Рудяков Е.В. и др. Система оценки качества топлива, масел и специальных жидкостей. - Иркутск: Изд-во Иркутского гос.техн.университета, 2013. -56 с.

КИНЕТИКА КОКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ИЗОПРЕНА ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ИЗОБУТИЛЕНА НА АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ВЕА

Чистов Д.Л., Иванова И.И., Пономарева О.А.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, лаборатория Кинетики и катализа, г. Москва. E-mail: dchistov3@gmail.com

Известно, что продукты уплотнения, образующиеся на катализаторе при конденсации формальдегида и изобутилена, могут участвовать в синтезе изопрена. Была изучена кинетика коксообразования на алюминийсодержащих цеолитах структуры ВЕА. Процесс коксования проводили в проточном реакторе при температуре 300°C, атмосферном давлении, массовой скорости подачи сырья $i\text{-C}_4\text{H}_8 = 3,9$ г/ч, $\text{CH}_2\text{O} = 1,1$ г/ч, мольном отношении формальдегид: изобутилен 1:5. Исследовали зависимость количества и состава коксовых отложений от времени нахождения в потоке и от количества кислотных центров. В качестве объектов исследования использовали алюминийсодержащие цеолиты структурного типа ВЕА с отношением $\text{Si}/\text{Al}=12,5$ и $\text{Si}/\text{Al}=75$. Продукты уплотнения изучали методами ТГА-ДТА, СНNS-анализа, хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии матричной активированной лазерной десорбции-ионизации.

Изучение продуктов уплотнения показало, что кокс на образцах с $\text{Si}/\text{Al}=12,5$ и $\text{Si}/\text{Al}=75$ имеет разную природу и разную динамику накопления. На образце с $\text{Si}/\text{Al}=75$, основная масса кокса накапливается в течение первых 10 минут и после этого практически не меняется, как и состав продуктов уплотнения. В случае $\text{Si}/\text{Al}=12,5$ накопление кокса происходит на более продолжительном участке времени, при этом состав продуктов уплотнения сильно изменяется.

Для изучения влияния продуктов уплотнения на получение изопрена было проведено сравнение кривых накопления продуктов уплотнения и кривых производительности по изопрену. Наличие максимума на кривых производительности, а также наличие индукционного периода, которые коррелируют с кривыми накопления кокса, позволяет сказать, что продукты уплотнения участвуют в формировании изопрена при конденсации формальдегида и изобутилена.

Изучена кинетика коксообразования на катализаторах с отношением $\text{Si}/\text{Al}=12,5$ и $\text{Si}/\text{Al}=75$. Показано, что в зависимости от количества кислотных центров меняется динамика формирования кокса, а также его состав. На основании данных по динамике накопления коксовых отложений установлено, что продукты уплотнения, образующиеся на брэнстедовских кислотных центрах, участвуют в формировании изопрена.

ОКИСЛЕНИЕ СО НА $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ КАТАЛИЗАТОРЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКСИДАМИ МАРГАНЦА

Шишова В.В., Каплин И.Ю., Локтева Е.С.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет. Москва, Ленинские горы 1 строение 3,
vshishova@bk.ru

Катализаторы на основе смешанных оксидов церия и циркония эффективны в окислении СО благодаря высокой подвижности кислорода и термической стабильности. Добавление MnO_x в качестве модифицирующей добавки позволяет повысить активность системы в области низких температур. Использование темплатного метода синтеза во многих случаях приводит к увеличению удельной поверхности катализатора и облегчает контакт реагентов с поверхностью.

$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ (CZ) и $\text{MnO}_x\text{-Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ ($\text{MnO}_x\text{-CZ}$) синтезировали темплатным методом, в качестве темплата применяли бромид цетилтриметиламмония (СТАВ) [1]. Прокаливание проводили при 500 °С в течение 3.5 ч. Темплатный метод не привел к существенному повышению $S_{\text{уд}}$ модифицированной марганцем системы (40 и 165 м²/г для $\text{MnO}_x\text{-CZ}$ и CZ).

Тестирование свойств CZ и $\text{MnO}_x\text{-CZ}$ в окислении СО (импульсный режим, 2 об.% СО, 1 об.% O_2 в He) позволило установить, что в результате модификации CZ оксидом марганца происходит существенное повышение конверсии СО в интервале 150-350°С. Уже при 150°С в присутствии $\text{MnO}_x\text{-CZ}$ конверсия СО составляет 36%, а при 300°С достигает 100%. Немодифицированный катализатор CZ превращает СО в CO_2 только при температурах выше 250°С, при 300°С конверсия СО составляет 43%. Температура полупревращения СО (T_{50}) в результате модификации снижается на 140°С (с 310 до 175°С).

Исследование катализаторов с помощью комплекса физико-химических методов показало, что марганец частично встраивается в кристаллическую решетку смешанного оксида, а частично присутствует в виде отдельных оксидных фаз. Встраивание атомов Mn в решётку CZ подтверждают результаты ЭПР: спектр $\text{MnO}_x\text{-CZ}$ содержит тонкую структуру с g-фактором, равным 2.0, характерную для ионов Mn^{2+} в октаэдрическом окружении [2]. Спектр сравнительного образца MnO_2 сигналов не содержит.

Дифрактограмма $\text{MnO}_x\text{-CZ}$ не содержит рефлексов фаз состава MnO_x , все наблюдаемые рефлексы соответствуют фазе смешанного оксида церия-циркония структурного типа флюорит. Однако присутствие фаз MnO_x подтверждают результаты температурно-программированного восстановления (ТПВ). Профиль ТПВ Mn-CZ , наряду с высокотемпературной компонентой (с максимумом при 770 °С), соответствующей восстановлению смешанной фазы CZ, содержит низкотемпературную компоненту с тремя максимумами (268, 379, 432 °С), схожую с профилем MnO_x . Наблюдаемые 3 пика соответствуют восстановлению MnO_x на поверхности, а также переходам $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ и $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$. Восстановление оксидов марганца в модифицированном образце происходит легче, т.к. пики смещены в область низких температур.

По-видимому, заметное увеличение значений конверсии СО при низких температурах в результате модификации CZ оксидами марганца связано с присутствием Mn в виде отдельной фазы и в составе смешанного оксида.

[1] Zhao X.B., Chen F., You J. et al. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 13. P. 3563.

[2] Murugan B., Ramaswamy A. V., Srinivas D., Gopinath C. S. // Chemistry of Materials. 2005. V.17. №15. P. 3983

ФОТОРЕДОКС-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ ТИОЛ-АЛКИН

Шлапаков Н.С., Анаников В.П.

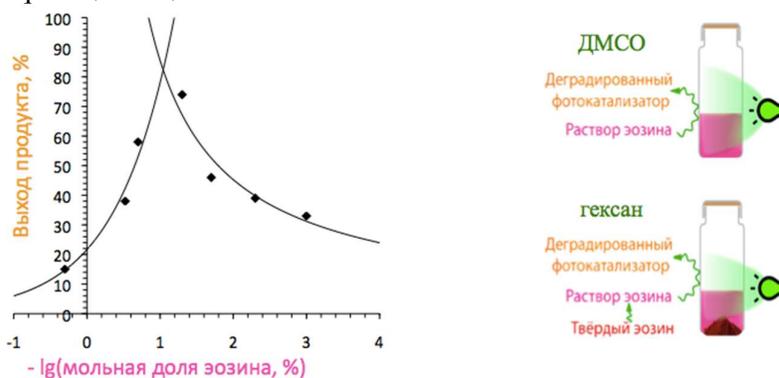
Институт органической химии РАН имени Зелинского Н.Д., Москва;
Московский государственный университет им. Ломоносова М.В., Москва;
shlapnikseg@gmail.com, val@ioc.ac.ru

В последние десятилетия в органической химии возрастает интерес к фотоиндуцированным процессам. Современное внедряемое в реальную синтетическую практику направление – фоторедокс-катализ (ФРК) – выражается в проведении радикальных реакций, индуцированных переносом электрона между субстратом и фотовозбуждённой молекулой сенсibilизатора. Безусловно, главной особенностью ФРК-реакций является возможность деликатной активации нереакционноспособных в классическом рассмотрении центров в мягких условиях, что открывает новые синтетические возможности.

В современной химии уделяется особое внимание атом-экономичным реакциям присоединения фосфор-, серо-, селено- и теллуросодержащих соединений к кратным связям при содействии комплексов металлов. В связи с этим, на первых этапах работы по ФРК-направлению нами было произведено исследование реакций в модельной системе тиол-алкин с использованием красителя эозина в качестве фотокатализатора [1]. В ходе исследований обнаружилось, что благодаря мягким условиям, в которых протекают ФРК-гидротиирование алкинов, можно управлять стерео-, регио- и хемоселективностью процесса при помощи тонкой настройкой условий среды.

Также, была установлена возможность эффективного использования фотокатализаторов в растворителях, в которых они имеют низкую растворимость. За счёт невалентного взаимодействия с субстратом (тиолом), с одной стороны, поддерживается оптимально низкая концентрация фотокатализатора в растворе, с другой стороны, обеспечивается неминуемое взаимодействие фотовозбуждённой молекулы фотокатализатора с этим субстратом.

Обнаруженные закономерности не только имеют синтетико-методологическую ценность, но и приближают нас к пониманию механистических особенностей фоторедокс-каталитических реакций в целом.



[1] S. S. Zaleskiy, N. S. Shlapakov, V. P. Ananikov, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 6740; *Visible light mediated metal-free thiol-yne click reaction*. DOI: 10.1039/C6SC02132H

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ АU-М КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В БУТАНОЛ-1

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

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

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

С помощью ионного обмена и пропитки получены биметаллические композиты Au-M/Al₂O₃ (M = Zr, Ag, Co, Fe) и их монометаллические аналоги, содержащие 0.2 вес.% Au и 0.1 вес.% M. Согласно данным ПЭМ и РФЭС, образец Au/Al₂O₃ содержит 10-нм частицы (Au)_n, а образцы M/Al₂O₃ содержат 4-нм частицы оксидов (MO_x)_m. Образцы Au-M/Al₂O₃ содержат как монометаллические частицы, так и фракцию биметаллических частиц (Табл. 1). Активность композитов измерена в превращении этанола в бутанол-1 в стандартных условиях (275 °С, 5 ч, 25 мл C₂H₅OH, 5 г катализатора).

После тестирования катализаторов установлено, что выход бутанола-1 изменяется в ряду Au-Fe/Al₂O₃ > Au-Co/Al₂O₃ > Au-Ag/Al₂O₃ >> Au-Zr/Al₂O₃ ≈ Au/Al₂O₃ >> M/Al₂O₃, что указывает на более высокую активность биметаллических катализаторов. Активность биметаллических катализаторов (A₁) изменяется симбатно содержанию биметаллических частиц (Табл. 1). Удельная активность Au-Fe, Au-Co и Au-Ag частиц (A₂) составляет 195±15 ч⁻¹, что указывает на одинаковую конфигурацию наиболее активных центров. Анализ структуры частиц позволяет идентифицировать ее как (Au)_n-Au⁺. В отличие от высокоактивных Au-Fe, Au-Co и Au-Ag частиц, величина A₂ для Au-Zr частиц равна 7 ч⁻¹, что объясняется отсутствием в Au-Zr частицах (Au)_n-Au⁺ центров (Табл. 1).

Таблица 1. Структура и активность биметаллических катализаторов. [БЧ] – содержание биметаллических частиц; A₁ = [ν(бутанола)] × [Γ(КАТ)]⁻¹ × [ч]⁻¹ - активность катализатора; A₂ [A₁(Au-M/Al₂O₃) - A₁(Au/Al₂O₃) - A₁(M/Al₂O₃)] × [моль (Au+M) в БЧ / г (КАТ)]⁻¹ - активность биметаллических частиц.

Катализатор	[БЧ], %	d(БЧ), нм	Структура БЧ	A ₁ × 10 ⁴ , моль•г ⁻¹ •ч ⁻¹	A ₂ , ч ⁻¹
Au-Fe/Al ₂ O ₃	63	7±1	(Au) _n -Au ⁺ -(Fe ₃ O ₄) _m	34.1	203
Au-Co/Al ₂ O ₃	39	7±1	(Au) _n -Au ⁺ -(Co ₃ O ₄) _m	22.9	181
Au-Ag/Al ₂ O ₃	13	7±1	(Au) _n -Au ⁺ -(Ag ₂ O) _m	13.8	210
Au-Zr/Al ₂ O ₃	5	7±1	(Au) _n -Au ⁰ -(ZrO ₂) _m	6.3	7

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

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Cu(I)- И Cu(II)-СОДЕРЖАЩИХ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ОКИСЛЕНИИ ТИОФЕНА

Али-заде А.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия, alializade11@gmail.com

В связи с ужесточением экологических требований, предъявляемых к моторному топливу, в настоящее время ведутся активные поиски новых технологий эффективного снижения содержания серы. В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности серосодержащие соединения из топлив удаляются путем дегидросульфуризации. Хотя и этот способ демонстрирует высокую эффективность при удалении алифатических и ациклических серосодержащих соединений, он не позволяет полностью удалить ароматические серосодержащие такие, как бензотиофен (БТ), дибензотиофен (4,6- ДБТ), диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ) и их производные. Поэтому появились новые альтернативные способы очищения топлив от серы такие как экстракция, адсорбция, окисление. Среди этих способов окислительное обессеривание можно рассматривать как перспективный способ для глубокого очищения нефтяного сырья от серы. Ионные жидкости (ИЖ) широко используются в сероочистке так как обладают такими уникальными физическими свойствами как нелетучесть, способность растворять широкий диапазон органических и неорганических соединений, а также высокая химическая и термическая стабильность.

В данной работе получены и исследованы каталитические композиции на основе имидазольных и алкиламмонийных ионных жидкостей, иммобилизованных на силохроме. Структуру и состав полученных композиций определяли методом хроматомаксиметрии (ПАЛДИ) и РФЭС. Исследование каталитической активности полученных Cu(I) и Cu(II) содержащих иммобилизованных ИЖ проводили на модельной смеси тиофенизооктан в присутствии перекиси водорода. Был проведен сравнительный анализ Cu(I) и Cu(II) содержащих катализаторов, установлены наиболее активные и стабильные композиции. Показано, что активность ИЖ коррелирует с содержанием Cu(I). Проведены кинетические исследования: зависимость конверсии тиофена от массы катализатора, температуры проведения реакции, концентрации и способа загрузки перекиси водорода. Полученные результаты сопоставлены с полученными ранее данными по Mo- и W-содержащим иммобилизованными ионным жидкостям близкого строения. Сравнение показало, Cu(I) – содержащие катализаторы более активны, чем композиции на основе гетерополикислот.

- [1] И. Г. Тарханова, А. В. Анисимов, А. К. Буряк, А. А. Брыжин, А. Г. Али-Заде, А. В. Акопян, В. М. Зеликман. Структура и каталитические свойства иммобилизованных ионных жидкостей на основе Mo- и W- содержащих гетерополикислот в окислении тиофена. Нефтехимия, 2017, Т. 57 (5), С. 536-544.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ P^VCO/P^VOC – ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ ФОСФОРАНОВ НА ОСНОВЕ DFT РАСЧЕТОВ

Аминова Р.М.¹, Миронов В.Ф.²

¹Казанский федеральный университет, Казань, rmaminova@gmail.com

²ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань, mironov@iopc.ru

Ранее [1] экспериментальными химическими и физическими методами была обнаружена P^VCO/P^VOC -перегруппировка в ходе реакции 4,5-диметил-2-2-оксо-1,2-дифенил-этокси-1,3,2-3-диоксафосфолана (Рис.1) с гексафторацетоном $(CF_3)_2CO$ в ряду каркасных соединений пентакоординированного фосфора. В данной работе методами теории функционала плотности на уровне B3PW91/6-31G(d,p) были найдены все критические точки на поверхности потенциальной энергии этой перегруппировки, имеющей стереоселективный характер. Расчеты проводили с полной оптимизацией всех геометрических параметров, в результате чего были получены электронные, пространственные структуры и энергии пяти предреакционных комплексов, минимумов, а также найденных пяти переходных состояний (ПС) на поверхности потенциальной энергии. Достоверность рассчитанных структур переходных состояний была подтверждена расчетами внутренних координат реакции (IRC). Была учтена температура реакционного процесса ($-40^\circ C$). Энергетически более выгодной оказалась структура P^VOC -изомера (Рис. 2), несмотря на самую высокую энергию ПС для этого процесса по сравнению с энергией предреакционного комплекса.

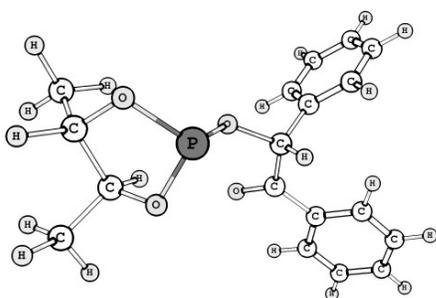


Рис.1

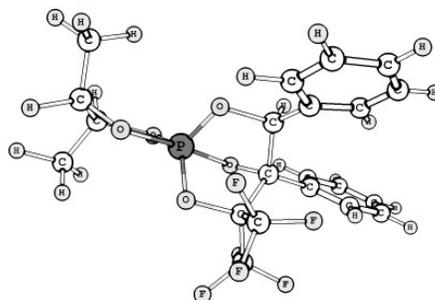


Рис.2

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-03-00451.

- [1] V.F.Mironov, M.N. Dimukhametov, S.V. Efimov, R.M.Aminova et al. *J. Org. Chem.*, **2016**, 81(14), 5837–5850.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ИМЕЮЩИХ ФОРМУ ДИСКА С ДВУМЯ ОТВЕРСТИЯМИ

Аференок А. С., Боченков В. Е.

Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва,
alexaferenok@gmail.com

На сегодняшний день биосенсорика является важной и независимой областью современной аналитической химии. Одним из перспективных направлений развития биосенсоров являются оптические сенсоры, основанные на поверхностно-плазмонном резонансе [1,2]. Для улучшения чувствительности и уменьшения предела обнаружения необходимо понимание взаимосвязи между формой наночастицы и ее оптическими свойствами. При переходе к частицам более сложной формы, чем сферическая или цилиндрическая, аналитическое решение уравнений Максвелла затрудняется, поэтому для расчета спектральных характеристик таких частиц используют различные приближения и численные методы. [3]

В рамках данной работы методом конечных разностей во временной области с помощью программы Lumerical FDTD Solutions были изучены оптические свойства частиц золота, имеющих форму диска с двумя отверстиями. Было проведено теоретическое моделирование спектров таких наночастиц и определены значения сдвигов полос плазмонного резонанса при изменении коэффициента преломления среды. Определенная величина чувствительности составила 1808 нм/RIU.

Проведенные расчеты показали, что наночастицы золота в форме диска с двумя отверстиями имеют чувствительность выше, чем у частиц с формой наносфер, нанокубов, наностержней и могут быть использованы в биосенсорике. [4]

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01276).

- [1] Gordon, R. A new generation of sensors based on extraordinary optical transmission / R. Gordon, D. Sinton, K. L. Kavanagh, A. G. Brolo // Accounts of chemical research. – 2008. – Т. 41. – № 8. – С. 1049–1057.
- [2] Jensen, T. Electrodynamics of Noble Metal Nanoparticles and Nanoparticle Clusters / T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G. C. Schatz // Journal of Cluster Science. – 1999. – Т. 10. – № 2. – С. 295–317
- [3] Chen, H. Shape- and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles / H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, J. Wang // Langmuir, - 2008. - V. 24, - P. 5233-5237

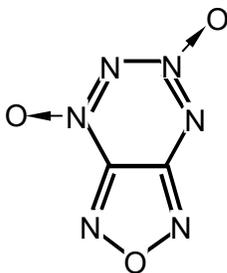
МОДЕЛЬ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ И ПРЕДСКАЗАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УПАКОВКИ МОЛЕКУЛ ФУРАЗАНОТЕТРАЗИНДИОКСИДА (ФТДО)

Барабошкин Н.М.¹, Дзябченко А.В.²

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, nikitabaraboshkin@gmail.com

²ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Москва, adz@cc.nifhi.ac.ru

Молекула фуразанотетразиндиоксида (ФТДО, C₂N₆O₂) входит в состав целого ряда твердых молекулярных комплексов (сокристаллов), изучаемых в качестве перспективных высокоплотных высокоэнергетических (ВПВЭ) материалов. Между тем кристаллическая структура ФТДО в индивидуально чистом виде до сих пор не известна, что послужило поводом настоящего расчетно-теоретического исследования, предпринятого с целью предсказания упаковки молекул в кристалле ФТДО.



На первом этапе с применением ПП Gaussian-09 (методы HF/6-31G** и DFT B3LYP /6-311+(d)) рассчитаны оптимальная геометрия молекулы и 3D-распределение молекулярного электростатического потенциала (МЭП). Последний использован для оптимизации моделей эффективных зарядов (ЭЗ) с применением программы FitMEP [1]. Наиболее точная модель ($R_{\text{отн}}$ 1.7%), характеризующаяся наличием смещений зарядов относительно ядер атомов (для сравнения, для наилучшего набора зарядов, фиксированных на ядрах атомов $R_{\text{отн}}$ 7.9%, для зарядов Малликена - 116%), использована для вычислений электростатической энергии по закону Кулона. Энергия сил ван дер Ваальса вычислялась с применением ААП типа ЛД 6-12.

Глобальный поиск оптимальных упаковок молекул осуществлялся с применением программы RMS [2] в предположении наиболее распространенных пространственных групп, включая $P2_1/c$, $P2_1$, $P2_12_12_1$, $Pbca$, $C2/c$, Cc , $Pna2_1$, $Pca2_1$, $P-1$, Pc , $P4_2/n$ и др. Наиболее выгодная по энергии структура с плотностью 1.87 г/см³ найдена в группе $Pbca$, $Z = 8$.

Расчеты выполнялись с привлечением ресурсов СВК МСЦ РАН.

[1] Дзябченко А.В. Мультипольная аппроксимация электростатического потенциала молекул. *Ж. физической химии*. 2008, **82**, 875–884.

[2] Дзябченко А.В. От молекулы к твердому телу: предсказание структур органических кристаллов, *Ж. физической химии*. 2008, **82**, 1861–1870.

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ФАРМАЦЕВТИКЕ. ПРИМЕНЕНИЕ СТРУЙНОГО ПРИНТЕРА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГОТОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ.

Гордеев В.В., Белецкий С.О., Кондаков С.Э.

Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, г.Москва,
vv@kinet.chem.msu.ru

Индивидуализируемое производство – технологический тренд XXI века. Это направление сейчас активно развивается прежде всего области прототипирования - создание макетных образцов готовой продукции. В медицине это проявляется в основном в технологиях печати индивидуальных имплантов. Однако индивидуальное производство длительное время обходит стороной фармацевтику.

Одной из важнейших задач медицинской науки и фармакологии в области антибиотикотерапии является выбор индивидуальной лекарственной дозы. На самом деле, общепринятой практикой в этой области в настоящее время является стратегия, предполагающая индивидуальный расчет адекватной дозы антибактериальной медицины, основанный на глубоком учете индивидуальных характеристик пациента, например, веса, пола, качества функции почек и т.д. с использованием специализированного компьютерного программного обеспечения.

За последние 5 лет был описан новый способ получения готовой фармацевтической формы с использованием известного устройства-принтера, который прошел клинические испытания и разрешен для применения FDA (США). Для получения готовой оральной фармацевтической формы в виде таблеток используется 3D-принтер с расплавом разрешенного в пищевой промышленности полимера, содержащего активную фармацевтическую субстанцию (АФС), обеспечивающий индивидуальное дозирование лекарственного препарата за счет придания таблеткам различной геометрической формы и размера [1].

Наши предыдущие работы в области ветеринарной диагностики по использованию пористых мембранных носителей для транспортировки биоматериала в виде сухих пятен для целей лабораторной диагностики позволили создать и описать новую готовую фармацевтическую форму, основанную на цифровой печати АФС на пористый носитель с помощью устройства, аналогичного принтеру deskjet.

К удобству производства и использования такой фармацевтической формы относятся:

- простота и гибкость производства,
- возможность иммобилизации различного количества АФС на единице площади пористого носителя,
- возможность визуализации различных концентраций АФС на пористом носителе при производстве при помощи печати АФС совместно с пищевым красителем
- возможность получения любой дозировки АФС в “домашних условиях” при отрезании бытовыми ножницами соответствующей площади от носителя при условии равномерного нанесения АФС по площади и многое другое.

Следует отметить, что используемый для нанесения АФС пористый гидрофильный материал может быть водорастворимым. Указанный водорастворимый пористый гидрофильный материал может быть произведен, из материалов на основе альгинатов или других природных полимеров, одобренных для использования в пищевой или фармацевтической промышленности [2].

Разрабатываемая технология позволяет осуществить производство готовых лекарственных форм без строительства крупных фармацевтических заводов, и может быть использовано в производственных и госпитальных аптеках.

Основными областями медицины где могут быть востребованы такие готовые лекарственные формы это: кардиология (индивидуальные дозировки, печать курсов), гинекология (гормональные лекарственные средства), психиатрия (печать индивидуальных доз и комбинаций различных АФС) и педиатрия (индивидуальные дозы).

Все это крайне интересно для развития фармацевтической промышленности в развивающихся странах.

[1] PCT/US2013/057466 августа. 30, 2013.

[2] PCT/RU2017/000482 июля. 2017 03.

АНАЛИЗ ВЗАИМОСВЯЗИ «СТРУКТУРА – ИНГИБИТОРНАЯ АКТИВНОСТЬ» В РЯДУ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНА И ФЕНОЛА

Сафарова И.В., Шарипова Г.М., Булякова Р.Д., Хайруллина В.Р.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, bulyak1@mail.ru

Исследование закономерностей связи между химической структурой соединений и их биологической активностью является актуальной задачей. В связи с этим целью данной работы было установление взаимосвязи "структура-активность" в ряду производных амина и фенола.

Исследования проводились с программой GUSAR 2013 на основе четырех обучающих и двух тестовых выборок в соответствии с методикой, описанной в [1]. Численное значение констант скорости было в диапазоне $I_g(0,1) - I_g(6,65)$. Количественные данные для этих соединений были определены экспериментально в [2].

В результате шесть статистически значимых стабильных консенсусных моделей QSAR предсказали численные значения I_{gk7} для ингибиторов со статистическими параметрами $R^2 > 0,6$; $Q^2 > 0,5$ (таблица 1). Они применимы для виртуального скрининга и поиска новых соединений.

Таблица 1. Статистические характеристики по консенсус-моделям M1-M12

Обучающая выборка	Модель	N	$R^2_{ов}$	$Q^2_{ов}$	$R^2_{тв}$	F	S.D.	V
Модели QSAR, построенные на основе MNA-дескрипторов								
OB1	M1	70	0.954	0.930	-	55.970	0.346	13
OB2	M4	58	0.936	0.902	0.757	46.450	0.372	12
OB3	M7	60	0.922	0.877	-	33.130	0.419	12
OB4	M10	56	0.927	0.879	0.849	38.081	0.404	11
Модели QSAR, построенные на основе QNA-дескрипторов								
OB1	M2	70	0.954	0.929	-	55.731	0.346	13
OB2	M5	58	0.947	0.916	0.897	44.185	0.365	12
OB3	M8	60	0.944	0.910	-	41.964	0.372	12
OB4	M11	56	0.945	0.910	0.894	43.205	0.370	11
Модели QSAR, построенные на основе QNA- и MNA-дескрипторов								
OB1	M3	70	0.955	0.932	-	57.678	0.342	13
OB2	M6	58	0.958	0.933	0.927	54.050	0.336	11
OB3	M9	60	0.951	0.921	-	42.925	0.366	12
OB4	M12	56	0.956	0.927	0.967	50.962	0.342	11

N – число структур в обучающей выборке; $R^2_{ов}$ – коэффициент детерминации, рассчитанный для соединений из обучающей выборки; $R^2_{тв}$ – коэффициент детерминации, рассчитанный для соединений из тестовой выборки; Q^2 – коэффициент корреляции, рассчитанный на обучающей выборке при скользящем контроле с исключением по одному; F – критерий Фишера; SD – стандартное отклонение; V – число переменных в конечном регрессионном уравнении.

- [1] Хайруллина В.Р. и др. // Биохимия, 2015. – Т.80, №1. – С. 96-110.
 [2] Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Издательство «Наука». 1971.

ВЛИЯНИЕ САМОАССОЦИИ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА КИНЕТИКУ ИХ МЕТАБОЛИЗМА

Бучельников А.С.^{1,2}, Дерябина Т.А.³, Евстигнеев М.П.²

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург, a.buchelnikov@spbu.ru

²ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь

³ФГБУН «Морской гидрофизический институт РАН», Севастополь

Химиотерапия онкологических заболеваний основывается на применении биологически активных соединений (БАС), как правило, ароматического ряда, которые проявляют свое медико-биологическое действие на уровне межмолекулярного взаимодействия с ДНК опухолевой клетки. Они интеркалируют, т.е. встраиваются между парами оснований ДНК, приводя к значительной деформации двойной спирали и нарушая тем самым клеточный цикл.

Ароматические БАС, однако, способны и к самоассоциации, т.е. к образованию стопочных агрегатов, стабилизированных вертикальными π - π -взаимодействиями. Очевидно, такие агрегаты не могут обладать той же медико-биологической активностью, что и составляющие их отдельные молекулы. Между тем традиционная фармакокинетика не учитывает такую самоассоциацию. В настоящей работе сделана попытка учесть вклад образования самоассоциатов в распределение ароматических БАС по организму.

Для учета самоассоциации БАС мы модифицировали хорошо известные в фармакокинетике так называемые одно- и двухкамерную модели. В качестве модели самоассоциации выбрали простейшую димерную модель, в рамках которой предполагается существование в растворе только мономеров и димеров агрегирующих молекул. Объектами для исследования выступили экспериментальные кривые изменения концентрации антибиотиков доксорубицина, новатрона и топотекана в организме пациентов с течением времени при внутривенном введении.

Анализ экспериментальных зависимостей с помощью однокамерной и двухкамерной моделей показал, что учет процесса самоассоциации лекарственного препарата приводит к уменьшению его эффективной концентрации в организме, причем эта концентрация тем меньше, чем больше значение равновесной константы самоассоциации БАС. Значения пиковых концентраций для однокамерной модели с учетом самоассоциации и без ее учета отличались друг от друга на порядок, тогда как для двухкамерной модели имело место отличие примерно лишь в два раза. Данный факт позволяет сделать вывод, что влияние эффектов самоассоциации для двухкамерной модели значительно менее выражено, чем для однокамерной модели. Вместе с тем, учитывая большее соответствие реальности двухкамерной модели, мы можем утверждать, что в целом учет самоассоциации БАС не сильно сказывается на кинетике распределения БАС по организму.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ № НШ-5889.2018.3.

РАЗЛОЖЕНИЕ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА НА Ni-Pd КАТАЛИЗАТОРЕ В РЕАКТОРАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Ван Ч.¹, Бауман Ю.И.², Мишаков И.В.^{2,3}, Стояновский В.О.², Ведягин А.А.^{2,3}

¹ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

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

³ Томский политехнический университет, Томск, chen.wang0726@gmail.com

Углеродные наноматериалы - УНМ (фуллерены, нанотрубки, нановолокна и композиты на их основе) - обладают набором уникальных физико-химических свойств, которые позволяют применять их в самых разных областях науки и техники. Исходным сырьем для синтеза УНМ могут выступать различные углеродсодержащие вещества. Для получения углеродных наноматериалов можно также использовать хлорзамещенные углеводороды или их смеси. С одной стороны, это позволяет расширить ассортимент УНМ. С другой стороны, вовлечение хлоруглеводородов в производство углеродных материалов открывает перспективу совмещения его с другим важным процессом – утилизацией опасных отходов хлорорганического производства.

Хорошо известно, что макроскопические и текстурные характеристики углеродных материалов сильно зависят от условий их получения. Цель данной работы заключалась в исследовании влияния типа реактора на свойства УНМ при масштабировании процесса переработки хлорзамещенных углеводородов. В качестве модельного субстрата был использован 1,2-дихлорэтан. Разложение хлоруглеводорода проводили на самоорганизующемся Ni-Pd катализаторе. Формирование самоорганизующегося катализатора происходило непосредственно в реакционной среде из массивного предшественника в результате углеродной эрозии под действием агрессивной реакционной среды.

Установлено, что при переходе от одного типа проточного реактора к другому может происходить уплотнение углеродного материала и снижение удельной поверхности с 400 до 250 м²/г. В докладе будут обсуждены возможные причины влияния типа реактора на скорость отложения углерода и свойства образующегося УНМ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № АААА-А17-117041710086-6).

СИНТЕЗ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТИРОВАННОГО Г-ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Виноградов А.Е., Ланина К.С.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва, silica2012@gmail.com

Одним из перспективных гетерогенных катализаторов для осуществления кислотных превращений, например, реакции алкилирования олефинов, являются твердые суперкислоты, среди которых наибольшее распространение получили сульфатированные оксиды металлов. Большое значение для оптимизации условий работы каталитических систем имеет изучение закономерностей процесса адсорбции газообразных или жидких исходных реагентов на поверхности многофазных оксидов металлов - первой стадии гетерофазной каталитической реакции.

Целью работы является синтез сульфатированного оксида алюминия и исследование адсорбционных свойств его поверхности методом адсорбционной газовой хроматографии.

Методом динамической сорбции растворов серной кислоты на γ - Al_2O_3 , с последующим высушиванием и прокаливанием для активации кислотных центров, проведен синтез сульфатированных образцов оксида алюминия, содержащих на поверхности 6 и 10 весовых % SO_4^{2-} .

Адсорбционные свойства исходного (удельная поверхность 170 m^2/g) и сульфатированных образцов γ - Al_2O_3 исследованы на хроматографе «Кристаллюкс 4000М» с детектором по теплопроводности. Измерены изотермы адсорбции *нормальных* ($C_6 - C_8$) и ароматических (C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$ и $C_6H_5C_2H_5$) углеводородов (в интервале температур 100-150 $^{\circ}C$). Расчет изотерм адсорбции проведен по методу Глюкауфа и набором изотерм Ленгмюра, по которым рассчитаны изостерические теплоты адсорбции (Q_{st}) при разных заполнениях поверхности, а также вклады в них энергий специфических межмолекулярных взаимодействий ($\Delta Q_{спец} = Q_{(аром)} - Q_{(n-алкан)}$), для молекул ароматических углеводородов.

На исходном и сульфатированных образцах γ -оксида алюминия изотермы адсорбции исследованных соединений выпуклы к оси адсорбции, что свидетельствует о преимущественном взаимодействии адсорбент-адсорбат. При одинаковых равновесных давлениях при повышении температуры адсорбция всех адсорбатов уменьшалась, что указывает на физический характер адсорбции.

При низких заполнениях поверхности ($a = 20 - 30$ мкмоль/г) значения Q_{st} нормальных углеводородов для сульфатированного γ -оксида алюминия уменьшаются (на $5 \div 10$ кДж/моль), по сравнению с исходным оксидом алюминия, что указывает на падение адсорбционного потенциала поверхности при сульфатировании. Значения теплот адсорбции Q_{st} ароматических углеводородов изменяются по-иному: на 6% $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ повышаются (на $5 - 7$ кДж/моль), а на 10% $\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - снижаются (на $6 - 8$ кДж/моль). Однако, на всех исследованных поверхностях значения Q_{st} ароматических углеводородов значительно превышают Q_{st} н-алканов ($7 \div 12$ кДж/моль) за счет дополнительного к дисперсионному специфического взаимодействия π -связей молекул аренов с активными центрами поверхности. Величины вкладов $\Delta Q_{\text{спец}}$ ароматических соединений увеличиваются в ряду $10\% \text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < 6\% \text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В работе показана зависимость значений термодинамических характеристик адсорбции как от степени заполнения поверхности, так и от ее сульфатирования

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЗАКИСИ АЗОТА НА ФЕРРИТЕ КОБАЛЬТА

Денисова К. О., Николичева В. И., Волкова А.В., Румянцев Р.Н., Ильин А.А.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г.Иваново, rmr86@ya.ru

Закись азота является парниковым газом, который наносит существенный вред окружающей среде. Источники поступления N_2O в атмосферу могут быть как естественные, так и антропогенные. Среди антропогенных источников можно выделить крупнотоннажные производства азотной и адипиновой кислот, газы, выделяемые при сжигании горючего. Для уменьшения вклада антропогенных источников в разрушение озонового слоя планеты необходима специальная очистка отходящих газов. Наиболее эффективным методом для обезвреживания N_2O является каталитическое разложение. Из литературы известно, что в реакции разложения закиси азота проявляют активность различные оксиды: кобальта, никеля марганца, а также цеолиты. Перспективными соединениями для данного процесса являются сложные оксиды – ферриты.

Настоящая работа является частью большого цикла работ, посвященных разработке каталитических систем для обезвреживания газовых выбросов, содержащих N_2O . Основной целью авторов работы является создание катализатора, обладающего высокой активностью при низких температурах (250-500°C).

В работе были приготовлены образцы феррита кобальта с использованием в качестве исходного сырья оксалатов железа и кобальта. Образцы готовились с применением метода механохимического синтеза. Для исследования процесса синтеза и свойств полученного феррита кобальта применялся комплекс методов, в частности, рентгенофазовый, рентгеноструктурный, синхронный термический анализ, метод низкотемпературной адсорбции и десорбции азота, а также сканирующая электронная микроскопия. Каталитические свойства изучались на каталитическом комплексе ПКУ-2, с возможностью анализировать газообразные продукты на хроматографе.

Установлено, что каталитическая активность феррита кобальта зависит от температуры проведения процесса, удельной поверхности катализатора и фазового состава. Следует отметить, что полученный феррит обладает высокой каталитической активностью, значительный рост которой наблюдается в области температур 300-475°C. Сравнение каталитических свойств полученного образца с промышленным оксидным Fe-Cr катализатором показывает, что он начинает работать при температуре от 450°C, при этом степень разложения N_2O на нем существенно ниже.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (2016-2018 г) №СП-3477.2016.1. Для выполнения исследования привлекались ресурсы Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

Газеева Д.Р.¹, Васильев В.Ю.², Яруллин А.Р.², Галимов Д.И.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, gazeevadilara@mail.ru

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет имени М. Акмуллы», г. Уфа

Поиск и создание новых высокоэффективных каталитических систем для разложения воды является важным направлением развития современной альтернативной энергетики. Об этом свидетельствуют многочисленные обзоры, посвященные этому процессу и тысячи ежегодно публикуемых научных работ. Совсем недавно [1] нами обнаружена новая необычная хемилюминесценция (ХЛ), возникающая при взаимодействии $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ с водой в среде неполярного растворителя. Эмиттеры этой ХЛ – возбужденный ион Ce^{3+*} , синглетный кислород $^1\text{O}_2$ и его димер $(^1\text{O}_2)_2$ – генерируются исключительно в гетерогенной системе и полностью отсутствуют в гомогенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в воде, также как и в абсолютизированном бензоле. Причина такой чувствительности к наличию дополнительной фазы заключается в том, что редокс-процесс и ХЛ в системе « $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6\text{-H}_2\text{O-C}_6\text{H}_6$ » индуцируются активной поверхностью кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Установлено, что максимальная интенсивность и светосумма ХЛ достигается при мольном соотношении реагентов $\text{Ce}^{4+}/\text{H}_2\text{O} = 1/110$; и при порционных добавках воды в реакционный раствор ХЛ может наблюдаться в течение суток.

На основании концентрационных и кинетических зависимостей ХЛ проведена предварительная оценка каталитической активности системы « $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6\text{-H}_2\text{O-C}_6\text{H}_6$ ». Частота оборотов этой системы (TOF) составила 0.025 c^{-1} или 90 ч^{-1} , а минимальное число каталитических циклов (TON) – 300. Использование вместо кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ мезопористого SiO_2 , модифицированного солью $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, позволяет значительно увеличить каталитическую активность системы в процессе расщепления воды. Так, применение $\text{Ce}^{4+}/\text{mesoSiO}_2$ при тех же условиях и загрузках реагентов привело к значительному (на 2 порядка) усилению интенсивности ХЛ и увеличению TOF каталитической системы с 0.025 c^{-1} до 1.1 c^{-1} .

Таким образом, хемилюминесцентный метод анализа оказался информативным не только для изучения механизмов процесса разложения воды в результате протекания свободно-радикальных реакций, индуцируемых ионами церия, но и для качественной и количественной оценки каталитической активности $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

[1] Bulgakov, R.G.; Gazeeva, D.R.; Galimov, D.I. *J. of Lumin.* **2017**, *183*, 159.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ НА ИНИЦИИРОВАННОЕ ОКСИЛЕНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Гайнуллина А.Э., Гарифуллина Г.Г.

Башкирский государственный университет, Уфа, garifa@inbox.ru

Ароматические амины являются типичными ловушками пероксидных радикалов. Производные ароматических аминов реагируют с пероксидными радикалами путем передачи водорода, обрывая цепной процесс окисления. Производные мочевины и индолина нашли широкое применение в качестве удобрений, пестицидов, в производстве пластиковых материалов, в фармации и органическом синтезе. Большое практическое значение имеет антиокислительные свойства новых соединений, что и исследовано в нашей работе.

Мы провели количественное изучение антиокислительных свойств 8-ми ароматических аминов на инициированное окисление этилбензола. Окисление этилбензола проводили при температуре 75°C в присутствии классического инициатора окисления - азодиизобутиронитрила (АИБН). За кинетикой реакции следили по поглощению кислорода на дифференциальной манометрической установке. В отсутствие ингибирующих добавок кинетическая кривая поглощения кислорода этилбензола имеет линейный вид. Интенсивное перемешивание жидкости обеспечивало протекание реакции в кинетическом режиме.

Добавки в систему вторичных аминов приводят к появлению периода индукции на кинетических кривых поглощения кислорода в 3 моделях исследуемых веществ и снижения начальной скорости окисления модельного субстрата в результате обрыва цепи по реакции (7) $[RO_2^{\bullet} + InH \rightarrow In^{\bullet} + ROOH]$.

Была определена зависимость между величиной поглощения кислорода и концентрацией ароматического амина, что позволило вычислить эффективную константу ингибирования. Установлена зависимость между величиной поглощения кислорода и концентрацией добавленного амина. Кривые поглощения кислорода спрямляются в координатах формулы $\frac{v_{O_2}^0}{v_{O_2}} - \frac{v_{O_2}}{v_{O_2}^0} = f([InH])$. Дополнительно установлена зависимость между величиной периода индукции и концентрацией добавленного ингибитора.

Вещество	2	3	4	5	9	10
$f \cdot k_7$, л/моль·с	$3.83 \cdot 10^{-3}$	$5.56 \cdot 10^{-3}$	$2.46 \cdot 10^{-3}$	$9.12 \cdot 10^{-3}$	$2.80 \cdot 10^{-3}$	$7.98 \cdot 10^{-3}$
k_7 , л/моль·с					$1,29 \cdot 10^3$	$9,28 \cdot 10^3$

ПОЛУЧЕНИЕ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА МЕТОДОМ ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Гончарова А.А., Рудь Д.В., Степачёва А.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», Кафедра биотехнологии и химии, Тверь, .a.stepacheva@mail.ru

Биодизельное топливо – это экологически чистый вид топлива, которое получают путем химических превращений растительных масел или животных жиров. Превращение осуществляется методом гидродеоксигенирования, который основан на удалении кислорода карбоксильной группы с применением различных катализаторов. Значительным недостатком данного метода является удаление катализатора после реакции, что имеет важное значение для получения чистого продукта. Потребность в биодизельном топливе растет, так как оно является дешевым, экологичным и универсальным.

Процесс гидродеоксигенирования проводился в стальном шестиячеечном реакторе высокого давления Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США) с объемом ячейки 50 мл. Эксперимент проводился при следующих условиях: температура 300 °С, парциальное давление водорода 0.6 МПа, общее давление 1.0 МПа, масса катализатора 0.1 г, концентрация стеариновой кислоты 0.2 моль/л, растворитель – додекан, объемом 30 мл. В качестве катализатора использовалась платина (3%Pt/MN-270), нанесенная на сверхсшитый полистирол методом пропитки по влагеомкости. Время проведения эксперимента составляло 3 часа. Отбор проб жидкой фазы проводился каждые 60 минут. Анализ проб жидкой фазы осуществлялся методом газовой хромато-масс-спектрометрии с помощью хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

В результате анализа проб были получены следующие результаты: через час после начала процесса содержание кислоты резко упало (2.2%), выход гептадекана составлял 44.71%, также имелось небольшое содержание стеаринового спирта и альдегида. Еще через час наблюдался рост гептадекана до 54.66%. Спустя час произошел спад содержания гептадекана (51.34%) в связи с резким увеличением пентадекана (24.99%). На основании проведенного опыта можно сделать вывод, что наиболее значительный выход целевого продукта достигается чрез 2 часа после начала реакции. Конверсия стеариновой кислоты составила 98.35%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 16-08-00041).

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТРУЙНОГО ПРИНТЕРА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ВИТАМИНОВ НА ПОДЛОЖКИ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Гордеев В.В. , Кондаков С.Э.*

Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, г.Москва,
*vv@kinet.chem.msu.ru

Для разработки устройства позволяющего создавать индивидуальные дозировки биологически активных веществ были проведены испытания струйного принтера на предмет пригодности для индивидуальной дозировки различных витаминов с использованием впитывающей подложки. Целью экспериментов была проверка воспроизводимости и точности нанесения веществ.

Для экспериментов использовалась модель струйного принтера Canon Pixma IP 7240. В качестве подложек для нанесения витаминов были выбраны 0,3мм фильтровальная бумага и 0,35мм пищевая (рисовая) бумага. Для маркировки растворов использовались кулинарные пищевые красители. Эксперименты по определению количеств нанесенных веществ проводили на хроматографической системе *Agilent 1200* (HPLC), оснащенной бинарным градиентным насосом, онлайн дегазатором подвижной фазы, автоматическим устройством ввода пробы, термостатом колонок, диодно-матричным детектором (*Agilent Technologies*, США) в аналитическом центре химического факультета МГУ по методике, описанной ранее [1]. Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения *Chemstation* (*Agilent Technologies*, США).

Использовались следующие модельные водные растворы фармацевтических субстанций класса витаминов в разных концентрациях:

- Аскорбиновая кислота (неустойчивый, легко разлагающийся при повышении температуры витамин).
- Никотинамид (абсолютно устойчив в водных растворах и при повышении температуры).
- Рибофлавин (достаточно стабильный в подкисленных фосфорной кислотой растворах витамин, слабо окисляющийся при освещении).

Из технической литературы по использованию струйных принтеров известно, что в процессе печати головка может сильно разогреваться. В случае если разогрев головки будет достигать температуры разрушения аскорбиновой кислоты (60С), то на поверхности носителя она найдена не будет, однако никотинамид и рибофлавин должны быть найдены без изменений.

Печать велась на карточках размером 89x127мм с использованием программ CorelDraw. Растворы витаминов, подкрашенные пищевыми красителями, заряжались в пустые одноразовые картриджи и вставлялись в печатную головку принтера с соответствующим цветом. Цветовая схема СМУК позволяла печатать одновременно

четырьмя разными веществами путем задания в программе самого вещества через выбор соответствующего цвета, а дозировки – через выбор насыщенности этого цвета, что уменьшало количество капель на единицу площади.

В первой же серии экспериментов было выявлено важное ограничение выбранной технологии – при печати происходит нагревание вещества пьезоэлектрической головкой принтера, что было выявлено по разрушению витамина С при его нанесении на подложку.

При нанесении на подложку остальных витаминов выяснилось, что на качество и воспроизводимость печати влияет концентрация используемого витамина и количество раз которое картридж был запроваден наносимым раствором. Все это связано по нашему предположению с засорением капилляров головки принтера и в большей степени влиянием волоконного фильтра, вставленного в картридж. Без фильтра испытания проводить невозможно, так как он предназначен для удержания в картридже растворов за счет капиллярного эффекта и при его удалении вещества свободно вытекали. Так, при нанесении никотинамида в низкой концентрации с насыщенностью по площади печати 50% и 25%, на образцах не было обнаружено следов вещества, хотя теоретическая его дозировка с запасом входила в зону чувствительности используемой методики. Подобный эффект «пропадания» вещества на образце также наблюдался для других термоустойчивых витаминов.

Обобщенно результаты нанесения всех витаминов на фильтровальную бумагу во всех концентрациях дали ошибку дозировки в размере 19,2% при среднеквадратичном отклонении 0,41. Использование пищевой бумаги дало ошибку уже 34,9% при среднеквадратичном отклонении 0,18, что говорит о меньшей стабильности перехода нанесенного вещества в раствор по сравнению с фильтровальной бумагой.

Таким образом, нами впервые экспериментально показана возможность применения химических зондов для изучения процесса количественного нанесения веществ с помощью стандартного струйного принтера.

Другой принципиальный вывод состоит в том, что для применения данной технологии в реальной фармацевтической практике необходимо создание специализированных устройств использующих струйную печать, но контролирующих температуру нанесения из сопла и возможную сорбцию наносимых веществ внутри механизмов.

- [1] Бендрышев А.А., Пашкова Е.Б., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Вестн.Моск.Ун-та, сер.2 (химия), 2010, т.51, №4, с.315

Au-Pd КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В БУТАНОЛ-1

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

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

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

С помощью пропитки получены биметаллические композиты Au-Pd/Al₂O₃ и Au-Pd/SiO₂, содержащие 0.2-0.3 вес.% Au и 0.05-0.8 вес.% Pd. Активность композитов измерена в превращении этанола в бутанол-1 в стандартных условиях (275 °С, 5 ч, 25 мл C₂H₅OH, 5 г катализатора). Основные результаты приведены в Табл. 1.

Из Табл.1 видно, что активность Au-Pd/Al₂O₃ катализаторов превышает активность Au-Pd/SiO₂ аналога на порядок, что указывает на необходимость кислых центров Льюиса в катализе конверсии этанола в бутанол-1. Активность Au-Pd/Al₂O₃ образцов экстремально зависит от отношения Au:Pd. Так, при содержании золота (0.2 вес.%), максимальный выход бутанола-1 наблюдается для образца с Au:Pd = 2:1. Увеличение содержания золота с 0.2 до 0.3 вес.% при сохранении отношения Au:Pd=2:1 приводит к уменьшению активности катализатора. Более детально природа различной активности Au-Pd образцов будет изучена нами в дальнейших работах с применением современных методов анализа поверхности катализаторов, включая ПЭМ, ЭДА, РФЭС, ТПД и ИК-спектроскопии.

Таблица 1. Структура и активность биметаллических катализаторов. □ – конверсия этанола, S – селективность по бутанолу-1, X – выход бутанола-1.

Катализатор	Au, %	Pd, %	Au:Pd	□, %	S, %	X, %
Au-Pd/Al ₂ O ₃	0.2	0.4	1:4	41	24	9.8
Au-Pd/Al ₂ O ₃	0.2	0.1	2:1	42	31	13
Au-Pd/Al ₂ O ₃	0.2	0.05	4:1	44	17	7.6
Au-Pd/Al ₂ O ₃	0.3	0.16	2:1	30	30	9.1
Au-Pd/SiO ₂	0.3	0.16	2:1	34	2	0.7

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

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОГО НИГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ДИБУНОЛА И КАЛИКСАРЕНОВ

Дарюхина Н.Ю., Сторожок Н.М., Дарюхина Е.Н.

ФГБОУ ВО Тюменский ГМУ Минздрава РФ, daryuhina@list.ru

В качестве объектов исследования в роли ингибиторов процессов окисления использовали п.трет-бутилкаликс[4]арена (каликсарен С) и п.трет-бутил тиокаликс[4]арена (каликсаренS). Данные соединения представляют собой тетрафенолы, связанные между собой мостиковыми (метиленовыми, сульфидными) группами. Присутствие в нижнем ободе структур каликсаренов четырёх фенольных групп позволяет рассматривать их в качестве потенциальных ингибиторов процессов свободнорадикального окисления. Изучаемые соединения синтезированы в Казанском (Приволжском) Федеральном университете, в Химическом Институте им. А.М. Бутлерова.

Для изучения особенностей ингибирующего действия каликсаренов и их смесей с дибунолом использовали известную модель инициированного окисления метилолеата (МО) в среде хлорбензола в манометрических установках. Процесс инициировали за счёт термического разложения азобисизобутиронитрила (АИБН) с концентрацией $C=3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Установлено, что при одинаковых условиях окисления зависимость ингибирующего действия от концентрации указанных веществ описываются кривыми с экстремумом. Установлены области концентраций, обеспечивающие максимально высокое антиоксидантное действие, составляющие для каликсарена S и каликсарена С $(1,0-5,0) \times 10^{-4}$ М, $(0,25-75) \times 10^{-4}$ М с экстремумами концентраций $(2,5 \times 10^{-4})$ М и $(3,1 \times 10^{-3})$ М, соответственно. Изучение АО свойств каликсаренов в сравнении с рядом известных ингибиторов окисления показало, что, несмотря на присутствие в структуре 4 фенольных групп, они уступают большинству фенольных АО.

В работе впервые изучены кинетически эффекты совместного ингибирующего действия дибунола с каликсареном S и каликсареном С. Было показано, что при разных молярных соотношениях в действии компонентов возможно проявление аддитивности, эффектов синергизма или антагонизма. При одном и том же количестве дибунола зависимость изменения эффективности от концентрации каликсарена S и каликсарена С описывается U-образной кривой.

Показано, что при разных соотношениях концентраций в действии бинарных композиций дибунола с каликсареном S возможно проявление антагонизма, с каликсареном С - эффектов антагонизма или синергизма. Установлено, что на фоне увеличения в системе количества дибунола и каликсарена С происходит существенное снижение скорости окисления субстрата и увеличение эффективности смеси. Для синергического проявления бинарной смеси дибунол - каликсарен С с концентрацией дибунола $(5,0 \times 10^{-6})$ М и $(5,0 \times 10^{-5})$ М количество каликсарена С должно превышать в 100 и 3 раза соответственно.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, КАПСУЛИРОВАННЫХ В ПОЛИ-(ПАРА- КСИЛИЛЕНЕ) И ПОКРЫТЫХ СЛОЕМ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

Дементьев А.Ю., Шабатина Т.И., Морозов Ю.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

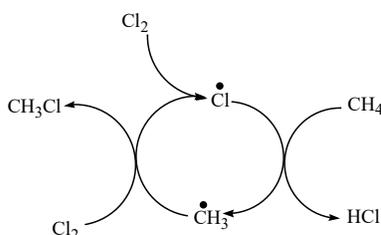
В работе методом низкотемпературной соконденсации паров серебра и пара-ксилиленового мономера получены пленки поли-пара-ксилилена, содержащие наночастицы серебра, при разных температурах испарения металла. Последующим вакуумным пиролизом получаемых серебрясодержащих полимерных пленок осуществлено формирование гибридных наночастиц «серебро-углерод». Полученные системы изучены методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной дифракции, низкотемпературной адсорбции – термодесорбции, а также получены спектр комбинационного рассеяния и оптический спектр УФ-излучения. На основе электронных микрофотографий был рассчитан средний размер наночастиц, который для системы поли-пара-ксилилен/Ag составил (3.8 ± 0.3) нм при температуре испарения серебра 1050°C и (4.6 ± 0.5) нм при 1100°C соответственно, а для гибридных наночастиц Ag/C - (6.8 ± 1.0) нм. Адсорбционные свойства гибридных наночастиц изучены методом низкотемпературной адсорбции – термодесорбции инертного газа аргона, рассчитанная площадь поверхности образцов составила $68 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний размер частиц составил $(8,4 \pm 2,5)$ нм. Методом ДКК в неизотермических условиях изучена модельная реакция взаимодействия гибридных наночастиц «серебро-углерод» с тетрахлоридом углерода в жидкой фазе, рассмотрена диффузионно-кинетическая модель процесса и оценены диффузионные и кинетические параметры взаимодействия. Определены величины $\Delta_r H^0$, E_r , K_r .

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РЕАКЦИОНННУЮ СПОСОБНОСТЬ АТОМОВ ХЛОРА В РЕАКЦИЯХ С ГАЛОИДАЛКАНАМИ

Денисов Е. Т., Денисова Т. Г.

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. акад. Семенова 1, Черноголовка, 142432, Россия, denisova@icp.ac.ru

Реакции атомов хлора с углеводородами занимают важное место в современной нефтехимической технологии. С участием этих реакций получают хлорпроизводные метана, этана и других углеводородов. Хлорирование углеводородов протекает по цепному механизму; схема для хлорирования метана представлена ниже.



Методом пересекающихся парабол проанализированы экспериментальные кинетические данные по реакциям атомов хлора с галоидсодержащими производными метана и этана (37 реакций). Идентифицированы пять факторов, влияющих на энергию активации этих реакций: 1) энтальпия реакции ΔE_{H} , 2) триплетное отталкивание ΔE_{T} , 3) электроотрицательность атомов реакционного центра ΔE_{EA} , 4) диполь-дипольное взаимодействие реакционного центра с полярными группами ΔE_{μ} , 5) взаимодействие электронов реакционного центра с соседними π - или p -электронами $\Delta E_{\pi(p)}$. В работе представлены реакции как экзотермические, так и эндотермические; их энтальпия варьирует от -39 до 15 кДж/моль, диапазон изменения классического потенциального барьера термонеutralной реакции E_{c0} изменяется от 30 до 52 кДж/моль, вклад энтальпии ΔE_{H} в энергию активации от -17 до 7 кДж/моль. Триплетное отталкивание ΔE_{T} в диапазоне от 30 до 43 кДж/моль и вносит важный вклад в E_{c0} . Вклад электроотрицательности атомов реакционного центра ΔE_{EA} в энергию активации не столь значителен, как вклад триплетного отталкивания, ΔE_{EA} варьирует от -14 до -1 кДж/моль. Показано, что вклад полярного взаимодействия ΔE_{μ} в энергию активации зависит от дипольного момента полярной группы, диполь-дипольного и мультидипольного взаимодействия реакционного центра с полярными группами, а также от влияния π -электронов по соседству с реакционным центром. Вычислены инкременты, характеризующие вклад каждого фактора в энергию активации реакции. Значения $\Delta E_{\mu} > 0$, изменяются в диапазоне от 1 до 24 кДж/моль, т.е. полярное взаимодействие увеличивает энергию активации реакции и подчиняется следующему эмпирическому уравнению: $\ln(\Delta E_{\mu}/\Sigma\mu) = -0.74 + 0.87(\Delta E_{\mu}/\Sigma\mu) - 0.084(\Delta E_{\mu}/\Sigma\mu)^2$.

- [1] Денисов Е.Т. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 953.
- [2] Denisov E.T., Sarkisov O.M., Likhtenshtein G.I. Chemical Kinetics. Fundamentals and New Developments. Amsterdam: Elsevier, 2003. 547 p.
- [3] Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 227.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО БЕЗВОДНОГО ФОРМИАТА МЕДИ ВОДОРОДОМ

Епишев В.В., Верная О.И., Шабатин В.П., Шабатина Т.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет

Специфические физические и химические свойства наночастиц меди обуславливают их широкое применение в катализе, оптических, сенсорных, электронных устройствах. Кроме того, наночастицы меди обладают антибактериальными свойствами и являются альтернативой более дорогостоящим наночастицам серебра в медицине.

Методом криохимического синтеза, распылением водного раствора формиата меди в жидкий азот и последующей лиофильной сушкой замороженного раствора, получен высокодисперсный порошок безводного формиата меди. Его термическое разложение в атмосфере аргона или водорода при 200°C приводит к формированию порошка наночастиц меди, который, согласно данным РФА, ПЭМ и низкотемпературной адсорбции аргона содержит только наночастицы меди размером 50-200 нм. Восстановление полученного формиата меди водородом при 170°C также приводит к формированию наночастиц меди. Причем размер полученных частиц ниже, чем в случае термического разложения безводного формиата меди и составляет 20-80 нм.

Работа выполнена при поддержке РФФ - 16-13-10365

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РФА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И СТЕПЕНИ ДЕГРАДАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ

Ихалайнен Е.С.¹, Белоусов Ю.А.²

¹Военно-медицинская академия имени С.М.Кирова, Санкт-Петербург, Россия.

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия, eihalain@gmail.com

В настоящее время методы порошкового рентгенофазового анализа в медицине применяются в основном при определении химического и фазового состава остеопластических материалов в челюстно-лицевой хирургии и протезировании.

Ряд исследований демонстрирует использование порошкового РФА для определения химических характеристик костей в археологии. В тоже время, состав костей отражают как с помощью индекса кристалличности (ИК) по Сегалу, иллюстрируя таким образом соотношение кристаллических и аморфных участков в ее структуре, так и титриметрическими методами с использованием озолатов костей. Таким образом иллюстрируют соотношение Са/Р и Са/С.

При использовании порошковой дифракции для изучения и описания ископаемых окаменелых останков выявлена однозначная корреляция между полученными дифракционными картинками и количеством гидроксиапатита(ГА). ИК кости определяется формой и интенсивностью пиков дифракционной картины, а именно как соотношение интенсивности пиков (300)/(202) гексагонального апатита, с наиболее характерным для него пиком (211) в дапазоне 31-35° 2θ области при использовании Cu Kα излучения.

В протезировании методами рентгенофазового анализа исследуют биологическую совместимость и влияние на скорость остеосинтеза цинк-допированных и магний-допированных ГА, ряд исследований проводился *in vivo*. Частично изучено влияние микроэлементного состава как на результаты остеосинтеза, так и на процессы остеодеградации. При имплантации ГА в костные дефекты, данная твердая фаза выполняет роль опорной матрицы для образования костных структур. В литературе показано влияние допирования ГА на скорость репаративных процессов при остеосинтезе.

Выявление зависимости между твердым фазовым составом костных тканей и степенью их деградации, позволит выявить влияние микрофаз на морфофункциональные особенности костной ткани.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГОМОВЕРАТРИЛАМИНА С ТРИПТОФАНОМ

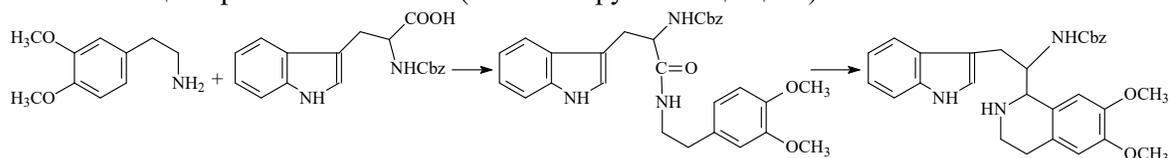
*Ишанкулов А., Саидов А.Ш., Тухтаев Д.Б., Халмурадов Т.,
Мухамадиев Н.К.*

Самаркандский государственный университет, факультет биологии и химии,
Самарканд, Узбекистан, E-mail: ishankulov-alisher@mail.ru

Синтез производных тетрагидроизохинолинов актуален с точки зрения получения соединений с различными фармакофорными группами. При этом обоснование хода реакции квантово-химическими методами имеет особое значение для оценки протекания и осуществления запланированного органического синтеза, что и является актуальной.

Цель работы – квантово-химическое обоснование хода реакции гомовератриламина с триптофаном.

Реакция протекает по схеме (аминная группа защищена):



По данным программ PASS, конечный продукт (бензил 1-(6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-ил)-2-(1H-индол-3-ил)этилкарбамат проявляет: стимулирующую ($P_a > 0,868$), антидескинетическую ($P_a > 0,815$), фибринолитическую ($P_a > 0,767$) и другие активности, которые представляют практический интерес с точки зрения запланированного синтеза фармакологических препаратов и диктует проведения синтеза. В связи с этим нами проведено квантово-химическое исследование изучаемой реакции с помощью программного комплекса Gaussian-09 с использованием базисного набора VZLYP/6-31G(d,r).

На основе полученных данных составлена поверхность потенциальной энергии для реакции и определены энергии активации реакции конденсации ($E_a = 37,2$ ккал/моль) и циклизации ($E_a = 36,9$ ккал/моль), а по плотности электронов вокруг атомов в молекуле - реакционные центры.

Образование (бензил 1-(6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-ил)-2-(1H-индол-3-ил)этилкарбамата подтверждено проведением реакции конденсации при $0-5^\circ\text{C}$ и циклизации при 80°C . Соответствие расчетного и измеренного ИК-спектров составляет 96,8 %.

СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ Ag/БЫЧИЙ СЫВОРОТОЧНЫЙ АЛЬБУМИН, Ag/АЛЬГИНАТ Са

Карлова Д.О., Верная О.И., Шабатин В.П., Шабатина Т.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет

В последние годы наблюдается тенденция в использовании натуральных ингредиентов в продуктах питания, лекарствах и косметике. Биополимерные материалы на основе альгината кальция и бычьего сывороточного альбумина имеют большой потенциал, как носители для лекарственных веществ, так как они могут обеспечивать пролонгированный лечебный эффект при более низких дозах за счет постепенного высвобождения лекарственных препаратов.

В рамках настоящей работы проведен синтез гибридных систем на основе антибактериального препарата диоксидина и наночастиц серебра, а также их включение в альгинатные криоструктураты. Методами УФ- и ИК- спектроскопии, ПЭМ и СЭМ установлено, что полученные системы представляют собой органические частицы размером 50-200 нм, в которые включены наночастицы серебра размером 5-30 нм; широкопористые губчатые носители, на поверхности которых нанесены диоксидин и наночастицы серебра. Данные системы проявили более высокую антибактериальную активность по отношению к клеткам *E. coli* 52, *S. aureus* 144, *M. cyanus* 98 по сравнению с криоструктуратами на которые были нанесены только диоксидин и только наночастицы серебра.

Работа выполнена при поддержке РФФ - 16-13-10365

АНАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЕСТЕСТВЕННЫХ СВЯЗЫВАЮЩИХ ОРБИТАЛЕЙ КОНФОРМАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОКСИПИПЕРИДИНА

Корнейчук А.Я.

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

Исследованы строение и внутримолекулярная динамика 2-, 3-, 4-пиперидинметанолов и 4-гидрокси-1-пиперидинэтанола. Для всех соединений впервые детально изучены спектры ИК-поглощения в широком интервале температур для газообразных и твердых состояний и растворов в ряде растворителей и спектры КР, а также выполнены квантовохимические расчеты, в том числе с учетом корреляции электронов в рамках теории возмущений второго порядка и с использованием приближений теории функционала плотности, детально рассмотрены конформационные пространства для структур типа «кресло», построены трехмерные поверхности потенциальной энергии (с учетом дополнительных к инверсии цикла степеней свободы внутреннего вращения. При интерпретации спектров использованы расширенные модели, учитывающие сложный конформационный состав соединений, возможность образования олигомеров различного строения, а также ассоциатов с кластерами воды.

Производные пиперидина характеризуются сложным конформационным поведением из-за возможности переходов типа ванна-кресло для шестичленного цикла и различного (аксиального или экваториального) положения заместителей, в которых в свою очередь также возможна поворотная изомерия. Показано, что основным стабилизирующим фактором для наиболее устойчивых конформаций является образование внутримолекулярных водородных связей. Сделаны выводы об относительной устойчивости конформеров в различных агрегатных состояниях и в растворителях различной полярности, идентифицированы характеристические частоты колебаний для наиболее устойчивых конформеров в спектрах ИК-поглощения. С помощью метода естественных связывающих орбиталей (NBO analysis) изучено влияние стерических взаимодействий на стабилизацию конформаций молекул в различном окружении.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 18-03-00412а.

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В РАДИКАЛАХ 1,1-ДИФТОРАЛКАНОВ

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

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

Точный определение термодинамических свойств органических соединений фтора требует учета вклада внутреннего вращения. Равновесное строение радикалов $F_2C^-(CH_2)_n-CH_3$, где $1 \leq n \leq 4$, и структур, полученных при повороте фрагментов вокруг всех С—С связей с шагом 10° , было найдено с помощью программы GAUSSIAN 03 методом B3LYP/6-311++g(3df,3pd). На основании полученных данных были построены 14 потенциальных кривых внутреннего вращения $V(\varphi)$. Уточнены все экстремумы $V(\varphi)$, соответствующие устойчивым конформациям, а также всем переходным состояниям (TS). Для каждого вращения методом Питцера получены структурные постоянные, аппроксимированные тригонометрическими рядами в структурные функции $F(\varphi)$.

Начальной точкой отсчёта функций $V(\varphi)$ принята *cis*-конформация (*cis*), изученная в работе [1]. Анализ $V(\varphi)$ вращения волчков $F_2C^-(CH_2)_nCH_3$, где $1 \leq n \leq 4$, показал, что помимо исходного (*cis*) конформера возможны две устойчивые *g*-конформации (g^+ и g^-). Энергия g^+ и g^- меньше энергии *cis* на 0,1 кДж/моль в $F_2C^-(CH_2)_4CH_3$ и $F_2C^-(CH_2)_2CH_3$, на 0,2 кДж/моль в $F_2C^-(CH_2)_3CH_3$ и на 0,7 кДж/моль в $F_2C^--CH_2CH_3$. Кривые вращения $V(\varphi)$ вокруг второй от F связи С-С симметричны относительно центрального максимума. Наиболее устойчивы *cis*-конфигурации, тогда как g^+ и g^- имеют энергию, большую, чем у *cis* на 3,5 кДж/моль для $FC^*HCH_2-C_4H_9$ и на 3,6 кДж/моль для $FC^*HCH_2-C_3H_7$ и $FC^*HCH_2-C_2H_5$. Барьеры переходов между найденными конформациями достигают 20,5 кДж/моль, что позволяет говорить о невозможности свободного вращения при нормальных условиях. При этом, потенциальные функции вращений вокруг третьей и последующих связей не отличаются от соответствующих функций для 1-фторалканов [2] и алканов.

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

- [1] Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2015. № 4, с. 5-12.
- [2] Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т 17 № 24. С 36-39.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ СО

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

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г.Иваново, rmr86@ya.ru

Крупнейшими потребителями природного газа являются производства аммиака. Аммиак используют для получения различных минеральных удобрений, хладагентов, медицинских препаратов и т.д. Производство аммиака включает в себя стадию высокотемпературной конверсии СО (ВТК), которая протекает на железохромовых катализаторах. Наиболее распространенный способ получения катализаторов ВТК – осаждение (соосаждения), недостатком которого является сложность и многостадийность производства. Альтернативным методом является механохимический синтез (МХС), так как позволяет исключить недостатки вышеописанного способа.

В работе исследуются свойства оксидного Fe-Cr катализатора в реакции ВТК, который приготовлен с применением метода МХС.

Катализатор получали путем совместной механохимической активации оксидов α -Fe₂O₃ и CrO₃ с добавлением промотирующих добавок и дальнейшей термической обработкой при 275°C. Катализатор имеет следующий состав: Fe₂O₃ – 90.5%, Cr₂O₃ – 7%, промотирующие добавки – 2,5 %. Каталитическая активность (КА) исследовалась на установке проточного типа ПКУ-2 под давлением 3 МПа. Состав реакционной газовой смеси: СО -12%, СО₂ – 9%, Н₂ – 55%, остальное N₂. Результаты исследований КА показали, что наибольшая степень конверсии СО проходит через максимум и достигает значения (92 %) при 400°C. Сравнение каталитических свойств данного образца со свойствами катализатора, приготовленного по промышленной технологии, показывают, что он обладает соизмеримой активностью.

Из результатов работы видно, что катализатор, полученный методом МХС, обладает высокой активностью и большой удельной поверхностью, что является веским аргументом для дальнейшего исследования процессов его получения и свойств, а также последующих полупромышленных испытаний.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ» и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект 3.1371.2017/4.6)

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ДИМЕРОВ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ ТРЕУГОЛЬНОЙ ФОРМЫ

Лобанова Е.М., Боченков В.Е.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Москва, katerinla95@gmail.com

Золотые наночастицы (НЧ) являются объектом интенсивного изучения и практического применения в различных целях, например для создания высокочувствительных систем, транспорта лекарств, диагностики биологических объектов, мониторинга клеток и т.п. В первую очередь, уникальные свойства подобных частиц обусловлены локальным усилением электромагнитного поля при возбуждении поверхностного плазмонного резонанса. При этом частота плазмонного резонанса чувствительна к изменению диэлектрической проницаемости среды вблизи поверхности НЧ, что позволяет использовать данный эффект для создания биосенсоров.

Частотой плазмонного резонанса и степенью локального усиления электрического поля можно управлять с помощью изменения размера и формы НЧ. Наибольшее усиление поля достигается вблизи участков НЧ с наименьшим радиусом кривизны, а также в зазорах между расположенными близко частицами. Поиск наноструктур с формой, позволяющей достигать высоких значений усиления локального поля является одной из актуальных задач наноплазмоники. Одной из таких структур является пара НЧ треугольной формы, расположенных, как показано на рис. 1а.

Нами предложен новый способ получения димеров наночастиц треугольной формы с помощью модификации метода коллоидной литографии. При этом за счет использования в качестве маски наносфер геометрия частиц изменится. Для оценки влияния формы НЧ на их оптические свойства в данной работе решали задачу моделирования свойств (спектра и величины усиления локального поля (рис. 1б)) методом конечных разностей во временной области (Finite Difference Time Domain method, FDTD) с помощью программы Lumerical FDTD Solutions.

Анализ полученных результатов показал, что величина локального усиления электрического поля при возбуждении плазмонного резонанса достигает значения $E_{max} = 58.48$ В/м, что демонстрирует перспективность данной системы и предложенного метода получения для дальнейшего применения, в том числе для сенсорных приложений.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНОЙ НАНОСИСТЕМЫ «СЕРЕБРО-ТИХОХОЛЕСТЕРИН»

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

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, anistratova_es@mail.ru

В работе получена новая гибридная металл-мезогенная наносистема на основе жидкокристаллического лиганда тиохолестерина и стабилизированных наночастиц серебра. Установлен механизм стабилизации наночастиц методом ИК-спектроскопии и проведены квантово-механические расчеты гибридных агрегатов. Определены форма наночастиц и их средний размер методом просвечивающей электронной микроскопии. Рассмотрены основные особенности оптических свойств методами УФ-спектроскопии и спектроскопией кругового дихроизма. Установлено образование пространственно упорядоченных агрегатов в концентрированных растворах, обладающих оптической активностью. Методами дифференциального термического анализа и поляризационной оптической микроскопии охарактеризовано фазовое поведение гибридной наносистемы. Обнаружено расширение температурного интервала существования жидкокристаллической мезофазы по сравнению с индивидуальным лигандом. Оценена возможность использования гибридной наносистемы в качестве матрицы для хиральной хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-03-00730

МЕЗОПОРИСТЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ: СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ ХЕКА

Макеева Д.А.¹, Куликов Л.А.¹, Максимов А.Л.^{1,2}, Караханов Э.А.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

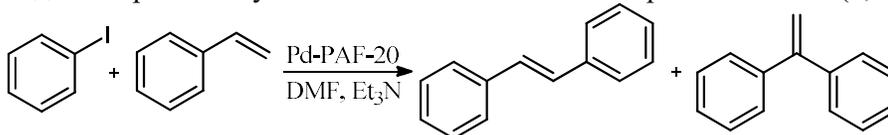
²Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Москва, d-makeeva95@yandex.ru

В последние два десятилетия катализаторы, основанные на наночастицах переходных металлов, являются наиболее перспективными для многих процессов нефтехимии и органического синтеза благодаря их выдающимся свойствам: большой удельной поверхности, возможности регенерации и повторного использования.

Основная проблема в использовании наночастиц заключается в их склонности к агрегации, что приводит к росту размера частиц, уменьшению площади их поверхности и снижению каталитической активности. Основными путями решения этой проблемы являются: стабилизация частиц в ионных жидкостях или с помощью органических лигандов либо иммобилизация в порах гетерогенных материалов-носителей или органических полимеров, например, пористых ароматических каркасах (ПАК).

ПАК – это органические аналоги молекулярных сит. Их преимущества: термическая и химическая стабильность, большая площадь поверхности, жесткая регулярная структура, простота функционализации. Кроме того, структура ПАК может влиять на размеры и форму образующихся в их порах наночастиц, селективность процесса и каталитическое поведение активных центров.

В данной работе изучалась активность катализатора Pd-ПАК-20 (4,7 масс% Pd).



Катализатор был исследован при пяти разных температурах (90, 100, 110, 120 и 130 °С). Результаты измерений для транс-стильбена представлены в таблице.

Т, °С	Начальная скорость*, М/мин	Время достижения 65% конверсии, мин	Максимальная конверсия, % (Время, мин)
90	0,01	480	65 (480)
100	0,02	300	65 (300)
110	0,05	60	82 (420)
120	0,08	45	74 (90)
130	0,1	15	82 (90)

*Прим.: по первым 15 минутам реакции.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ И ЦИКЛИЗАЦИИ ГОМОВЕРАТИЛАМИНА С ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

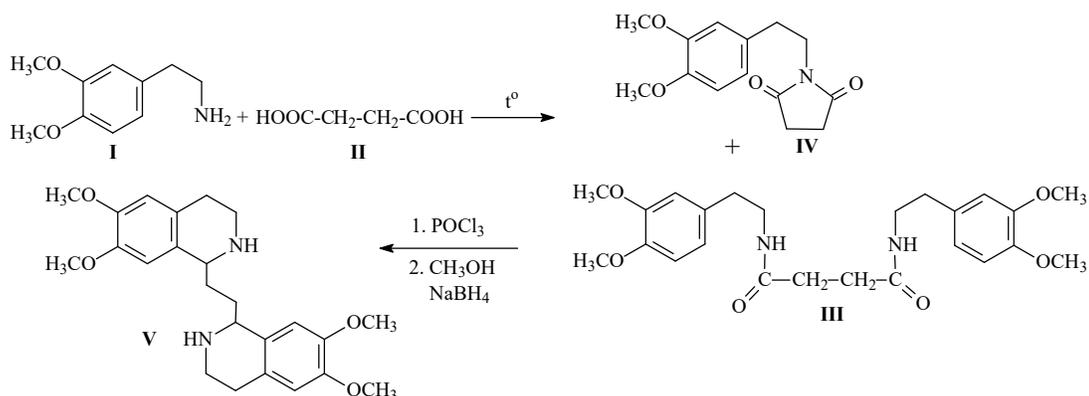
Махмудов М.Б., Саидов А.Ш., Муртазаева З., Мухамадиев Н.К.

Самаркандский государственный университет, Узбекистан,
m_nurali55@mail.ru

Изохинолины и их производные входят в состав многих лекарственных препаратов из-за обладания высокой фармакологической активности. В связи с этим синтез производных тетрагидроизохинолинов представляет научно-практический интерес. Успех синтеза таких соединений связан с квантово-химической оценкой хода реакций, что является актуальной с точки зрения планирования и проведения органического синтеза.

Цель - квантово-химическое изучение реакции конденсации и циклизации гомовератиламина с янтарной кислотой.

Реакция протекает по схеме:



Квантово-химические расчеты проводили с помощью программ Gaussian-09 с использованием базисного набора 6-31G*. По результатам расчетов оценены реакционные центры молекул, распределение плотности электронов вокруг атомов составляющих молекулу, и направление реакции расчетом поверхности потенциальной энергии процесса (на примере образования связей C-N в реакции конденсации и C-C в реакции циклизации), а также энергии активации реакции конденсации и циклизации расчетные значения которых соответственно равны 35,6 и 32,4 кДж/моль. Полученные результаты согласуются с экспериментальными результатами с относительной ошибкой до 5%. Соответствия расчетных и экспериментальных ИК-спектров составляет 97%.

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

Мирошниченко А.А., Пилецкая А.А.

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

Сорбционное извлечение металлов платиновой группы является достаточно сложной задачей из-за существования множества комплексных форм и их кинетической инертности. Так, например, в хлоридных растворах родий и рутений находятся в виде доминирующих ацидокомплексов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$. Следует отметить, что механизм сорбции хлоридных комплексов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ мало изучен; поэтому исследование кинетических закономерностей сорбции этих металлов является актуальным. Проведение подобных исследований может стать научной основой для понимания механизма сорбции, разработки новых сорбентов и успешного их внедрения в производство переработки технологических растворов.

В литературе имеется ряд работ, посвященных сорбционному извлечению родия (III), рутения (III) азотсодержащими сорбентами. Целью данной работы является изучение кинетических закономерностей сорбции хлорокомплексов родия (III) и рутения (III) на хелатообразующей смоле Purolite S-985, содержащей полиаминные функциональные группы.

На первом этапе работы определили сорбционную емкость смолы Purolite S-985 по отношению к хлорокомплексам родия (III) и рутения (III), которая составила соответственно 54 и 65,9 мг/г. Для изучения кинетических свойств смолы Purolite S-985 использовали метод «ограниченного объема», варьируя время перемешивания от 30 минут до 24 часов при различных температурах (298, 318 и 338 К). Для установления типа кинетики сорбции хлорокомплексов родия (III) и рутения (III) на смоле Purolite S-985 использовали метод Бойда-Адамса. Полученные кинетические зависимости $Vt-t$, $-\ln(1-F)-t$ и расчет энергий активации позволяет сделать предположение, что лимитирующей стадией кинетики сорбции хлорокомплексов родия смолой Purolite S-985 является гелевая диффузия, а сорбция хлорокомплексов рутения на смоле определяется «смешанной» кинетикой. При этом значения коэффициентов диффузии имеют порядок при сорбции хлорокомплексов родия – 10^{-14} см²/с, а рутения 10^{-5} см²/с. Таким образом, исследование кинетических зависимостей позволяет сделать вывод, что скорость сорбции хлорокомплексов родия (III) и рутения (III) на смоле Purolite S-985 лимитируется гелевой и пленочной диффузией соответственно.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МЕХАНОСИНТЕЗА ОЛИГОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ КОМПЛЕКСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА И ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Момзяков А.А.¹, Фадеева К.С.¹, Дебердеев Р.Я.¹

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский технологический
университет», Казань, Россия, alex-m-v@yandex.ru

Основываясь на работах ученых ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, работавших в прошлом веке над физической модификацией полимерных материалов и синтезом органических соединений путем комплексного воздействия деформации сдвига и высокого давления, разработана технология механохимического синтеза термостойких диэлектрических суперконструкционных олигомеров длительного срока эксплуатации на примере полифениленсульфида (ПФС) с молекулярной массой (до 7000 г/моль). Синтез осуществлен на аппарате экструзионного типа, обеспечивающем стадии смешения, диспергирования, диффузии одного компонента через слой образующегося продукта ко второму реагенту, протекающей по модели, описанной Яндером. Процесс осуществляется следующим образом: порошкообразный парадихлорбензол с температурой плавления $T_{пл} = 53^{\circ}\text{C}$ в материальном цилиндре аппарата, играющего в нашем случае роль реактора, взаимодействует с порошкообразным сульфидом натрия ($T_{пл} = 1176^{\circ}\text{C}$). Обязательным условием механосинтеза твердых по агрегатному состоянию веществ является пластичность одного из материалов, т.е. $T_{пл\ 1} < T_{пл\ 2}$.

Исследования кинетики твердофазного синтеза олигомерного ПФС показали, что скорость реакции зависит от скорости диффузии реагентов через слой образующегося на поверхности двух фаз продукта. В случае твердофазного химического взаимодействия наиболее применим термин «степень превращения», так как понятие концентрации не имеет смысла. Роль лимитирующей стадии в твердофазных процессах могут играть следующие стадии: зародышеобразования, кинетическая стадия, либо диффузионная.

НИТРИЛЫ-ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОВ

Мурадова Д.К.¹, Мурадов К.М.², Мухамадиев Н.К.²

¹Джизакский пединститут, ²Самаркандский госуниверситет,
kadir-muradov@rambler.ru

Высшие жирные амины являются основным сырьем для получения катионных ПАВ, которые составляют около 7 % от общего производства ПАВ. К основным производителям жирных аминов относятся такие фирмы, как «AkzoChem» (Нидерланды, США, Великобритания), «Hoechst» (Германия), «KemaNobel» (Швеция), «Cesa SA» (Франция), «Armaк», «Ashland», «Техасемо» (США).

Высшие амины находят применение в качестве ингибиторов кислотной коррозии оборудования в нефтегазодобывающей и нефтегазоперерабатывающей промышленности; флотореагентов и антислеживателей в производстве минеральных удобрений; адгезионных присадок и эмульгаторов, бактерицидов и дезинфицирующих композиций в бытовой химии; флотореагентов цветных, благородных и редких металлов и др.

Повсеместно используемый в промышленности метод получения жирных аминов основан на каталитическом гидрировании высших нитрилов. Гидрирование высших нитрилов можно осуществлять периодически или непрерывно при температуре 80–200°C, давлении 1,0–15,0 МПа, с использованием в качестве катализаторов гидрирования никеля Ренея, никеля на оксиде хрома, кобальта на оксиде алюминия, палладия на угле и др. Варьированием избытка аммиака, температуры или катализатора можно достигать селективного выхода первичного, вторичного или третичного амина.

Синтез высших нитрилов можно осуществлять из различных исходных веществ. В качестве исходных веществ нами выбраны высшие алифатические жирные спирты C₁₄-C₁₅, производства которых внедрено в промышленности во многих странах.

Реакцию цианирования исходных C₁₄-C₁₅ спиртов аммиаком проводили при атмосферном давлении в проточной установке со стационарным слоем катализатора. Качественный и количественный анализ жидких продуктов проводили методом газовой хроматографии. Исследования по изучению каталитической активности веществ в изучаемой реакции проводили в стандартных условиях реакции, характеризующейся следующими параметрами; температура реакции 300°C, объемное соотношение спирт : аммиак 1 : 3, величина объемной скорости 1000 г./мл.кат.час.

В качестве катализаторов в данной серии экспериментов были исследованы оксиды различных d-элементов (медь, цинк, хром, марганец, железо, а также р- элемент алюминий) и их смеси. Кроме того, были испытаны промышленные катализаторы НТК-4 и ТО-В выпускаемые в Чирчикском производственном объединение «Электрохимпром».

Экспериментально было установлено, что наиболее высокую каталитическую активность проявил промышленный катализатор НТК-4 (54% CuO, 23% ZnO, 14% Cr₂O₃ и 19% Al₂O₃), который применяется в промышленности для синтеза метанола. В его присутствии выход высших нитрилов из спиртов и аммиака достигает 79,5%. В продуктах реакции кроме целевого продукта обнаружено наличие соответствующего углеводорода, альдегида и исходного спирта.

МАКРОКИНЕТИКА РЕАКЦИИ ЦИАНИРОВАНИЯ ВЫСШИХ СПИРТОВ

Мурадова Д.К., Анваров Т.У.

Самаркандский госуниверситет, город Самарканд, Узбекистан,
kadir-muradov@rambler.ru

При протекании гетерогенных реакций на твердых катализаторах существенное значение имеют эффекты переноса, связанные с транспортом массы и тепла. Влияние этих факторов становится заметными и даже решающими, когда скорость реакции оказывается сравнимой со скоростью процессов переноса или меньше ее. В связи с этим при изучении кинетических закономерностей необходимо вначале провести эксперименты, имеющие целью устранить или свести до минимума эффекты, связанные с транспортом исходных веществ из ряда газового потока к внешней и внутренней поверхности гранул катализатора. Анализ имеющихся литературных данных дает возможность сделать заключение о том, что до настоящего времени в литературе отсутствуют какие-либо сведения по влиянию линейной скорости и величины гранул катализатора на процесс цианирования ароматических спиртов. В связи с этим представлялось необходимым провести детальное изучение влияния линейной скорости газового потока и размера зерна катализатора на закономерности протекания процессе цианирования ароматических спиртов в присутствии разработанного катализатора.

Исследование проводили на примере цианирования бензилового спирта при общем давлении 0,1 МПа, парциальных давлений спирта 0,014 МПа и аммиака 0,086 МПа в диапазоне температур 230-270°C.

Влияние линейной скорости исходной смеси на кинетику реакции изучали в интервале 1,3-5,2 см/сек при удельной скорости подачи исходного спирта 21,0 и 33,3 моль/кг.кат.час. В интервале линейной скорости от 1,3 до 2,5 см/сек., кинетика изучаемой реакции осложнена транспортом реагирующих веществ к внешней поверхности гранул катализатора. При линейных скоростях газового потока 2,5 см/сек и выше внешне-диффузионное торможение не наблюдается.

Для исследования влияния размера зерна катализатора на процесс цианирования бензилового спирта было проведено опыты с изменением степени дробления частиц катализатора от 0,5-1,0 до 2-3 мм. Полученные результаты показали, что изменение величины размера зерна катализатора в изученном диапазоне не оказывает на степень превращения бензилового спирта в бензонитрил. В изученном диапазоне размера катализатора отсутствует внутридиффузионная область.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА В МЕТАНОЛ

Мухамадиев А.Н., Файзуллаев Н.И.

Самаркандский государственный университет, Узбекистан,
m_abdusaid@bk.ru

Углекислотная конверсия метана в синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) одна из важнейших химических реакций, пригодная для промышленного получения водорода и дающая начало синтезу углеводородов (жидкое топливо) и других технически ценных продуктов (метанол).

Изучение кинетических закономерностей протекания реакций и оптимизация процессов определяются осуществляется на основе точного содержания компонентов в реакционной смеси. В связи с этим в настоящей работе приводятся результаты газохроматографического превращения метана в метанол.

Состав исходной смеси и продуктов реакции определялся методом газовой хроматографии на хроматографе “Цвет 100, модель 165”, оснащенном детекторами – катарометром и ПИД, подключенными последовательно и автоматическим краном-дозатором с петлей вместимостью 1 мл. Для разделения газовых продуктов смеси использовалась насадочная колонка 2,5 м × 3мм, заполненная полимерным сорбентом Рогарок Q с размером частиц 80-100 мкм, а жидких продуктов – насадочная колонка (1м×3мм), заполненная 15% ным лестосилом на хроматоне N-AW.

В результате идентификации из реакционной смеси обнаружены: CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2 , CH_3OH , C_2H_4 , CH_3OCH_3 и другие компоненты. Содержание которых определяли методом абсолютной калибровки. На основе полученных результатов по содержания компонентов в смеси изучены кинетические закономерности процессов.

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ RuСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Филатова А.Е. Мушинский Л.С. Матвеева В.Г. Сульман Э.М. Долуда В.Ю.

Тверской государственной технической университет, кафедра биотехнологии и химии, Тверь, Россия, afilatowa@mail.ru

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

Для изучения кинетики гидрирования нитробензола проводили следующие эксперименты: варьировали температуру от 160 до 190 °С, с шагом в 10 °С; варьировали массу навески катализатора: 0.05, 0.15, 0.2 г; варьировали концентрацию нитробензола: 0.12, 0.24, 0.32 и 0.48 моль/л; варьировали давление 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4 МПа; пробы для анализа забирали при 3, 5, 10, 20 и 30 минутах.

Реакцию гидрирования нитробензола проводили в шестиячеечном стальном реакторе высокого давления Series 5000 Multiple Reactor System (MRS) объемом 70 см³.

На основе проведенных исследований был выбран маршрут реакции (рисунок 1) и выбрана математическая модель (1).

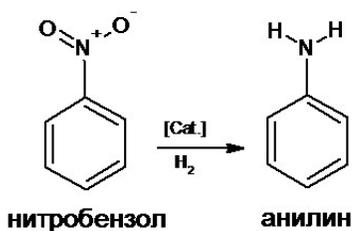


Рис. 1 Схема гидрирования нитробензола

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

Такая математическая модель удовлетворительно описывает кинетику гидрирования нитробензола.

В ходе проведенной работы, была исследована реакция каталитического гидрирования НБ в присутствии рутениевого катализатора на основе СПС 3% Ru/ MN270. Были подобраны оптимальные условия проведения реакции: соотношение моль Ru/моль НБ 0,03/1, растворитель изопропиловый спирт, C_0 0,24 моль/л, C_k $7.42 \cdot 10^{-4}$ мольRu/л, время реакции 30 минут, P_{H_2} 2 МПа, T 180°С, интенсивность перемешивания 1100 об/мин.

Работа была выполнена в рамках проекта RFMEFI58615X0024 финансируемого Минобрнауки РФ.

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ Ag/ДИОКСИДИН/ЖЕЛАТИН И Cu/ДИОКСИДИН/ЖЕЛАТИН. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ

Нуждина А.В., Верная О.И., Шабатина Т.И.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
donna.nuan@gmail.com

Известно, что эффективность действия лекарственных веществ в значительной степени определяется их растворимостью. При уменьшении размера частиц до 20-200 нм не только повышается растворимость вещества, но и улучшается проницаемость биологических барьеров, что обуславливает общее увеличение биодоступности. При этом смешение двух и более компонентов в наноразмерном масштабе может способствовать изменению имеющихся и приобретению новых свойств получаемыми гибридными системами. Таким образом, синтез нанокompозитов с добавлением наночастиц активных металлов является перспективным направлением создания новых высокоэффективных лекарственных средств.

В данной работе были синтезированы гибридные нанокompозиты на основе антибактериального препарата диоксидина и наночастиц серебра и меди. Полученные нанокompозиты были включены в желатиновые криоструктураты и охарактеризованы различными методами. Химический состав нанокompозитов был установлен методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР), УФ-спектроскопии и ИК-спектроскопии. Было подтверждено, что диоксидин присутствует в нанокompозитах и криоструктуратах в химически неизменённом виде. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), гибридные нанокompозиты Ag-диоксидин и Cu-диоксидин состоят из органических частиц (размером 50-350 нм), внутрь которых включены наноразмерные частицы серебра (размером 2-30 нм) или меди (размером 10-40 нм). Эти значения размеров частиц согласуются с данными, полученными методом низкотемпературной адсорбции аргона. Методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что для полученных гибридных наносистем изменяются значения температуры и величины эндотермических эффектов плавления, а также экзотермических эффектов термического разложения.

Антибактериальная активность гибридных нанокompозитов была определена в отношении микробных клеток *E. coli* 52, *S. aureus* 144 и *M. syaneum* 98. Активность гибридных наносистем оказалась выше, чем индивидуальных наночастиц металлов и диоксидина. Эта закономерность сохранилась и после включения нанокompозитов в желатиновые криоструктураты. Таким образом, включённые в желатиновые криоструктураты гибридные нанокompозиты могут быть успешно использованы в качестве систем «адресной» доставки лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 16-13-10365.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЛЯМИ КОБАЛЬТА И ПАЛЛАДИЯ ЦЕОЛИТА ZSM-5

Ольшанова А.С.¹, Кротова И. Н.¹, Удалова О.В.², Шилина М. И.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, ira_krotova@rambler.ru

²Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва

Модификация цеолитов катионами металлов позволяет повысить их активность и селективность. Целью работы было формирование и стабилизация оксокомплексов кобальта с палладием в структуре цеолита для получения более эффективных каталитических систем в окислении монооксида углерода.

Образец Pd/ZSM-5 был синтезирован методом жидкофазного ионного обмена H-ZSM (SiO₂/Al₂O₃=30) и раствора хлорида палладия при 50°C. Образцы Co/ZSM-5 и Co/Pd/ZSM-5 были приготовлены пропиткой по влагоёмкости водным раствором ацетата кобальта. Концентрации кобальта и палладия в катализаторах, определенные методом атомно-абсорбционной спектроскопии, составили 4,5 и 0,1% масс. соответственно.

Каталитическую активность полученных образцов тестировали в реакции окисления монооксида углерода в проточном реакторе при температурах 50-230°C (реакционная смесь: 1%CO, 1%O₂, 98% He). Биметаллический образец Co/Pd/ZSM проявляет наибольшую активность по сравнению с Co/ZSM и Pd/ZSM. Температура 100%-ой конверсии CO составляет 150°C и снижается до 130 °C после восстановительной обработки в атмосфере H₂.

Электронное состояние металлов в полученных моно- и биметаллических образцах определяли с использованием ИК-спектроскопии диффузного отражения, адсорбированного монооксида углерода. Кобальт и палладий в образцах находятся, в основном, в виде ионнообменных катионов. Обнаружено также наличие катионных оксокомплексов кобальта. При введении палладия состояние кобальта в образце Co/Pd/ZSM изменяется, в частности, уменьшается доля оксидоподобных частиц кобальта и происходит образование новых, возможно, биметаллических структур.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ ЗОЛОТА НА N,P,S- СОДЕРЖАЩИХ ИМПРЕГНИРОВАННЫХ СОРБЕНТАХ

*Пардаев О.Т.*¹, *Данияров Б.Т.*², *Эсбергенова Б.З.*³, *Даминова Ш.Ш.*³

¹Термезский Государственный Университет, Термез

²Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент

³ГП «Узбекско-Японский молодежный центр инноваций», Ташкент

daminova_sh@mail.ru

Актуальность данной работы обусловлена разработкой новых эффективных сорбентов для выделения золота в гидрометаллургии и для применения в качестве твердофазных сорбентов в аналитической химии. В данной работе исследованы кинетика сорбции ионов золота (III) из водных растворов полимерными сорбентами, импрегнированными модификаторами - 2-амино-1-метилбензимидазолом (МАВ) и диизопропилдитиофосфорной (ДиПДФК), кислотой. В качестве исходной полимерной матрицы использовали гранулы сополимера стирола с дивинилбензолом - РАD600 (Purolite), обладающие развитой макропористой структурой.

Кинетику сорбции ионов золота (III) исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора. Начальная концентрация ионов золота составляла $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрацию ионов золота (III) до и после сорбции определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) (iCAP, Thermo Scientific). Исследования кинетики сорбции позволили установить значительный вклад химического взаимодействия на стадии сорбции для определенного состава раствора при заданной температуре, а также предложить механизм взаимодействия модификатора с сорбентом. Обработка полученных экспериментальных данных проведена с применением моделей, позволяющих исследовать вклад химической стадии в кинетику сорбции, а также возможность образования прочных координационных соединений золота с МАВ и ДиПДФК.

По полученным экспериментальным данным сорбция ионов золота хорошо описывается моделью кинетики второго порядка, что свидетельствует о сложном механизме сорбции с протеканием различных химических и физических взаимодействий. При этом для импрегнированных сорбентов скорость сорбции значительно выше, чем для неимпрегнированного сорбента, и практически не зависит от природы импрегнирующего модификатора.

КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ЖЕЛЕЗА С ДИОКСИДИНОМ

Пейсикова А. В., Верная О.И., Шабатин В.П., Шабатина Т.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет

Создание и изучение свойств гибридных материалов и гибридных нанокomпозитов – одно из активно развивающихся направлений современной науки. Гибридные нанокomпозиты представляют собой материалы, состоящие из двух и более химических веществ, которые образуют структурные единицы на нанометровом или молекулярном уровне. Обычно одно из этих веществ -неорганическое, а другое органическое. Смешение двух и более компонентов в наноразмерном масштабе может способствовать изменению имеющихся и приобретению новых свойств получаемыми гибридными системами

В ходе настоящей работы было проведен низкотемпературный синтез гибридных систем Fe/диоксидин, представляющих собой согласно ИК – и УФ-спектрам, микрофотографиям ПЭМ, рентгеновским и электронным дифрактограммам органические частицы размером 50-400 нм, включающие наночастицы железа размером 2-50 нм..

В дальнейшем планируется тестирование антибактериальной активности, полученных систем в сравнении с диоксидином и наночастицами железа.

Работа выполнена при поддержке РФФ - 16-13-10365

СИНЕРГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ «ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛИНА И МОЧЕВИНЫ»

Петрова А.В., Гарифуллина Г.Г.

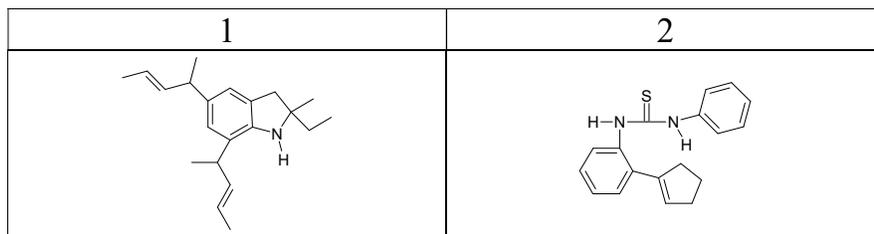
Башкирский государственный университет, Уфа, garifa@inbox.ru

Гетероциклические соединения, имеющие индолиновое кольцо, и производные мочевины используются при синтезе многих биологически активных веществ (гормонов, галлюциногенов) и лекарственных средств (барбитуратов, антидепрессантов и др.). Также они нашли широкое применение в сельском хозяйстве в качестве гербицидов. Практический интерес представляет возможность удлинения срока действия ингибирующих свойств производных индолинов и мочевины за счет их синергетического эффекта при совместном использовании.

Нами исследовано влияние производных индолина и мочевины на примере модельной реакции инициированного окисления 1,4-диоксана. Окисление 1,4-диоксана проводили при температуре 75°C в присутствии классического инициатора азодиизобутиронитрила (АИБН). За кинетикой реакции следили по поглощению кислорода на дифференциальной манометрической установке.

В отсутствие ингибирующих добавок кинетическая кривая поглощения кислорода 1,4-диоксаном имеет линейный вид, параметр окисляемости совпадает с литературными данными. Добавки в систему производных индолина приводят к появлению четкого периода индукции на кинетических кривых поглощения кислорода. Величина периода индукции линейно зависит от концентрации добавленных соединений.

При совместном присутствии производных индолина и мочевины в композиции (1+2) наблюдается увеличение периода индукции. Период торможения ингибирующей композиции экстремально зависит от соотношения компонентов. Наибольший ингибирующий эффект наблюдается для смеси, содержащей по 50% производных индолина и мочевины. Величина периода торможения процесса окисления возрастает в 1,5 раза. По-видимому, в этой системе проявляется синергизм при совместном действии двух ингибиторов окисления.



ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИД – ПОЛИЭТИЛЕН

Подзорова М.В.¹, Тертышная Ю.В.², Попов А.А.^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова»,

г. Москва, mariapdz@mail.ru

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН», г. Москва

В работе исследовались композиции полилактид (ПЛА) – полиэтилен с разным процентным соотношением компонентов. Количество ПЛА в смеси 100, 80, 70, 50, 30, 20 мас.%. ПЛА – термопластичный биополимер, получаемый из возобновляемого сырья. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии проанализирован процесс термодеструкции композиций и получены данные по теплофизическим характеристикам. Также в работе рассматривалась кинетика термодеструкции композиций ПЛА:ПЭНП под влиянием ультрафиолетового излучения ($\lambda=254$ нм) в течении 100 часов. Определено, что при 8°/мин температура максимума пика деструкции составляет около 345 °С, начало деструкции варьируется в пределах 280-290 °С. Следует отметить, что ультрафиолетовое излучение оказывает значительное влияние на T плавления компонентов и термодеструкцию. Так, начало деструкции после УФ становится менее четким и смещается к 270 °С, а T максимума пика – около 334 °С.

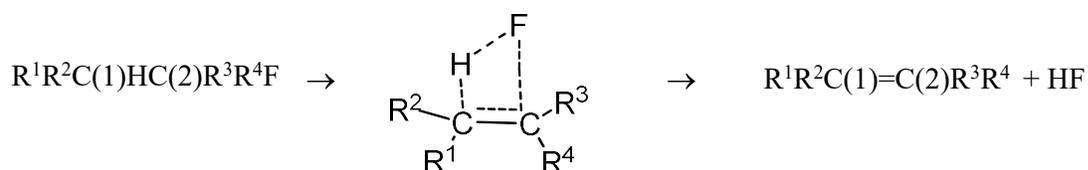
При воздействии 100 часов УФ-излучения с длиной волны 254 нм происходит изменение температуры плавления ПЛА с 165 °С до 135 °С. Степень кристалличности ПЛА также значительно снижается с 45 до 20%.

ПАРАБОЛИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОГЛАСОВАННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА ФТОРАЛКАНОВ

Покидова Т.С.

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

Молекулярный распад фторалканов при высокой температуре (750-2000К) и давлении протекает через четырехчленное переходное состояние (ПС) и представляет теоретический интерес как реакция с синхронной перегруппировкой нескольких связей [1]:



Для анализа таких реакций была предложена модель пересекающихся парабол (МПП). В рамках МПП проанализированы результаты эксперимента по реакциям согласованного молекулярного распада фторалканов RF на олефин и HF, рассчитаны основные кинетические параметры модели, позволяющие вычислять энергии активации (E) и константы скорости (k) таких реакций. На основании энтальпии реакции (ΔH) и алгоритмов МПП впервые были рассчитаны параметры E и k для 8 реакций распада RF. Установлены факторы, влияющие на E реакций распада RF: энтальпия реакции, электроотрицательность атомов реакционного центра, диполь-дипольное взаимодействие полярных групп. Впервые оценены E и k обратных реакций – реакций присоединения HF к олефинам (12 реакций).

- [1] Покидова Т. С., Денисов Е. Т. *Реакционная способность фторалканов в реакциях согласованного молекулярного распада* // Журнал физической химии. 2017. Т.91, N8, С.1256-1263. DOI: 10.7868/S0044453717080295

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ КАТИОННЫХ ПАВ

Потапова Н.В.¹, Круговов Д.А.¹, Березин М.П.², Касаикина О.Т.¹

¹ФГБУН Институт химической физики РАН

²ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
pot.natalia2010@yandex.ru

Исследования роли поверхностно-активных веществ (ПАВ) в процессах окисления углеводородов показали, что гидропероксиды (ROOH), являющиеся, как правило, первичными продуктами окисления большинства углеводородов и масел, в комбинации с четвертичными аммониевыми солями (QUATS) образуют смешанные мицеллы {nROOH-mQUATS} и генерируют радикалы при умеренной температуре в органических и водных средах, согласно следующей схеме:



При этом катионное QUATS не расходуется, а ROOH ускоренно и с меньшей энергией активации распадается с образованием радикалов [1,2]. Благодаря этому смеси QUATS-ROOH могут применяться в качестве липофильных (обращенные мицеллы) и гидрофильных (прямые мицеллы) инициаторов свободных радикалов.

В данной работе были получены гетерогенные катализаторы радикального распада [3] гидропероксидов путем адсорбции катионного ПАВ - бромиды цетилтриметиламмония (СТАВ) и ацетилхолин хлорида (АСh) на твердые носители: а) монтмориллонит натрия (CloisiteNa, USA) - катализаторы М1 и М2; б) микрокристаллическая целлюлоза (Эвалар, РФ) – катализаторы Ц1 и Ц2. Активность катализаторов в иницировании цепных процессов исследовали в окислении лимонена и радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА), содержащих гидропероксид кумила. В модельной реакции окисления лимонена при одинаковой массовой концентрации катализатора скорости поглощения кислорода и скорости иницирования радикалов уменьшаются в ряду катализаторов: Ц1 > М2 > Ц2 > М1. Анализ скоростей полимеризации в присутствии синтезированных катализаторов показал, что в более гидрофильном ММА скорости иницирования радикалов при одинаковых концентрациях катализатора и гидропероксида значительно ниже, чем в гидрофобном стироле, тем не менее, скорости полимеризации ММА выше, чем в стироле, благодаря более высокой активности ММА в реакциях продолжения цепи.

Относительно высокие скорости генерирования радикалов при контакте с гидропероксидами в случае Ц1 и Ц2 открывают возможность создания дезинфицирующих и лечебных материалов на целлюлозной основе.

Работа поддержана грантом РФФИ 17-03-00364.

- [1] Касаикина О.Т., Голявин А.А., Круговов Д.А. и др. // Вест. МГУ. Сер.хим. 2010.(3). 246.
- [2] Трунова Н.А., Круговов Д.А., Богданова Ю.Г и др.// Вест. МГУ Сер. хим.2008. (4). 260.
- [3] Kasaikina O.T., Krugovov D.A., Mengele E.A., Berezin M.P., Fokin D.A. // Petroleum Chemistry. 2015. V. 55. 8. P. 679.

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ RU-СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Проценко И.И., Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М.

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь,
igorprocenko@inbox.ru

Селективное гидрирование левулиновой кислоты (ЛК) до гамма-валеролактона (ГВЛ) является одной из целевых реакций для превращения лигноцеллюлозной биомассы в возобновляемые виды топлива и химические вещества [1].

Несмотря на высокий академический и промышленный интерес к каталитическому гидрированию ЛК до ГВЛ, только ограниченное число научных публикаций посвящено вопросу кинетического моделирования этого процесса [2].

В данной работе осуществлено формально-кинетическое моделирование реакции гидрирования ЛК до ГВЛ с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора.

Для описания кинетического поведения исследуемой реакционной системы была предложена модель с неконкурентной адсорбцией ЛК и H₂ и медленной поверхностной реакцией между диссоциативно хемосорбированным водородом и адсорбированной кислотой.

На рисунке 1 представлена схема элементарных стадий каталитического процесса, использованная для проведения расчетов.

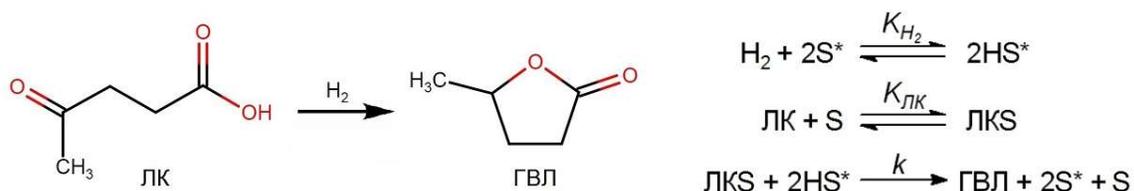


Рисунок 1 – Упрощенная кинетическая схема гидрирования ЛК до ГВЛ

В соответствии с предложенной кинетической схемой было выведено уравнение для скорости реакции (на основании адсорбционной теории Ленгмюра и закона действующих поверхностей). Выдвинута гипотеза о механизме реакции гидрирования ЛК до ГВЛ с использованием синтезированных Ru-содержащих катализаторов.

Подобрана модель, оптимально удовлетворяющая результатам кинетических исследований. Правильность выбора модели проверена сопоставлением расчетных и экспериментальных кинетических кривых. По полученным результатам рассчитаны кинетические параметры реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-08-01469).

[1] S. Lomate [et al.] // Catal. Sci. Technol. 2017. Vol. 7. P. 3073-3083.

[2] Molleti [et al.] // Chem. Engin. J. 2018. Vol. 334. P. 2488-2499.

КИНЕТИКА ФОТОТОДЕГРАДАЦИИ НА ФОТОКАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ СФАЛЕРИТА И МОЛЕБДЕНИТА И ВОЛЬФРАМАТА ВИСМУТА

Рузибоева М.М.¹, Стрижевская А.А.², Кадирова З.Ч.³, Махмудов Х.Э.³

¹Ташкентский химико-технологический институт

²Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент

³Узбекско-японский молодежный центр инноваций, Ташкент

zuhra_kadirova@yahoo.com

Получение новых фотокатализаторов и широкое применение фотокаталитических методов очистки воды и воздуха от органических поллютантов может приводить к выделению вредных альдегидных продуктов фотодегradации. Анализ минерально-сырьевой базы Узбекистана и снижение спроса на металлический вольфрам на мировом рынке показывает, что требуется внедрять и расширять различные альтернативные сферы применения вольфрамсодержащих продуктов.

В работе в качестве исходных материалов для получения фотокатализаторов использовали сфалеритовые и молебденитовые концентраты Алмалыкского металлургического комбината (Узбекистан) и гидротермально синтезированные вольфраматы висмута. В качестве типичного загрязнителя воздуха в помещениях был выбран ацетальдегид (АсН) в качестве пробной молекулы для оценки адсорбционной и фотокаталитической эффективности синтезированных образцов при облучении видимым светом. Фотодегradация АсН в реакторе периодического типа над синтезированными образцами проводилась при комнатной температуре. Фотодегradация происходила стехиометрически до полной минерализации АсН до СО₂ и воды, без образования промежуточных соединений в течение 2 часов.

Эффективность полученных образцов оценивалась с помощью кажущейся константы скорости фотодегradации (k), кинетической модели Лэнгмюра-Хиншельвуда и количества фотодегradированного и адсорбированного в темноте красителя. Наблюдалась устойчивая линейная взаимосвязь между $\ln(C/C_0)$ и временем (t) в течение первых 15-30 минут облучения светом, где C_0 - начальная концентрация, которая в свою очередь равна равновесной концентрации после адсорбции в темноте. Комбинирование сорбции и фотокатализа позволяет повысить эффективность процесса и подойти к направленному созданию фотокаталитических материалов с улучшенными характеристиками. Показано, что использование комбинированных фотокатализаторов позволяет реализовать преимущества разрабатываемой системы с точки зрения создания новых систем для очистки воздуха и воды.

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В ПРОПИЛГИДРИДСУЛЬФОНЕ

Русакова Н.П.¹, Туровцев В.В.², Чернова Е.М., Орлов Ю.Д.¹

¹ ФГБОУ ВО Тверской государственной университет, Тверь

² ФГБОУ ВО Тверской государственной медицинский университет, Тверь,
Rusakova.NP@tversu.ru

Ранее нами уже рассматривалось распределение электронной плотности в серо- и кислородсодержащих органических соединениях, таких как $C_nH_{n+1}-S^{VI}O_2H$ [1]. Однако без учёта вкладов внутренних вращений эта информация является не полной. В данной работе изучено внутреннее вращение около связи C-S в молекуле пропилгидридсульфона $C_3H_7-S^{VI}(O)(O)H$ (рис. 1), Ограниченная оптимизация структур, возникающих при повороте фрагментов молекулы на каждые 10° , осуществлялась с помощью программы GAUSSIAN 03 методом B3LYP, также рассмотрены все конформеры и переходные состояния (TS). Исходная форма $C_3H_7-S^{VI}(O)(O)H$ (с начальным значением двугранного угла $\varphi = 0^\circ$) обозначена *trans* (рис. 2).

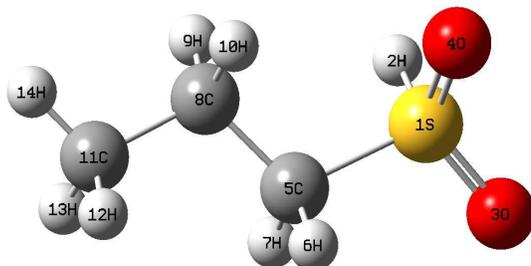


Рис.1. *trans* - конформер молекулы пропилгидридсульфона $C_3H_7-S^{VI}(O)(O)H$

В результате найдены три устойчивых конформации пропилгидридсульфона: *trans*, *gosh⁺* (g^+) и *gosh⁻* (g^-). При этом *gosh⁺* (g^+) и *gosh⁻* (g^-) лежат на кривой полной электронной энергии (E_{total}) ниже на 1,4 кДж/моль, чем *trans*.

Величина активационного барьера конформационного перехода $V_{max} = E_{total}(TS^-, TS^+) - E_{total}(g^+, g^-) = 8,8$ кДж/моль говорит о наличии заторможенного вращения в пропилсульфонгидриде в газовой фазе при нормальной температуре.

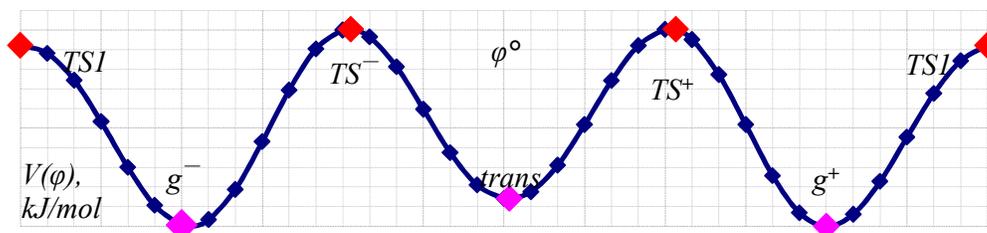


Рис.2. Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения в $C_3H_7-S^{VI}(O)(O)H$ вокруг связи C-S. Показаны минимумы (*trans*, g^+ и g^-) и переходные состояния (TS^+ , TS^- и $TS1$).

Работа выполнена в рамках проекта №4.6469.2017/бч гос. задания Минобрнауки РФ

- [1] Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Журнал структурной химии. - 2015. - Т. 56. - № 1. - с. 29-33.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ 6,7-ДИМЕТОКСИ-1-(1Н-ИНДОЛ-3-ИЛ)-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНА МЕТОДОМ ВЭЖХ

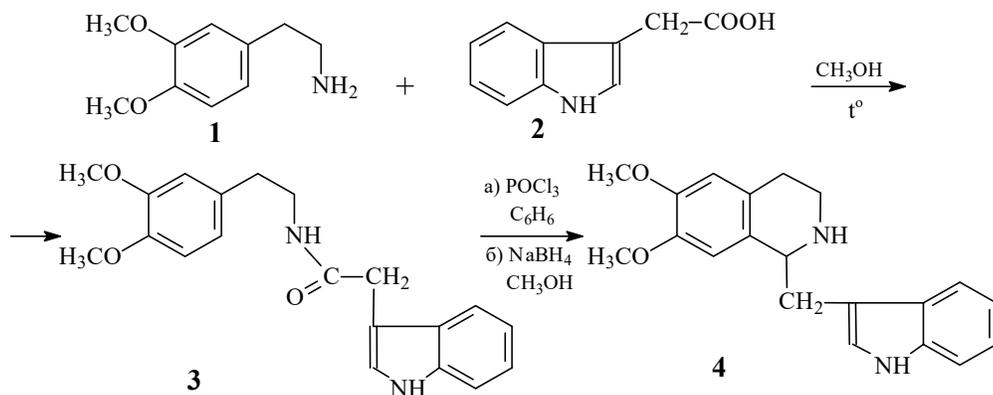
Саидов А.Ш., Мухамадиев А.Н., Мухамадиев Н.К.

Самаркандский государственный университет, факультет биологии и химии, Самарканд, Узбекистан, a-saidov85@mail.ru

Природные изохинолины и их производные обладают высокой фармакологической активности и входят в состав многих лекарственных препаратов. Особый интерес с фармакологической точки зрения представляет получение соединений, сочетающих индольного кольца с циклическим фрагментом тетрагидроизохинолина.

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

Реакция синтеза индолизохинолина протекает по схеме.



Из гомовератриламина (1) и 3-индолуксусной кислоты (2) при нагревании до 178°C в течение 4 часов получили амид 3. Циклизацию амида 3 проводили по реакции Бишлера-Напиральского с POCl₃ в растворе бензола, в течение 2 часов. Восстановлением NaBH₄ 3,4-дигидроизохинолина получен целевой тетрагидроизохинолин 4.

Изучены качественный и количественный состав продуктов реакций методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1100, EclipseXDB-18, 3.5µm 3.0×150 mm (растворитель CH₃OH:CH₃CN = 1:1, λ = 210 nm, ϑ = 0,250ml/min). Количество образующегося целевого продукта определяли методом абсолютной калибровки. Хроматографирование продуктов проводили по ходу реакции и при различных температурах. На основе полученных результатов изучены кинетические характеристики реакции: определены порядок, константы скоростей и энергии активации. Предложены механизмы изученных реакций.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДА КРЕМНИЯ КАК НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

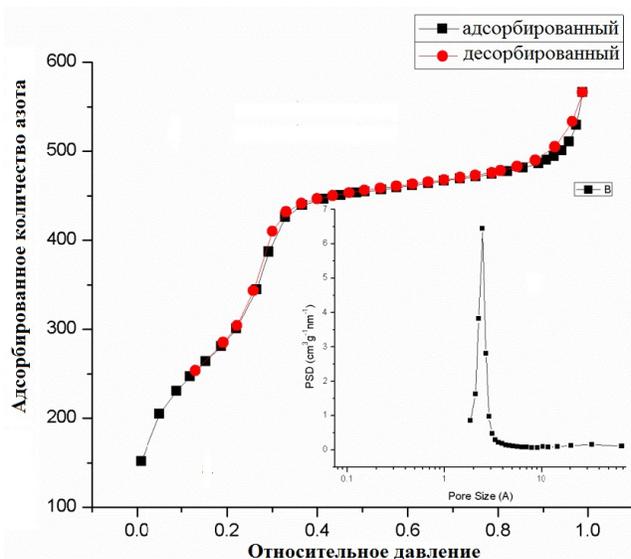
Сайиткулов Ш.М., Узоков Ж., Саидов Х.М., Мухамадиев Н.К.

Самаркандский государственный университет, Самарканд, Узбекистан,
m_nurali55@mail.ru

Силикагель широко используют в качестве адсорбентов и носителей для катализаторов из-за развитой поверхностью и высокой пористостью. Новым подходом к синтезу силикагелей с узким распределением пор по размерам является темплатный синтез, основанный на использовании различных ПАВ в качестве темплата при формировании сетки геля. Таким методом получают мезопористый упорядоченный силикагель MCM-41, который имеет высокую удельную поверхность (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) при объёме пор более $1 \text{ см}^3/\text{г}$, представляющий большой интерес в качестве сорбента, носителя для катализаторов и основы для других функциональных наноматериалов.

В качестве темплата для синтеза MCM-41 используется пентанитрил и источника кремния тетраэтоксисилан. Внутренняя структура пористой структуры исследовалась рентгенодифракционным методом (CuK α излучение, $\lambda=0,15406 \text{ нм}$) в области малых углов ($\theta = 0,8 \div 6 \text{ град.}$, шаг сканирования $0,01 \text{ град.}$) на установке XRD D8 Advanced Bruker. Изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К проводили на Micromeritics ASAP 2020. Морфология образца исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа (Hitachi New Generation Cold field Emission – SU8000 Series, Japan).

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам для полученных силикагелей.



Для изотерм характерна значительная величина адсорбции азота в области низких относительных давлений ($< 0,1$), что указывает на наличие значительного количества микропор в этих образцах. Скачок в области $0,2-0,4 \text{ р/ро}$ указывает на наличие упорядоченной структуры мелких мезопор, что согласуется с литературой. Полученный образец характеризуется наличием пор с диаметром $2,89 \text{ нм}$, высоким значением удельной поверхности ($1211 \text{ м}^2/\text{г}$) и относительным объемом пор ($0,876 \text{ см}^3/\text{г}$).

ЗАВИСИМОСТЬ АНТИРАДИКАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ 6-АМИНО-2,3-ДИГИДРО-2-ТИОКСО-4(1H)-ПИРИМИДИНОНА ОТ СТРОЕНИЯ ПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

Якупова Р.Л.¹, Сафарова Д.И.^{1,2}, Мурзагулова Э.И.², Сафиуллин Р.Л.²

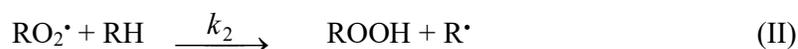
¹Уфимский Институт химии - обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии
наук

Российская Федерация, 450054 Уфа, пр. Октября, 71

Факс: (347) 235 6066, jkupova@anrb.ru

²Кафедра технической химии и материаловедения. Инженерный факультет.
Башкирский государственный университет. Российская Федерация, 450078 г.
Уфа. ул. Мингажева, 100. Тел.: (347) 228-62-55, murzagulova-endzhe@mail.ru

Рассмотрено влияние строения пероксильного радикала на его реакционную способность по отношению к молекуле 2,3-дигидро-2-тиоксо-4(1H)-пиримидинона (**InH**). Генерирование пероксильных радикалов осуществлялось в ходе жидкофазного окисления субстрата, инициированного жирорастворимым инициатором 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом при температуре 333 К. В роли субстратов послужили 1,4-диоксан и метилового эфира олеиновой кислоты (**MO**), которые окисляли кислородом воздуха. В условиях эксперимента ($w_i = 1.0 \cdot 10^{-7}$ моль·(л·с)⁻¹) процесс протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи:



Было установлено, что введение в окисляющийся субстрат (RH) ингибитора **InH** приводит к снижению скорости поглощения кислорода вследствие появления дополнительного канала расходования пероксильных радикалов субстрата с молекулой ингибитора:



Для количественной оценки эффективности ингибирования устанавливали зависимость начальной скорости окисления субстрата от концентрации **InH** и

обрабатывали ее в координатах уравнения: $F = w_0 \cdot (w)^{-1} - w \cdot (w_0)^{-1} = fk_7 \cdot [\text{InH}]_0 \cdot (2k_6 \cdot w_i)^{-0.5}$, где w_0 и w – начальные скорости поглощения кислорода в отсутствие и в присутствии ингибитора, соответственно, $[\text{InH}]_0$ – начальная концентрация 2,3-дигидро-2-тиоксо-4(1H)-пиримидинона, $2k_6$ – константа скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов: для 1,4-диоксана $2k_6 = 10^9$ л·(моль·с)⁻¹, для **МО** $2k_6 = 10^6$ л·(моль·с)⁻¹.

Зависимости параметра ингибирования F от концентрации **InH** имели линейный характер, что позволило рассчитать эффективную константу скорости fk_7 . В результате было установлено, что реакционная способность пероксильного радикала 1,4-диоксана по отношению к молекуле 2,3-дигидро-2-тиоксо-4(1H)-пиримидинона выше, чем у пероксильного радикала метилолеата.

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕАРИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ В СРЕДЕ НЕПОЛЯРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Симанова А.Ю., Степачёва А.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственной технической университет», Кафедра биотехнологии и химии, Тверь,
a.a.stepacheva@mail.ru

Переработка природных масел является одним из основных процессов химической технологии. Одним из примеров таких процессов может быть гидрирование на медных, платиновых или палладиевых катализаторах. При этом гидрированию могут подвергаться как двойные связи остатков ненасыщенных высших кислот, так и их карбоксильные группы.

Жирные спирты - высокомолекулярные спирты, содержащие в конечном положении гидроксильную группу. Они имеют широкий спектр применения. Их используют в производстве фармацевтических препаратов, пластификаторов, косметологии, ПАВ и, как основу для производства моющих средств.

Наиболее известным методом получения высших спиртов является гидрирование карбоксильных групп жирных кислот и их производных в присутствии активных катализаторов на основе металлов платиновой группы.

В данной работе был изучен процесс жидкофазного гидрирования стеариновой кислоты для получения высших спиртов в присутствии неполярного растворителя толуола. Процесс проводился при температуре 250 °С и давлении водорода 3.0 МПа. В качестве катализаторов использовались палладий, платина и рутений, нанесенные на различные подложки. Образцы жидкой фазы анализировались методом газовой хроматографии масс-спектрометрии.

В результате исследования было выявлено, что при использовании 5% Pt/MN270 и 5% Ru/MN100 продуктами гидрирования были октадекан и стеариновый альдегид, а образование спирта не происходило. Катализаторы 1%Pd/MN270, 1%Pd/C, 1%Ru/MN100 и 5%/Pt/MN500 оказались наиболее селективными к образованию стерильного спирта.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований (проект 16-08-00041).*

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕОКСИГЕНАЦИИ ПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ НА КЛАСТЕРЕ Pd₁₃

Шамсиев Р.С., Соколов И.Е.

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, shamsiev.r@gmail.com

Деоксигенация жирных кислот и их производных лежит в основе промышленных технологий получения биодизеля углеводородного состава из возобновляемого сырья. Ранее проведенные теоретические исследования основных направлений деоксигенации – декарбоксилирования (А) и декарбонилирования (Б) на кластерах палладия показали, что в адсорбированной молекуле C₂H₅COOH (как модели жирных кислот) последовательно протекают стадии разрыва С–Н и С–С связей. В результате этих стадий формируется COOH-частица, превращения которой определяют протекание направления А или Б. В настоящей работе в рамках скалярно-релятивистского приближения метода DFT-PBE/L11 проведено расширенное моделирование каталитической деоксигенации пропановой кислоты на поверхности икосаэдрического кластера Pd₁₃.

Согласно расчетам энергетически предпочтительный путь декарбоксилирования молекулы C₂H₅COOH состоит из стадий адсорбции, разрыва О–Н и С–Н связей с формированием частицы *CH₂CH₂COO* и разрыва С–С связи с образованием молекул C₂H₄ и CO₂. Наиболее вероятный маршрут декарбонилирования содержит стадии отрыва ОН-группы и формирования частицы C₂H₅CO*, разрыва С–С связи и образования молекулы СО. Несмотря на то, что рассмотренные направления деоксигенации имеют различный набор интермедиатов итоговые свободные энергии активации ($\Delta G^{\ddagger}_{623} = 21.7$ и 21.8 ккал/моль) очень близки, что может объяснять наблюдаемое в эксперименте образование продуктов, характерных для обоих направлений деоксигенации жирных кислот.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00689).

КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА МАГНЕТИТА

Соловьев А.В., Верная О.И., Шабатин В.П., Шабатина Т.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет

Наночастицы Fe_3O_4 используются при диагностике раковых заболеваний в составе контрастных агентов для метода магниторезонансной томографии (МРТ). Одним из перспективных направлений использования наночастиц магнетита в онкологии является метод управляемой гипертермии. На основе этих частиц разрабатываются препараты адресной доставки лекарственных средств за счет магнитного нацеливания.

В рамках настоящей работы проведено низкотемпературное соосаждение хлоридов двух- и трехвалентного железа из криогранул аммиаком при -20° , позволяющее получить наночастицы магнетита с меньшим средним размером, сгруппированные в агломераты меньшего размера, по сравнению с классической методикой синтеза наночастиц магнетита соосаждением солей железа при комнатной температуре или нагреве.

Микрофотографии ПЭМ, электронные и рентгеновские дифрактограммы полученного порошка свидетельствуют о том, что он представляет собой наночастицы магнетита размером 2-20 нм, со средним размером 6 нм, сгруппированные в агрегаты размером не более 70 нм.

Работа выполнена при поддержке РФФ - 16-13-10365

ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ И КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ОКСАЛАТОВ ЖЕЛЕЗА

Хаджиахмедов Ф.З.¹, Стрижевская А.А.², Кадирова З.Ч.³, Махмудов Х.Э.³

¹Ташкентский химико-технологический институт

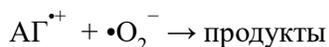
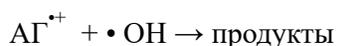
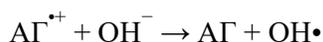
²Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент

³Узбекско-японский молодежный центр инноваций, Ташкент

gauge_valera@list.ru

Концентрация мелких частиц пластика в поверхностных слоях Мирового океана повышается и поэтому исследования, посвящённые изучению последствий фотодegradации пластика в поверхностных слоях воды, являются весьма актуальными. В отличие от отходов, подверженных биоразложению, пластик под действием света лишь распадается на мелкие частицы, сохраняя полимерную структуру. В результате мелкие полимерные частицы концентрируются и пластиковые отходы включаются в пищевую цепь морских организмов, что приводит к губительным последствиям.

Целью работы явилось изучение процесса фотодegradации полимерных носителей на основе стирола и дивинилбензола, импрегнированных оксидом железа (1.5-5%), в водном растворе в присутствии органического красителя - активного голубого (АГ). Процесс окисления АГ можно выразить в общем виде:



В работе использовали различные прекурсоры оксидов железа (III) (оксалаты, нитрат, хлорид, гидроксамат), нанесенные на полимерную матрицу. При проведении фотодegradации использовали водные растворы красителя в присутствии щавелевой кислоты. Установлено, что добавление щавелевой кислоты значительно увеличивает фотодegradацию, как красителя в растворе, так и самого полимерного носителя, благодаря образованию фотоактивных комплексов на поверхности катализатора и в растворе. Расчетные данные показали, что наиболее легко подвергается возбуждению, отрыву электрона и отщеплению оксалатной частицы комплексы $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-}$. Сдвиг равновесия в системе в сторону образования данных комплексов будет способствовать повышению эффективности окисления и минерализации органических красителей и пластика в результате гетерогенных и гомогенных фотокаталитических реакций.

ИССЛЕДОВАНИЕ И СРАВНЕНИЕ СКЕЛЕТНОГО И НАНЕСЁННОГО НА СЕЛИКАГЕЛЬ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПО АКТИВНОСТИ И МАКСИМАЛЬНОЙ ВЕЛИЧИНЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ

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

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

Ключевыми факторами, которые влияют на селективность и активность, различных типов катализаторов, являются: химический состав и физическое состояние активного компонента, величина удельной поверхности носителя и концентрация нанесённого металла, методика синтеза, наличие на поверхности катализатора примесей в виде каталитического яда или промотора, условие протекания процесса восстановления органических соединений, природа восстанавливаемого субстрата. Перечисленные выше аспекты, в настоящее время, вынуждают к созданию научно базы, служащей обоснованием для подбора катализаторов реакций гидрогенизации.

В работе был рассмотрен процесс гидрирования на примере модельного соединения с двойной углерод-углеродной связью, а именно диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК). В ходе работы был получен ряд данных, представленный в виде сводной таблицы.

Активность скелетного и нанесенного на силикагель никелевого катализатора, и максимальные величины адсорбции из воды водорода, активного в реакции восстановления кратных углеродных связей

Катализатор	Величины адсорбции, см ³ /г. Ni	Активность катализатора*, см ³ (H ₂)·с ⁻¹ ·г(Ni)
Скелетный никель	3.9±0.2[1]	4.1±0.1
	8.4±0.2[1]	
	19.04±0.4[2,3]	
#1	0.47**	4.5±0.1
#2	0.35**	2.8±0.1

* - реакция восстановления ДЭМК в воде;

** - измерено по методике химического обезводоразивания, с учетом адсорбции органического агента [2,3].

Экспериментальные данные позволяют утверждать, что на поверхности нанесённого катализатора существуют как минимум две формы адсорбированного реакционноспособного водорода, с температурой десорбции 303 К. Подобный анализ

скелетного никелевого катализатора [1] с помощью комплексного термического анализа и масс-спектрометрии позволил определить три формы адсорбированного водорода с температурами десорбции 303, 373 и 700 К. При этом величины максимальных значений адсорбции реакционноспособного водорода на нанесённых никелевых катализаторах на порядок ниже скелетного никеля, см. табл. выше. Данные о величинах адсорбции индивидуальных форм водорода на никелевых катализаторах полученные в работах [2-4] с помощью адсорбционной калориметрии и комплекса термического анализа и масс-спектрометрии позволяют утверждать, формы водорода десорбированные при 303 К являются молекулярным водородом. Получение подобных величин адсорбции водорода на нанесённых никелевых катализаторах с помощью других методов исследования, например, адсорбционной калориметрии [2], связано со значительными трудностями проведения эксперимента и чувствительности приборов ввиду относительно малых количеств адсорбированного водорода.

- [1] Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Н.Н., Сухачев Я.П., Челышева М.Д. Величины сорбции водорода скелетным никелевым катализатором в воде // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2017. Т. LXI. №. 2. С. 39-45.
- [2] Койфмана О.И., Улитина М.В. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции // Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2009. 256 с.
- [3] Филиппов Д.В., Улитин М.В., Черников В.В., Барбов А.В. Адсорбционные равновесия водорода в поверхностных слоях скелетного никеля // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. №. 5. С. 880-884.
- [4] Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов // под ред. О.И. Койфмана. М.: Красанд. 2016. 528 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИКИ МАССОПЕРЕНОСА ОТ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭИЛ ЭЛЕКТРОДАМИ TiCNiCr

Сытченко А.Д., Кирюханцев-Корнеев Ф.В.

«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»», Москва, alina-sytchenko@yandex.ru

Развитие современной техники, связанной с повышением ее производительности и надежности, требует увеличения износостойкости оборудования. При исчерпании ресурсов прочности материалов используют различные технологии упрочнения и восстановления рабочих поверхностей машин. В настоящее время, наиболее эффективными экономически целесообразным из них является метод электроискрового легирования (ЭИЛ). В качестве электродных материалов для ЭИЛ в основном используют твердые сплавы на основе карбида вольфрама. Переход к безвольфрамовым твердым сплавам системы TiC-Ni позволяет снизить себестоимость процесса упрочнения. Введение Cr в состав электродов позволяет изменить структуру и химический состав поверхностных слоев стальных подложек, тем самым повысить коррозионную стойкость и жаростойкость.

Данная работа посвящена исследованию кинетики массопереноса при ЭИЛ стальных заготовок электродами TiCNiCr в зависимости от прямой (подложка-катод) (ПП) и обратной (подложка-анод) (ОП) полярности, а также изучение структуры и свойств полученных покрытий.

Для осаждения покрытий использовались электроды TiCNiCr размером 4×4×50 мм, полученные методом порошковой металлургии из порошков TiC (81.05 вес. %), Cr (8.20 вес. %), Ni (5.10 вес. %). Покрытия наносили на диски из стали 40х размером Ø30х5 мм методом электроискрового легирования в среде Ar на установке «Alier-Metal 303» в течение 30 мин. Предварительно была произведена механическая шлифовка и полировка подложек на установке Struers RotoPol-21.

Кинетика массопереноса (удельный привес катода Δk и удельная эрозия анода Δa) была исследована гравиметрическим методом. Взвешивание электродов и подложек проводили на весах ALC-210d4 Acculab. Структуру и состав электродов и покрытий определяли методом ЭДС с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке S-3400 Hitachi с приставкой Noran 7 Thermo. Распределение элементов с глубиной слоев было получено с помощью оптического эмиссионного спектрометра тлеющего разряда (ОЭСТР) GD Profiler-2 производства компании HORIBA Jobin Yvon

(Франция) в режиме послойного элементного анализа материала. Шероховатость поверхности электроискровых покрытий оценивалась на оптическом профилометре «WYKO NT 110». Рентгенодифракционный анализ (РДА) был выполнен с использованием рентгеновского дифрактометра AXS D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения. Трибологические испытания по определению коэффициента трения проводили на трибометре фирмы «CSM Instruments» по схеме «шарик-диск» (шарик – Al_2O_3 , диск – образец с покрытием) при нагрузке 5 Н

Согласно полученным с СЭМ данным покрытия имеют идентичную структуру поверхности, типичную для электроискровых покрытий. В результате исследования кинетики массопереноса можно отметить, что при переключении полярности с ПП на ОП концентрации Ti и C повышаются на 14 и 4 %, тогда как концентрация Fe, являющегося компонентом подложки, снижается на 16 %. Полученные различия могут косвенно свидетельствовать о влиянии режимов установки ЭИЛ на толщину электроискровых покрытий. Шероховатость полученных образцов значительно отличается: для покрытия, нанесенного в режиме ПП $R_a=2,95$ мкм, для ОП $R_a=5,10$ мкм. Методом РДА установлено, что фазовые составы на всех режимах обработки в исследуемых образцах близки, основным элементом покрытия является карбид титана TiC, также присутствуют фазы подложки $\gamma\text{-Fe}$ и $\alpha\text{-Fe}$. Коэффициенты трения для покрытий TiCNiCr при различных режимах легирования практически не отличаются и составляют для ПП 0,32, для ОП 0,30. Для данного ряда образцов дорожки не выявлены или выявлены слабо и износа поверхности не наблюдается. Максимальный износ поверхности составляет $6,7 \times 10^{-8}$ мм³/Н/м. Формирование слоя, содержащего Ni и Cr в стальной подложке, в процессе ЭИЛ позволяет повысить коррозионную стойкость подложки в 3 раза.

СИНТЕЗ СПИРТОВ НА ОКСИДЕ LaCoO_3 СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Тафилевич А.Н.^{1,2}, Докучиц Е.В.¹, Минюкова Т.П.¹

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, oschtan@catalysis.ru

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Спирты как топливо обладают более высокими эксплуатационными характеристиками в сравнении с бензинами, а продукты их сгорания содержат меньше вредных веществ. Среди путей получения синтетических спиртов наиболее интересен синтез Фишера-Тропша.

Синтез LaCoO_3 проводили методом полимерных комплексов с использованием лимонной кислоты и мягких темплатов: этиленгликоля, галактозы и фруктозы. Применение мягких темплатов позволяет получить образцы современным путём «зелёного» синтеза горением (“combustion synthesis”). Все полученные образцы—представляли собой однофазный оксид LaCoO_3 со структурой перовскита.

Таблица. Каталитические свойства в синтезе Фишера-Тропша при 513 К, 20 атм., составе газа $\text{CO:H}_2 = 1:2$, времени контакта 300-600 ч⁻¹, длительность испытаний 17 ч.

Темплат	г РОН/г кат	α_{2-5}	% CH_4	% CO_2
лимонная к-та	0,125	0,37	42	2
этиленгликоль	0,532	0,35	38	8
галактоза	0,296	0,36	23	23
фруктоза	0,020	0,37	18	24

Испытания образцов показали, что основными жидкими продуктами реакции являются линейные спирты (C1-C11). Параметр Андерсена-Шульфа-Флори распределения спиртов в полученной жидкой фазе $\alpha_{2-5} = 0,35-0,37$; содержание метанола ~ 20%, содержание углеводов не более 2-3%. Сравнение выхода спиртов на образцах, полученных с использованием галактозы и фруктозы, позволяет предположить, что текстурные и, следовательно, каталитические свойства зависят от структуры полимерного темплата. Следует отметить, что согласно данным РФА в ходе испытаний исходные образцы разрушались с образованием аморфного оксида La_2O_3 и стабилизированных на его поверхности частиц карбида кобальта CoC_x . Параллельно в основной реакцией на всех образцах происходит паровая конверсия монооксида углерода, вклад которой возрастает по мере увеличения времени реакции. Понижение температуры реакции до 483 К приводит к появлению в продуктах диметилового эфира, который, по всей видимости, является результатом дегидратации метанола на кислых центрах оксида лантана. Вместе с тем, диметиловый эфир является ценным моторным топливом.

Полученные результаты позволяют надеяться, что оптимизация параметров процесса позволит в будущем выполнять на кобальтосодержащих оксидных катализаторах со структурой перовскита эффективный синтез спиртов и/или простых эфиров для использования в качестве современных синтетических моторных топлив.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № 0303-2016-0013).

ВЫСОКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ CeO_2 , $\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ И $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕМПЛАТНЫМ МЕТОДОМ, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO

Тихонов А.В., Каплин И.Ю., Локтева Е.С.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы 1/3, tixonow.artem1@yandex.ru

Модификация CeO_2 введением других катионов при сохранении флюоритной структуры помогает повысить подвижность кислорода в решетке и емкость по кислороду, что ведет к улучшению каталитических свойств в окислительных реакциях. Недавно в качестве модификатора предложено применять Sn^{4+} [1]. Использование темплата при синтезе оксидных систем позволяет увеличить величину $S_{\text{уд}}$ катализатора за счет создания мезопор, и обеспечить доступ реагирующих молекул к активным центрам. В нашей работе CeO_2 и $\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ приготовлены с использованием темплата – бромиды цетилтриметиламмония (СТАВ), протестированы в окислении CO (импульсный режим, 2 об. % CO, 1 об. % O_2 в He) с целью сравнения с аналогами, полученными соосаждением [1].

Встраивание олова в кристаллическую решетку CeO_2 при сохранении кристаллической решетки флюорита доказано методами РФА (изменение параметра решетки, отсутствие рефлексов фазы SnO_2) и температурно-программированного восстановления (ТПВ, практически одинаковые профили CeO_2 и $\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$). Однако методом СЭМ-ЭДА в $\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ обнаружены участки локализации Sn, что можно объяснить присутствием рентгеноаморфной фазы SnO_2 .

Из таблицы видно, что модификация CeO_2 оловом способствует снижению температу-ры полупревращения

Образец	CeO_2	CeO_2 ^[1]	$\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ ^[1]
$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	83	22	93	31
T_{50} , °C	352	450	223	370

(T_{50}) CO примерно на 130°C, что можно объяснить увеличением дефектности кристаллической структуры, приводящим к повышению доли активного кислорода при встраивании Sn^{4+} в CeO_2 . Применение темплата при синтезе способствует существенному снижению T_{50} для CeO_2 и $\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$, по сравнению с аналогами, полученными соосаждением [1], по-видимому, за счет увеличения поверхности контакта катализатора с реагентами.

[1] J.L. Ayastuy et al. / Chemical Engineering Journal 244 (2014) 372–381

ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ НА ПОРИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Торбина В.В.¹, Иванчикова И.Д.^{1,2}, Холдеева О.А.^{1,2}, Водянкина О.В.¹

¹НИ Томский государственный университет, Томск

²Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск, ms.itory@mail.ru

Региоселективное окисление многоатомных спиртов является одной из сложнейших задач как многотоннажного, так и тонкого органического синтеза. Проблема поиска новых высокоселективных каталитических систем, позволяющих использовать экологичные окислители, такие как молекулярный кислород, пероксиды и гидропероксиды, стоит достаточно остро. Одними из таких перспективных систем являются пористые координационные полимеры (ПКП), состоящие из ионов металлов или кластеров, связанных полидентантными органическими лигандами, с образованием трехмерной кристаллической структуры.

В данной работе были исследованы Cr- и Zr-содержащие ПКП и в качестве катализаторов жидкофазного окисления пропиленгликоля (ПГ) *трет*-бутилгидропероксидом (Cr-MIL-100, Cr-MIL-101) и пероксидом водорода (UiO-66). Во всех случаях основным продуктом являлся гидроксиацетон (ГА) – продукт региоселективного окисления ПГ по вторичной гидроксильной группе, а побочными – более короткоцепочечные кислоты и альдегиды, образующиеся в результате разрыва C-C связи. Начальные скорости окисления ПГ как на Cr-MIL-101, так и UiO-66 в температурном интервале от 40 до 70°C подчиняются типичной Аррениусовской зависимости. Рассчитанная из соответствующего графика энергия активации составила 32 и 88 кДж/моль для Cr-MIL-101 и UiO-66, соответственно, что характерно для процессов, в которых скорость-лимитирующей стадией является химическая реакция. Значительное влияние на кинетику окисления ПГ пероксидом водорода на UiO-66 и *трет*-бутилгидропероксидом на Cr-MIL-100 и Cr-MIL-101 имеет природа растворителя, определяющая особенности адсорбции ПГ и продуктов на катализаторе. В окислении ПГ на Cr-ПКП молекулярный кислород участвует в реакции наряду с *трет*-бутилгидропероксидом, тогда как в случае UiO-66 H₂O₂ является единственным окислителем в системе. Окисление протекает по радикально-цепному механизму, начинающемуся с активации окислителя на металлических центрах катализатора.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА И ГЛИОКСАЛЯ С АММИАКОМ

Тугульдурова В.П., Фатеев А.В., Водянкина О.В.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г.Томск, tuguldurova91@mail.ru

Работа посвящена исследованию механизмов и анализу поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) этих механизмов реакций моно- и бикарбонильных соединений и аммиака в растворе с образованием азотсодержащих гетероциклов. В работе построены механизмы взаимодействий глиоксаля с аммиаком с образованием ряда продуктов, в том числе C-N олигомеров. Выявлен наиболее предпочтительный маршрут образования ключевого интермедиата – цис-диимина из возможных цис- и транс-форм глиоксаля, описано его дальнейшее превращение в экспериментально идентифицированные продукты [1-3].

Также в работе предложены схемы взаимодействия интермедиатов реакций ацетальдегида с аммиаком [4] и глиоксаля с аммиаком, приводящие к образованию 2-метилимидазола по методу Дебу. Проведен полный анализ ППЭ указанных механизмов, выявлен закономерный ряд промежуточных соединений, участвующих в наиболее выгодном пути образования ароматического продукта.

Расчеты были проведены с использованием программного пакета Gaussian'09 на уровне теории B3LYP/6-311G(d,p). Для построения поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) была использована полная свободная энергия системы в растворе с учетом сольватации (метод РСМ). В энергию сольватации включены электростатические и неэлектростатические вклады.

- [1] N. Sedehi, H. Takano, V.A. Blasic, K.A. Sullivan, D.O. De Haan // Atmos. Environ., 2013, V. 77, p. 656-663.
- [2] G. Yu, A. Bayer, M. Galloway, K. Korshavn, Ch. Fry, . F. Keutsch // Environ. Sci. Technol., 2011, V. 45 (15), p. 6336–6342.
- [3] C. Kampf, R. Jakob, T. Hoffmann // Atmos. Chem. Phys., 2012, V. 12, p. 6323–6333.
- [4] V. Tuguldurova., A. Fateev A., V. Malkov, O. Poleschchuk, O. Vodyankina // J. Phys. Chem. A 2017, V. 121, p. 3136–3141.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ С УЧЕТОМ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.

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

Расчет термодинамических свойств веществ с требуемой точностью, в том числе констант скоростей реакций, требует корректного учета вкладов движений большой амплитуды. Среди этих движений наиболее сложным является внутреннее вращение. Классический подход (молекулярная механика и молекулярная динамика), а также стандартная модель «жесткий ротатор-гармонический осциллятор» (RRHO) приводят к значительным ошибкам, которые растут с температурой, приводя к неприемлемым результатам. Вклад внутреннего вращения в термодинамические свойства с наименьшей погрешностью может быть найден только в адиабатическом приближении при решении торсионного уравнения Шредингера.

Задача одномерного внутреннего вращения для произвольного периодического потенциала была решена нами в базисе плоских волн [1] и в базисе функций Матье [2, 3]. Однако полученные решения в адиабатическом приближении относятся ко всем потенциальным ямам на Поверхности Потенциальной Энергии (ППЭ или адиабатический потенциал). Поэтому нами, на основании аналитического выражения для плотности вероятности торсионного состояния, получены количественные меры локализации состояний в каждой потенциальной яме ППЭ [4]. Данная величина с другой стороны является мерой заселенности ямы торсионными состояниями. Одновременно нами было дано обобщение вращательного числа симметрии на несимметричный случай. Каждая яма на ППЭ в классическом представлении отвечает конкретному конформеру. Полученные соотношения позволяют провести расчет вклада внутреннего вращения в термодинамические свойства для индивидуального конформера и вещества с необходимой точностью.

- [1] В. В. Туровцев, А. В. Белоцерковский, Ю. Д. Орлов, Решение одномерного торсионного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом общего вида// Оптика и Спектроскопия, 2014, том 117, № 5, с. 731–733.

- [2] В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов, А. Н. Цирулев, Потенциал и матричные элементы гамильтониана внутреннего вращения в молекулах в базисе функций Матъе // Оптика и Спектроскопия, 2015, т. 119, № 2, с. 199–203
- [3] Белов А.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Гамильтониан одномерного торсионного уравнения Шредингера в комплекснозначном базисе функций Матъе // Известия высших учебных заведений. Физика. 2017. Т. 60. № 6. С. 7-12.
- [4] Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Орлов Ю.Д. Решение торсионного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом общего вида. Амплитуда вероятности и плотность вероятности // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 2. С. 207-215.

СИНТЕЗ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

Ульянкина А.А., Смирнова Н.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И.Платова, Новочеркасск, anya-barbashova@yandex.ru

В настоящее время крайне актуальной является проблема загрязнения окружающей среды, в том числе водных ресурсов, биологически неразлагаемыми органическими соединениями, оказывающими негативное воздействие на организм человека. Усовершенствованные окислительные процессы (АОР), среди которых важное место занимает фотокатализ, являются перспективными методами удаления органических загрязнений из воды. К наиболее изученным и доступным фотокатализаторам относят диоксид титана и оксид цинка. Однако, основными недостатками этих материалов являются узкий диапазон спектральной чувствительности и высокая скорость рекомбинации фотогенерированных электрон-дырочных пар.

Для улучшения фотоактивности TiO_2 и ZnO при облучении видимым светом используют различные стратегии, в том числе дизайн наноразмерных фотокатализаторов с развитой пористой структурой, различной морфологией и дефектностью. Однако, процессы деградации органических загрязнений в присутствии наночастиц предполагают использование трудоемких стадий их отделения. Перспективным способом решения этой проблемы является осаждение наночастиц оксидов на носитель, например, цеолит.

В данной работе предлагается новый подход к синтезу материалов на основе оксида цинка, заключающийся в окислении цинковых электродов под действием переменного импульсного тока с образованием наночастиц и одновременном осаждении их на носитель, диспергированный в растворе электролита. Такой способ позволяет эффективно контролировать морфологию получаемых оксидов путем варьирования параметров электросинтеза. Так, были синтезированы наностержни и наночастицы ZnO в зависимости от природы электролита. К тому же, использование электрического тока в качестве «чистого окислителя» позволяет получать негидратированные оксиды в одну стадию без введения растворителей и сурфактантов. Нестационарный режим процесса (пауза и импульс) способствует образованию дефектных структур с высокой удельной площадью поверхности. Установлено, что оксид цинка, осажденный на цеолит методом электрохимического окисления под действием переменного импульсного тока, проявляет улучшенную фотокаталитическую активность по сравнению с чистым оксидом.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГРУБОДИСПЕРСНОЙ И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

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

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО КНИТУ), Казань, ksunya-fadeeva@yandex.ru

Наноцеллюлозой (НЦ) называют все типы нанометровых целлюлозных субстратов. Отличительной особенностью НЦ является наличие высокоупорядоченных, бездефектных, кристаллических областей, которые обеспечивают высокие прочностные свойства данного материала: модуль упругости — 138 ГПа; прочность на разрыв — до 9 ГПа; объемная плотность — 0,61 г/см³. Кроме того, НЦ присущи такие свойства, как биоразлагаемость, биосовместимость и псевдопластичность. Благодаря уникальному сочетанию свойств, НЦ находят применение в оборонной, медицинской, нефтяной, автомобильной и пищевой промышленности.

На сегодняшний день основной проблемой получения НЦ является необходимость использования дорогостоящего оборудования и реактивов, а также длительность процесса и небольшой выход продукта. В связи с этим, особый интерес представляет разработка энерго- и ресурсосберегающей технологии получения НЦ из недревесного растительного сырья.

В качестве исходного материала для получения НЦ было использовано соломенное сырьё, являющиеся крупномасштабным отходом сельского хозяйства. Травянистые растения – лубяные, злаковые, крестоцветные, тростниковые и мятликовые культуры отличаются высокой урожайностью, возделываются во многих регионах РФ и через несколько месяцев после посадки готовы к технологическому использованию. Более того, солома льна и конопли содержит в своем составе от 50 до 60% целлюлозы, которая по основным физико-химическим показателям не уступает хлопковой целлюлозе.

На первом этапе осуществляли делигнификацию целлюлозы методом близким к натронной варке. После чего полуфабрикат подвергали термомеханохимической активации (ТМХА) на модифицированном экструзионном агрегате. Суть подхода ТМХА заключается

в делигнификации целлюлозосодержащих материалов (ЦСМ), разрушении древесной части стебля (костры), удалении спутников целлюлозы, измельчении и фибриллизации целлюлозного волокна.

По результатам работы найдены оптимальные условия получения грубодисперсных и наноразмерных частиц целлюлозы из дешёвого возобновляемого сырья, их свойства и структура подтверждены с использованием современных методов исследования. Использование модифицированной экструзионной установки позволило существенно сократить время обработки целлюлозы и на последующих стадиях.

Результаты исследования получены в рамках выполнения госзадания проект 10.1718.2017/4.6

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДЕФЕКТНОГО TiO₂ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Фахрутдинова Е.Д., Палатова А.В., Юнакова С.В., Светличный В.А.

Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск, fakhrutdinovaed@gmail.com

Диоксид титана является одним из востребованных сорбентов и фотокатализаторов благодаря высокой фотокоррозионной устойчивости, малой стоимости и каталитической активности, однако у данного вещества есть недостатки: низкая квантовая эффективность и ограниченная ультрафиолетом (УФ) спектральная область поглощения. Поэтому сенсibilизированные диоксида титана к фотонам низкой энергии без потери его активности является одним из разрабатываемых направлений в последнее время.

Существует множество подходов для сенсibilизации диоксида титана к видимому свету. Обычно спектральную область поглощения расширяют путем проведения допирования и со-допирования катионными и анионными примесями, также созданием полупроводниковых композитов, за счет введения материалов, которые имеют поглощение в видимой области. Однако введение примесей, может спровоцировать появление центров рекомбинации носителей заряда или примеси могут подвергаться фотокоррозии, что неблагоприятно сказывается на эффективности фотокаталитического процесса.

Нами было найдено, что синтез диоксида титана методом импульсной лазерной абляции позволяет получать «чистый» высокодефектный материал диоксида титана, который обладает активностью в видимой области спектра. Активность в видимой области спектра обусловлена наличием большого числа дефектных состояний, которые формируются при данном способе синтеза.

Синтез диоксида титана проводился в 2 этапа. На первом этапе получали коллоидный раствор методом импульсной лазерной абляции объемной мишени Ti (99,9 % чистоты) с использованием излучения наносекундного Nd:YAG лазера ($\lambda=1064$ нм, энергия в импульсе до 180 мДж, длительность импульсов 7 нс и частота следования импульсов 20 Гц) в дистиллированной воде. На втором этапе коллоидный раствор подвергался сушке. В результате был получен порошковый материал темно-синего цвета, состоящий из кристаллитов со средним размером 5-10 нм.

Данные рентгенофазового анализа и Раман спектроскопии показывают, что материал является нанокристаллическим и состоит из фаз анатаза и рутила. Также следует отметить,

что данный метод синтеза позволяет получать наночастицы с фазой анатаза, более устойчивой к температурным воздействиям. По данным спектроскопии диффузного отражения установлено, что материал обладает интенсивным поглощением в видимой области спектра. Рассчитанное значение ширины запрещенной зоны составило 2,88 эВ. По данным фотолюминесценции было установлено, что данное дополнительное поглощение обусловлено наличием дефектов различной природы в структуре TiO_2 , а именно, вакансий по кислороду разного типа (F , F^+ и F^{2+} центры).

Таким образом, в работе представлен способ получения высокодефектного диоксида титана, имеющего интенсивное поглощение в видимой области, который может успешно применяться для фотокаталитических приложений с использованием солнца в качестве источника энергии.

КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА МАГНЕТИТА

Фурман А.Н., Верная О.И., Шабатин В.П., Шабатина Т.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет

Антибиотики являются одними из самых важных открытий в истории медицины. Они произвели революцию в лечении больных с бактериальными инфекциями. Однако их широкое и не всегда обоснованное применение в медицине и ветеринарии привело к появлению и росту числа штаммов бактерий, ставших устойчивыми к антимикробным лекарственным средствам. В последние годы появилось большое количество публикаций, в которых предлагается решать проблему устойчивости патогенных микроорганизмов к антибиотикам за счет одновременного использования вместе с этими лекарственными препаратами наночастиц металлов, к которым у резистентных штаммов бактерий не вырабатывается устойчивости.

Произведен криохимический синтез нанокомпозитов на основе антибактериального препарата диоксидина, наночастиц серебра и меди. Методами УФ-спектроскопии, РФА, ПЭМ и низкотемпературной адсорбции аргона показано, что полученные гибридные системы представляют собой частицы диоксидина размером 50-300 нм, внутри которых заключены наночастицы серебра с размером 2-40 нм или меди размером 1-20 нм. Полученные нанокомпозиты оказались более активны к процессам подавления роста *E. coli* 52, *S. aureus* 144 и *M. suapeum* 98 по сравнению с исходным диоксидином.

Работа выполнена при поддержке РФФ - 16-13-10365

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНОЛОВ

Худякова Т.Е.¹, Никошвили Л.Ж.¹, Kiwi-Minsker L.²

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

²Тверской государственный университет, Региональный технологический центр, г. Тверь

Селективное гидрирование тройной углеродной связи ацетиленовых спиртов, в частности 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ), является основной стадией получения полупродуктов синтеза жирорастворимых витаминов А, Е и К [1]. Наибольшее распространение в качестве активного металла гетерогенных катализаторов селективного гидрирования $-C\equiv C-$ связи получил палладий. Важно отметить, что при проведении реакции каталитического гидрирования тройной связи МБИ необходимо повышать селективность по целевому продукту – 2-метил-3-бутен-2-олу (МБЕ).

В рамках данной работы было проведено исследование по усовершенствованию методики синтеза палладиевого катализатора на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола, импрегнированного раствором $PdCl_2(CH_3CN)_2$, а именно: выявлена необходимость предобработки катализатора раствором Na_2CO_3 ; исследовано влияние предварительного восстановления палладия водородом. Тестирование катализатора проводилось в реакции селективного гидрирования МБИ в периодическом режиме при температуре $90^\circ C$ и атмосферном давлении H_2 , в качестве растворителя использовался толуол.

В результате проведенных исследований было показано, что на ранних этапах синтеза катализатора необходима предварительная обработка раствором Na_2CO_3 для нейтрализации хлорид-ионов, которые ингибируют реакцию гидрирования тройной углерод-углеродной связи. Также было установлено, что перед проведением эксперимента предпочтительнее восстанавливать катализатор водородом в условиях реакции. Таким образом, селективность по МБЕ может быть увеличена с 95.5% (для исходного необработанного катализатора) до 98% при 95% конверсии субстрата. Кроме того, скорость реакции возрастает в 8.5 раз.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 15-19-20023).

[1] Bonrath W. [et al.] / Angew.Chem.Int.Edit. 2012. Vol.51. P.12960-12990.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА ВОЛЬФРАМАТА ВИСМУТА ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ ЦЕРИЕМ

Рузибоева М.М.¹, Стрижевская А.А.², Кадирова З.Ч.³, Хужамбердиев М.И.³

¹Ташкентский химико-технологический институт

²Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент

³Узбекско-японский молодежный центр инноваций, Ташкент

hmirabbos@gmail.com

Интерес к фотокаталитическим соединениям на основе Bi_2WO_6 обусловлен возможностью использования их для разложения органических загрязнителей (ацетальдегид, хлороформ, красители и др) под действием видимого света. Bi_2WO_6 обладает высокой активностью, стабильными свойствами, которые обусловлены структурными особенностями: октаэдрами WO_6 , заключенными между слоями $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$. Эта особенность приводит к быстрому разделению электронов и дырок, сгенерированных облучением, что препятствует их рекомбинации.

Целью работы являлось компьютерное моделирование методом DFT и молекулярной динамики наночастиц Bi_2WO_6 с заданными структурными параметрами и шириной запрещенной зоны. Используя экспериментально установленные корреляции в ряду «условия синтеза – структура – фотокаталитическая активность», показано, что частичное замещение атомов висмута на Ce^{3+} приводит, как к изменению ширины полупроводниковой зоны, так и улучшает сродство и способность к адсорбции на поверхности катализатора органических молекул в газовой фазе. Данные расчетов подтверждают ранее предложенный механизм разделения зарядов и фотокаталитического процесса [1].

Под воздействием облучения, частицы Bi_2WO_6 могут поглощать видимый свет с образованием дырки, которая переходит в валентную зону. В то же время допирование Bi_2WO_6 ионами Ce^{3+} не только расширяет спектр поглощенного излучения, но также увеличивает эффективность разделения электронов и дырок, что улучшает фотокаталитическую способность. Дырки, сгенерированные излучением, могут как напрямую разлагать органические вещества, так и взаимодействовать с водой, образуя гидроксильный радикал ($\bullet\text{OH}$), также разлагающий органические молекулы.

- [1] Hojamberdiev M., Katsumata K., Matsushita N., Okada K. Preparation of Bi_2WO_6 - and BiOI -allophane composites for efficient photodegradation of gaseous acetaldehyde under visible light//Applied Clay Science.-2014.-V. 101.-P. 38-43.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗОПОРИСТОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Чусь Ю.А., Клушин В.А., Чернышева Д.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, Новочеркасск, Chus.Yuri@mail.ru

Комплексная переработка биомассы в различные ценные органические вещества, лекарственные препараты и полимеры – одно из самых перспективных направлений развития химических технологий. Образование большого количества побочных продуктов и отходов существенно снижает эффективность процессов переработки. Так в 2014 году началось промышленное производство 5-гидроксиметилфурфурола (ГМФ) путем дегидратации углеводсодержащего сырья, при этом до 30-40 % продуктов будут составлять гумины - углеродсодержащие олигомеры и полимеры со сложной молекулярной структурой [1]. На данный момент применение гуминов по-прежнему ограничивается производством синтез-газа или жидкого топлива за счет термохимического превращения.

Развитие прогрессивных возобновляемых и экологически чистых технологий получения энергии является решением для целого ряда многочисленных экологических проблем. За последние 10 лет суперконденсаторы (СК) привлекают все большее внимание. И в настоящее время исследования в этой области сосредоточены на разработке новых углеродных материалов с более высокой пористостью, которая обеспечит более сильные взаимодействия материала электрода с адсорбированными ионами электролита и приведет к более высокой удельной емкости [2].

Нами разработан способ получения мезопористых углеродных материалов из гуминов, образующихся в качестве отходов в процессе синтеза ГМФ [3], путем карбонизации и химической активации. Полученный углеродный материал обладает высокой пористостью и отличными электрохимическими характеристиками, а высокая удельная емкость и стабильность при длительном циклировании в режиме заряд/разряд позволяют говорить о перспективности использования полученных материалов в качестве электродов СК.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-13-10444) на оборудовании ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ)

- [1] Mija, A., et al., Humins as promising material for producing sustainable carbohydrate-derived building materials. *Construction and Building Materials*, 2017. 139: p. 594-601.
- [2] Taberna, P.-L. and S. Gaspard, CHAPTER 9 Nanoporous Carbons for High Energy Density Supercapacitors, in *Biomass for Sustainable Applications: Pollution Remediation and Energy*. 2014, The Royal Society of Chemistry. p. 366-399.
- [3] Klushin, V.A., et al., Technological aspects of fructose conversion to high-purity 5-hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2016. 52(6): p. 767-771.

ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ТРИПЛЕТНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРЕНОВ МЕТОДОМ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

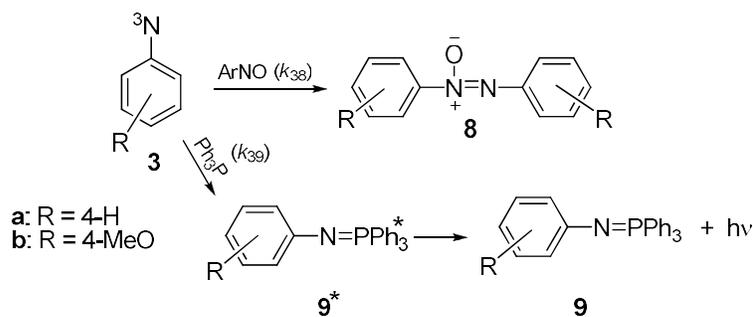
Шамукаев В.А., Чайникова Е.М., Сафиуллин Р.Л.

Уфимский институт химии РАН
450054, Уфа, просп. Октября, 71
kinetic@anrb.ru

Фотолиз или термолиз ароматических азидов и дезоксигенирование ароматических нитрозосоединений соединениями трехвалентного фосфора приводят к образованию ароматических нитренов в синглетном возбужденном состоянии. Их расходование может осуществляться по двум направлениям: расширение цикла с образованием дидегидроазепинов и интеркомбинационная конверсия в основное триплетное состояние. Реакции, в которых могут принимать участие триплетные нитрены, не очень разнообразны. Это образование соответствующих азосоединений, отрыв атома водорода от молекулы растворителя с образованием анилинов или N-алкиланилинов, взаимодействие с нитрозосоединениями, фосфинами, а также с молекулярным кислородом. Информация о кинетических параметрах этих реакций весьма скудна и ограничивается, в лучшем случае, несколькими константами скорости.

В нашей работе было показано, что хемилюминесценция, имеющая место при дезоксигенировании нитрозобензолов трифенилфосфином, может быть использована для измерения констант скорости взаимодействия интермедиатов реакции, триплетных нитренов, с компонентами системы – нитрозосоединениями и трифенилфосфином.

реакция	Т, К	константа скорости
3a + 1a → 8a	294	1.6×10^6 л моль ⁻¹ с ⁻¹
	283–313	[lg A = (9.8 ± 0.6), E _a = (20 ± 3)]
3b + 1b → 8b	263–303	$(9 \pm 2) \times 10^5$ л моль ⁻¹ с ^{-1c}
3a + Ph₃P → 9a	294	1.2×10^4 л моль ⁻¹ с ⁻¹



СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОТРАБОТАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ШУРТАНСКОГО НХК

Шарофова Д.Х.¹, Алимов З.А.², Даминова Ш.Ш.²

¹Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент

²ГП «Узбекско-Японский молодежный центр инноваций», Ташкент,
daminova_sh@mail.ru

Актуальность данной работы обусловлена получением дешевых сорбционных материалов для очистки воды на основе отходов промышленных производств. В работе исследованы кинетика сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов отработанным катализатором Шуртанского НХК, который импрегнировали - 2-амино-1-метилбензимидазолом (МАВ) и дитизоном (DTZ). Исходный отработанный катализатор прокачивали при 900°C для удаления остатков органических веществ. Кинетику сорбции ионов никеля и цинка исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора. Начальная концентрация ионов металлов составляла $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрацию ионов металлов до и после сорбции определяли методом атомной абсорбции (AAnalyst 800, Perkin Elmer).

Сорбция ионов металлов происходит на поверхности гранул, хорошо описывается моделью кинетики второго порядка и практически не зависит от диффузионных процессов внутри частицы (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты кинетики сорбции

Кинетическая модель	Образец		
	МАВ-Al ₂ O ₃	МАВ-Al ₂ O ₃	DTZ-Al ₂ O ₃
	Адсорбат		
	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Ni ²⁺
<i>1 порядок</i>			
Q^{Cal}_e (mmol·g ⁻¹)	0.25	0.95	0.71
k_1 (L·min ⁻¹)	0.05	0.02	0.004
R^2	0.7981	0.9206	0.8735
<i>2 порядок</i>			
Q^{Cal}_e (mmol·g ⁻¹)	0.25	0.83	0.65
k_2 (g·mmol·min ⁻¹)	1549	0.02	0.28
R^2	0.9977	0.9617	0.9954
<i>Диффузия внутри частицы</i>			
Q^{Cal}_e (mmol·g ⁻¹)	0.24	0.07	0.56
k_3 (mmol·min ^{1/2} ·g ⁻¹)	0.0002	0.04	0.004
R^2	0.6056	0.7496	0.9099

КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ γ -Fe₂O₃ С ДИОКСИДИНОМ

Шумилкин А.С., Верная О.И., Шабатин В.П., Шабатина Т.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет

Оксиды железа играют роль во многих геологических и биологических процессах, широко используются людьми. Они необходимы при производстве чугуна, красок, железной руды, электродов, керамики, цветных бетонов, пищевых красителей и добавок, а также являются катализаторами ряда промышленных процессов. Развитие широкого спектра технологий, основанных на синтезе и применении наноразмерных материалов в медицине и биологии, открыло новые возможности для магнетита и маггемита (γ -Fe₂O₃). На основе этих частиц разрабатываются препараты адресной доставки лекарственных средств за счет магнитного нацеливания.

В рамках настоящей работы методом соосаждения солей железа аммиаком были получены наночастицы магнетита, которые прокаливанием на воздухе при 250-300°C были окислены до маггемита. Водный раствор полученных частиц с диоксидином был заморожен впрыскиванием в жидкий азот и подвергнут лиофильной сушке. Полученные системы представляют собой частицы диоксида размерами 50-400 нм, включающие наночастицы маггемита размерами 2-50 нм. Состав конечных и промежуточных продуктов был подтвержден методами ИК- и УФ-спектроскопии, РФА, ПЭМ.

Работа выполнена при поддержке РФФ - 16-13-10365

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА УСТАНОВКАХ ЭКСТРУЗИОННОГО ТИПА

Яковлев И.Д., Киченин С.М., Нугманов О.К., Дебердеев Р.Я.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный технологический университет», город Казань, igor_d_yakovlev@mail.ru

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) – это продукт деструкции целлюлозы, отличающийся высокой степенью чистоты и высоким содержанием упорядоченной (кристаллической) части, она имеет порошкообразную морфологию и состоит из частиц, являющихся агрегатами микрокристаллитов целлюлозы деструктированной до предельной степени полимеризации.

Предлагается способ получения МКЦ при котором совмещаются процессы химической и механодеструкции. Это достигается путём пропускания, замоченной в слабом растворе щелочи (до 0,5 масс. %) и пероксида водорода (до 1 масс. %), целлюлозы через аппарат экструзионного типа с большими сдвиговыми напряжениями, что обеспечивает получение МКЦ со степенью кристалличности сопоставимой с образцами, полученными при химическом гидролизе.

Разные конфигурации экструзионной установки позволяли получать МКЦ с различным средним размером частиц и при этом с узкой кривой распределения частиц по размерам. В зависимости от исходного целлюлозного материала, удалось получить образцы со степенями кристалличности от 75 до 88%, средними размерами частиц от 7 до 50 мкм., средними степенями полимеризации от 96 до 203.

КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОФОРМ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО ПРЕПАРАТА ДИОКСИДИНА

*Кучина Ю.В.*², *Верная О.И.*¹, *Морозов Ю.Н.*^{1,2}, *Спектор Д.В.*¹,
*Шабатина Т.И.*¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия;

²Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, Москва, Россия.

Уменьшение размеров частиц лекарственных субстанций, а также синтез новых метастабильных полиморфных модификаций являются перспективными направлениями повышения эффективности известных лекарственных препаратов [1,2]

Нами разработан ряд криохимических методик, обеспечивающих получение наночастиц лекарственных субстанций с видоизмененной твердофазной структурой. Методики основаны на переводе исходного фармакопейного соединения в газовую фазу и организации направленного потока молекул к холодной поверхности.

В настоящем исследовании, путем совместной конденсации паров соединения и углекислого газа на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, была получена наночастица диоксицина - эффективного местного антибиотика широкого спектра действия. Для перевода исходного соединения в газовую фазу было использовано устройство, описанное в патенте [3].

Идентичность молекулярной структуры исходного диоксицина и его наночастицы была установлена методами ЯМР и УФ/Вид спектроскопии.

По данным рентгеновской дифракции криохимически модифицированный диоксидин представляет собой смесь двух недавно обнаруженных полиморфных модификаций – триклинной и моноклинной с преобладанием моноклинной формы.

По данным просвечивающей электронной микроскопии размер частиц криохимически модифицированного диоксицина лежит в диапазоне от 15 до 225 нм, средний размер частиц равен 107 нм. Согласно методу низкотемпературной адсорбции аргона, средний размер частиц, синтезированных наночастиц диоксицина составляет 120 нм.

Скорость растворения криохимически синтезированной наночастицы диоксицина по крайней мере в шесть раз превышает таковую для исходного фармакопейного препарата.

Работа выполнена при поддержке РФФИ - 16-13-10365

[1] L. Gao, G. Liu, J. Ma, X. Wang, L. Zhou, X. Li, J. Controlled Release, 2012, 160 (3), 418 – 430.

[2] K. Higashi, K. Ueda, K. Moribe, Adv. Drug Del. Rev., 2017, 117, 71 – 85.

[3] В.С. Комаров, С.П. Михалев, Ю.Н. Морозов, Г.Б. Сергеев, Патент РФ № 2295511.

ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ ZnSe.

*Гостев Ф.Е.¹, Шелаев И.В.¹, Айбуш А.В.¹, Костров А.Н.¹, Титов А.А.¹,
Кочев С.Ю.², Кабачий Ю.А.², Надточенко В.А.^{1,3}*

¹ Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН

² Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет

Методом широкополосной абсорбционной фемтосекундной спектроскопии изучены релаксационные процессы в квантовых точках ZnSe при возбуждении 30 фс импульсом на длине волны 360 нм. Диаметр наночастиц ZnSe был равен 3.7 ± 0.6 нм. Использован коллоидный раствор ZnSe в циклогексане. В дифференциальных спектрах были выявлены полоса выцветания на краю экситонной полосы поглощения ZnSe, полоса поглощения биэкситонного перехода с пиком около 420 нм и широкая бесструктурная полоса поглощения области от 440 до 750 нм. Из анализа спектра поглощения и люминесценции был измерен сдвиг экситонной полосы люминесценции $\delta_{\text{ХХ}} = 127$ мэВ. Из данных фемтосекундного фотолиза получена оценка величины биэкситонного взаимодействия $\Delta_{\text{ХХ}} \approx 75$ мэВ. Показано, что кинетика релаксации дифференциальных спектров описывается 3-х экспоненциальной зависимостью с временными константами и соответствующим вкладом амплитуд 1 пс (42%), 13 пс (22%) и 91 пс (17%). Предположительно, кинетическая компонента 1 пс (42%) относится к переносу дырок на поверхностные ловушки. Кинетические компоненты 13 пс (22%), 91 пс (17%), по-видимому, описывают процессы переноса электрона на мелкие и глубокие ловушки.

Работа выполнена при поддержке РФФ – 17-13-01506

Оглавление.

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	5
Асланов Л. А. Инжиниринг 2D нанокристаллов и гибридных материалов.....	6
Вайнер Б. Г. Возможности современного тепловидения в исследовании сорбционных процессов и каталитических реакций.....	7
Голубина Е. В. Взаимодействия	9
Гуревич С. А. Зарядовые эффекты в ансамблях металлических наночастиц и их проявление в катализе.....	11
Кокорин А. И., Колбанев И. В., Константинова Е. А., Миннеханов А. А., Свиридова Т. В., Свиридов Д. В. Фотогенерация, перенос и аккумуляция зарядов на поверхности наноксидных фотокатализаторов.....	13
Локтева Е. С. Каталитические технологии для решения глобальных проблем.....	14
Флид В. Р. О путях образования углеводородов на Земле	16
Шабатина Т. И., Верная О. И., Кучина Ю. В., Чернышев В. В., Шабатин В. П., Мельников М. Я., Барбур Л. Дж. Цвиттер-ионные лекарственные вещества – диоксидин: специфика межмолекулярных взаимодействий и супрамолекулярной структуры наноразмерных кристаллов	17
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	18
Аствацатуров Д. А. Влияние адсорбатов на ЭПР спектр оксида графита	19
Антонов Д. О. Оценка кислотности среды в порах и вблизи поверхности бинарных ксерогелей на основе диоксидов титана, кремния и циркония	20
Балакирева О. И., Семенов А. В., Тарасова И. В., Буртасов А. А., Вакаева С. С. Кинетика окисления этилолеата в присутствии гидроксильированных производных 2-стильбазола..	21
Батаева С. В., Каплин И. Ю., Строкова Н. Е., Локтева Е. С. $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{MnO}_x/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ катализаторы окисления сажи, полученные с использованием древесных опилок в качестве темплата.....	22
Безденежных В. А., Дегтярева Л. Ю., Марцинкевич Е. М., Дураков С. А., Флид В. Р., Замалютин В. В. Изучение реакции аллилирования норборнадиена аллилформиатом в присутствии Р- и N-содержащих лигандов	23
Бойченко А. Н., Кротова И. Н., Удалова О. В., Шилина М. И. Co-Ce-ZSM-5 в каталитическом окислении монооксида углерода кислородом.....	24
Болдырева Е. В., Клушин В. А. Исследование кинетики синтеза полиэтиленфураноата... 25	25
Волосатова А. Д., Каменева С. В., Фельдман В. И. Радиационно-индуцированные превращения изолированных молекул CH_3CN и CD_3CN в матрицах твердых благородных газов	26
Глыздова Д. В., Ведягин А. А., Цапина А. М., Каичев В. В., Тригуб А. Л., Тренихин М. В., Шляпин Д. А., Цырульников П. Г. Исследование структурных особенностей биметаллических Pd-M/сибунит (M: Zn, Ga, Ag) катализаторов жидкофазного селективного гидрирования ацетилена	27
Громова Я. А., Сарвин Б. А., Шабатина Т. И. Хиральные матрицы на основе	29
Данилов Ф. О., Шамсиев Р. С. Механизм гидрирования фенилацетилена на поверхности Pd (111) по данным DFT моделирования.	30
Дураков С. А., Флид В. Р., Смирнова А. А. Новые Гетерогенизированные каталитические системы в реакции аллилирования норборнадиена	31
Замалютин В. В., Безденежных В. А., Дураков С. А., Флид В. Р. Парамагнитные комплексы никеля в каталитических реакциях с участием норборнадиена.	33
Зинатуллина К. М., Храмеева Н. П., Касаикина О. Т., Кузьмин В. А. Кинетические особенности взаимодействия ресвератрола с тиолами.....	34

Бухаркина Т. В., Вержичинская С. В., Зинченко В. В., Сапожников В. И. Поведение кобальт-бромидного катализатора при окислении толуола в уксусной кислоте.	35
Иванин И. А., Али-заде А. Г. Теоретический анализ механизма катализа пероксидного окисления тиофена на иммобилизованных Cu(I)-содержащих ионных жидкостях.	37
Иванова Т. А., Чумакова Н. А., Голубева Е. Н. Кинетические закономерности высвобождения стабильного нитроксильного радикала TEMPOЛ из вспененного D,L-полилактида в буферный раствор.	38
Иост К. Н., Темерев. В.Л., Лупанова А.А., Борисов В.А., Суровикин Ю.В., Павлюченко П.Е., Гуляева Т.И., Савельева Г.Г., Шляпин Д.А., Арбузов А.Б., Ведягин А.А. Влияние предварительной обработки углеродного носителя сибунина на стабильность рутениевых катализаторов на его основе в условиях восстановительной атмосферы.....	39
Каплин И. Ю., Локтева Е. С. Влияние промотирующих добавок калия и кальция на свойства цинк-циркониевых катализаторов полного окисления СО.....	40
Карнаухов Т. М., Ведягин А. А., Черепанова С. В., Рогов В. А., Стояновский В. О., Мишаков И. В. Разработка двухкомпонентных оксидных систем на основе MgO для организации химических циклов.....	41
Клоков С. В., Локтева Е. С., Голубина Е. В., Парофазное гидрохлорирование хлорбензола в присутствии кобальт-углеродных нанокмозитов.	42
Коблова Л. Б., Газзаева Р. А., Поведение тетрагалогенпроизводных бициклопропанов в реакции нитрозиования.....	43
Короткевич А. А., Богородский С. Э., Голубева Е. Н., Попов В. К., Чумакова Н. А. Сверхкритическая флюидная микронизация биоразлагаемых полимеров с одновременной импрегнацией биологически активными веществами, содержащими нитроксильный парамагнитный фрагмент.	44
Кузин С. В., Чумакова Н. А., Голубева Е. Н. Кинетические закономерности высвобождения стабильного нитроксильного радикала TEMPOЛ из пленки D,L-полилактида в среде, имитирующей биологические жидкости.	45
Левитин В. В., Мельникова С. А., Пастухова Ж. Ю., Брук Л. Г. Кинетика и механизм процесса эпоксирирования аллилового спирта на титансиликалите (TS-1).....	46
Лемешева М. В., Кирюханцев-Корнеев Ф. В., Яцюк И. В. Изучение процессов высокотемпературного окисления наноструктурированных покрытий в системе Zr-Al-Si-V-N.....	48
Лизунова Е. Е., Любякина П. Н., Тамбасова Д. П., Лежнева М. Д., Ковалева Е. Г. Каталитическая активность ксиланазы, иммобилизированной на оксидах алюминия, в реакции гидролитического разложения ксилана.	49
Любякина П. Н., Лизунова Е. Е., Тамбасова Д. П., Ковалева Е. Г. Каталитическое разложение N-ацетилированного хитозана специфическим ферментом, иммобилизованным на гамма оксиде алюминия.	50
Крисюк Б. Э., Мамин Э. А., Попов А. А. Квантовохимическое моделирование реакции термического распада цепей полиэтилена и диенового каучука.	51
Марцинкевич Е. М., Афаунов А. А., Родионов А. С., Флид В. Р., Брук Л. Г. Каталитическая гомо- и кросс-конденсация пропионового альдегида.....	52
Нгуен В. М., Конюхов Ю. В. Кинетические закономерности водородного восстановления нанопорошка железа в различных слоях.....	53
Немыгина Н. А., Бахвалова Е. С., Никошвили Л. Ж., Сидоров А. И., Сульман Э. М. Использование биметаллических безлигандных катализаторов на основе сверхсшитого полистирола в реакции Сузуки.....	55
Николаева В. В., Фенин А. А., Федорова Л. В., Тарасова Н. В., Косолапов Н. В., Косторная Д. Р. Реакционная способность оксикоричных кислот и родственных соединений.	56
Новицкий Г. О., Козлов М. И. Динамика переноса энергии в фотосистеме II шпината.....	57

Г. М. Остроумова. Моделирование нуклеации углеродных наноструктур из газовой фазы на основе реакционных потенциалов.	58
Поликарпова П. Д., Акоюн А. В., Анисимов А. В. Реакционная способность сульфидов, присутствующих в бензиновой и дизельной фракциях, в условиях окисления газового конденсата.	59
Попова Д. В., Викулова М. А., Третьяченко Е. В. Влияние условий протонирования полититаната калия на кинетику и механизм сорбции ионов железа (III).....	60
Ребрикова А. Т., Чумакова Н. А., Воробьев А. Х., Коробов М. В. Подвижные слои сорбированной жидкости в межплоскостном пространстве оксида графита.	61
Рябошайка Д. А., Локтева Е. С., Голубина Е. В., Липатова И. А., Школьников Е. И. Влияние способа приготовления носителя и модификации $H_2Si(W_2O_7)_6 \cdot nH_2O$ на каталитические свойства Ni/Al_2O_3 в реакции гидродехлорирования хлорбензола.	62
Мельников М. Я., Громов О. И., Пергушов В. И., Помогайло Д. А., Сорокин И. Д. Фотохимия катион-радикалов циклогексеноксида в фреоновых матрицах.	64
Стабильность УЮ-66 в качестве подложки для никелевых катализаторов парофазного гидродехлорирования хлорбензола.	65
Тарасенко О. Е., Викулова М. А., Третьяченко Е. В., Гороховский А. В. Кинетические и термодинамические параметры сорбции ионов никеля (II) на базовом полититанате калия.	66
Темерев В. Л., Ведягин А. А., Иост К. Н., Пирютко Л. В., Староконь Е. В., Шубин Ю. В., Плюснин П. Е., Черепанова С. В., Володин А. М., Кенжин Р. М., Стояновский В.О., Шляпин Д.А. Адсорбционно-каталитическая система на основе $Ag/ZSM-5$ и $Pd/\gamma-Al_2O_3$ для нейтрализации автомобильного выхлопа в условиях холодного старта.	67
Федоров Р. А., Акоюн А. В., Анисимов А. В. Пероксидное обессеривание сырой нефти.	68
Чистов Д. Л., Иванова И. И., Пономарева О. А. Кинетика коксообразования при синтезе изопрена из формальдегида и изобутилена на алюминийсодержащих ВЕА.	69
Шишова В. В., Каплин И. Ю., Локтева Е. С. Окисление CO на $CE_{0.8}ZR_{0.2}O_2$ катализаторе, модифицированном оксидами марганца.	70
Шлапаков Н. С., Анаников В. П. Фоторедокс-каталитические реакции в системе тиол-алкин.	71
Эжжеленко Д. И., Николаев С. А., Кротова И. Н., Егоров А. В., Чумакова Н. А., Чистяков А. В., Жарова П. А., Арапова О. В., Губанов М. А. Активные центры АУ-М катализаторов конверсии этанола в бутанол-1.	72
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	73
Али-заде А. Г., Каталитическая активность $Cu(I)$ - и $Cu(II)$ -содержащих иммобилизованных ионных жидкостей в окислении тиофена.....	74
Аминова Р. М., Миронов В. Ф. К вопросу о механизме стереоселективной- P^VCO/P^VOC – перегруппировки в ряду фосфоранов на основе DFT расчетов.....	75
Аференок А. С., Боченков В. Е. Моделирование оптических свойств наночастиц золота, имеющих форму диска с двумя отверстиями.	76
Барабоскин Н. М., Дзябченко А. В. Модель эффективных зарядов и предсказание кристаллической упаковки молекул фуразанотетразиндиоксида (ФТДО).....	77
Сафарова И. В., Шарипова Г. М., Булякова Р. Д., Хайруллина В. Р. Анализ взаимосвязи.	80
Бучельников А. С., Дерябина Т. А., Евстигнеев М. П., Влияние самоассоциации молекул ароматических лекарственных препаратов на кинетику их метаболизма.	81
Ван Ч., Бауман Ю. И., Мишаков И. В., Стояновский В. О., Ведягин А. А. Разложение 1,2-дихлорэтана на $Ni-Pd$ катализаторе в реакторах различного типа.	82
Виноградов А. Е., Ланина К. С. Синтез и адсорбционные свойства сульфатированного гамма-оксида алюминия.....	83

Денисова К. О., Николичева В. И., Волкова А. В., Румянцев Р. Н., Ильин А. А. Каталитическое разложение закиси озота на феррите кобальта.....	85
Газеева Д. Р., Васильев В. Ю. Яруллин А. Р., Галимов Д. И. Хемилюминесценция при каталитическом разложении воды под действием $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	86
Гайнуллина А. Э., Гарифуллина Г. Г. Влияние добавок вторичных аминов на инициированное окисление этилбензола.....	87
Гончарова А. А., Рудь Д. В., Степачева А. А. Получение Биодизельного топлива методом деоксигенирования на платиновом катализаторе.....	88
Гордеев В. В., Кондаков С. Э. Особенности применения струйного принтера для нанесения витаминов на подложки различного типа.....	89
Эжжеленко Д. И., Николаев С. А., Кротова И. Н., Егоров А. В., Чумакова Н. А., Чистяков А. В., Жарова П. А., Арапова О. В. Au-Pd катализаторы конверсии этанола в бутанол-1..	91
Дарюхина Н. Ю., Сторожок Н. М., Дарюхина Е. Н. Кинетические закономерности совместного ингибирующего действия дибунола и каликсаренов.....	92
Дементьев А. Ю., Шабатина Т. И., Морозов Ю. Н. Получение и физико-химические свойства наночастиц серебра, капсулированных в поли-(пара-ксилилене) и покрытых слоем аморфного углерода.....	93
Денисов Е. Т., Денисова Т. Г. Факторы, влияющие на реакционную способность атомов хлора в реакциях с галоидалканами.....	94
Епишев В. В., Верная О. И., Шабатин В. П., Шабатина Т. И. Синтез наночастиц меди восстановлением высокодисперсного безводного формиата меди водородом.....	95
Ихалайнен Е. С., Белоусов Ю. А. Применение метода РФА для определения состава и степени деградации костной ткани.....	96
Ишанкулов А., Саидов А. Ш., Тухтаев Д. Б., Халмурадов Т., Мухамадиев Н. К. Квантово- химическое обоснование реакции гомовератрилами́на с триптофаном.....	97
Карлова Д. О., Верная О. И., Шабатин В. П., Шабатина Т. И. Синетз и антибактериальная активность гибридных систем Ag/бычий сывороточный альбумин, Ag/альгинат Са.....	98
Корнейчук А. Я. Анализ с помощью метода естественных связывающих орбиталей конформационной устойчивости производных гидроксипиперидина.....	99
Котомкин А. В., Русакова Н. П., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д. Внутреннее вращение в радикалах 1,1-дифторалканов.....	100
Лапшин М. А., Волкова А. В., Светушков А. Д., Ильин А. А., Румянцев Р. Н. Механохимический синтез и исследование каталитических свойств железохромовых катализаторов конверсии СО.....	101
Лобанова Е. М., Боченков В. Е. Моделирование свойств димеров золотых наночастиц треугольной формы.....	102
Лукьянова Е. С., Громова Я. А., Шабатина Т. И. Получение и физико-химические свойства гибридной наносистемы.....	103
Макеева Д. А., Куликов Л. А., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Мезопористые ароматические каркасы: стабилизация наночастиц палладия для реакции кросс-сочетания Хека.....	104
Махмудов М. Б., Саидов А. Ш., Мурзатаева З., Мухамадиев Н. К. Квантово-химическое изучение реакции конденсации и циклизации гомовератрилами́на с янтарной кислотой. .	105
Мирошниченко А. А., Пилецкая А. А. Исследование кинетических закономерностей сорбции хлорокомплексов родия (III) и рутения (III) на смоле Purolite S-985.....	106
Момзяков А. А., Фадеева К. С., Дебердеев Р. Я. Исследование закономерностей механосинтеза олигомерных материалов путем комплексного воздействия деформации сдвига и высокого давления.....	107
Мурадова Д. К., Мурадов К. М., Мухамадиев Н. К. Нитрилы – исходные вещества для получения аминов.....	108

Мурадова Д. К., Анваров Т. У. Макрокинетика реакции цианирования высших спиртов.	109
Мухамадиев А. Н., Файзуллаев Н. И. Газохроматографическое изучение реакции каталитического превращения метана в метанол.	110
Филатова А. Е., Мушинский Л. С., Матвеева В. Г., Сульман Э. М., Долуда В. Ю. Кинетика жидкофазного гидрирования нитробензола в присутствии Ru содержащих катализаторов.	111
Нуждина А. В., Верная О. И., Шабатина Т. И. Синтез гибридных систем Ag/диоксидин/желатин и Cu/диоксидин/желатин. Определение их физических свойств и антибактериальной активности.	112
Ольшанова А. С., Кротова И. Н., Удалова О. В., Шилина. Спектральные и каталитические свойства модифицированного солями кобальта и палладия цеолита ZSM-5.	113
Парадаев О. Т., Данияров Б. Т., Эсбергенова Б. З., Даминова Ш. Ш. Кинетика сорбции ионов золота на N,P,S-содержащих импрегнированных сорбентах.....	114
Пейсикова А. В., Верная О. И., Шабатин В. П., Шабатина Т. И. Криохимический синтез гибридных наноконпозитов железа с диоксидином.	115
Петрова А. В., Гарифуллина Г. Г. Синергический эффект ингибирующей композиции..	116
Подзорова М. В., Тертышная Ю. В., Попов А. А. Термическая деструкция композиций полилактид – полиэтилен.	117
Покидова Т. С. Параболическая модель согласованного молекулярного распада фторалканов.	118
Потапова Н. В., Круговов Д. А., Березин М. П., Касаикина О. Т. Гетерогенные катализаторы радикальных процессов с участием катионных ПАВ.....	119
Проценко И. И., Никошвили Л. Ж., Сульман Э. М. Кинетическое моделирование реакции гидрирования левулиновой кислоты с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора.	120
Рузибоева М. М., Стрижевская А. А., Кадирова З. Ч., Махмудов Х. Э. Кинетика фотодеградациии на фотокатализаторах на основе сфалерита и молибденита и вольфрамата висмута.	121
Русакова Н. П., Туровцев В. В., Чернова Е. М., Орлов Ю. Д. Внутреннее вращение в пропилгидридсульфоне.....	122
Саидов А. Ш., Мухамадиев А. Н., Мухамадиев Н. К. Изучение кинетики реакции образования 6,7-диметокси-1-(1H-индол-3-ил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина методом ВЭЖХ.	123
Сайиткулов Ш. М., Узоков Ж., Саидов Х. М., Мухамадиев Н. К. Изучение текстурных характеристик оксида кремния как носителя катализаторов.	124
Якупова Р. Л., Сафарова Д. И., Мурзагулова Э. И., Сафиуллин Р. Л. Зависимость антирадикального действия 6-амино-2,3-дигидро-2-тиоксо-4(1H)-пиримидинона от строения пероксильного радикала.	125
Симанова А. Ю. Степачева А. А. Получение стеарилового спирта методом жидкофазного гидрирования в среде неполярного растворителя.....	127
Шамсиев Р. С., Соколов И. Е. Моделирование каталитической деоксигенации пропановой кислоты на кластере Pd ₁₃	128
Соловьев А. В., Верная О. И., Шабатин В. П. Шабатина Т. И. Криохимический синтез высокодисперсного порошка магнетита.	129
Хаджихамедов Ф. З. Стрижевская А. А., Кадирова З. Ч., Махмудов Х. Э. Фоторазложение полимерных матриц и красителей в присутствии оксалатов железа.	130
Сухачев Я. П., Прозоров Д. А., Афинеевский А. В., Чельшева М. Д., Никитин К. А., Жилин М. А. Исследование и сравнение скелетного и нанесенного на силикагель	

никелевого катализатора по активности и максимальной величине адсорбции водорода из воды.	131
Сытченко А. Д., Кирюханцев-Корнеев Ф. В. Исследование зависимости кинетики массопереноса от параметров процесса ЭИЛ электродами TiCNiCr.....	133
Тафилевич А. Н., Докучиц Е. В., Минюкова Т. П. Синтез спиртов на оксиде LaCoO ₃ со структурой перовскита.	135
Тихонов А. В., Каплин И. Ю., Локтева Е. С. Высокая эффективность CeO ₂ , Ce _{0.9} Sn _{0.1} O ₂ и CuO/Ce _{0.9} Sn _{0.1} O ₂ , полученных темплатным методом, в реакции окисления СО.....	136
Торбина В. В., Иванчикова И. Д., Холдеева О. А., Водянкина О. В. Окисление пропиленгликоля на пористых координационных полимерах.	137
Тугульдурова В. П., Фатеев А. В., Водянкина О. В. Физико-химические особенности образования азотсодержащих гетероциклов при взаимодействии ацетальдегида и глиоксаля с аммиаком.....	138
Туровцев В. В., Орлов Ю. Д. Расчет термодинамических свойств веществ с учетом внутреннего вращения.	139
Ульянкина А. А., Смирнова Н. В. Синтез фотокаталитически активных наноматериалов с использованием переменного импульсного тока.	141
Фадеева К. С., Момзяков А. А., Яковлев И. Д., Киченин С. М., Дебердеев Р. Я., Нугманов О. К. Разработка технологии получения грубодисперсной и наноцеллюлозы из недревесного растительного сырья.	142
Фахрутдинова Е. Д., Палатова А. В., Юнакова В., Светличный В. А. Получение высокодефектного TiO ₂ методом импульсной лазерной абляции.	144
Фуран А. Н., Верная О. И., Шабатин В. П., Шабатина Т. И. Криохимический синтез высокодисперсного порошка магнетита.	146
Худякова Т. Е., Никошвили Л. Ж., Kiwi-Minsker L. Разработка эффективного палладий содержащего полимерного катализатора селективного гидрирования алкинолов.	147
Рузибова М. М., Стривевская А. А., Кадирова З. Ч., Хужамбердиев М. И. Моделирование поверхности фотокатализатора вольфрамата висмута путем модификации церием.....	148
Чусь Ю. А., Клушин В. А., Чернышева Д. В. Получение мезопористого активированного углерода для суперконденсаторов.....	149
Шамукаев В. А., Чайникова Е. М., Сафиуллин Р. Л. Измерение констант скорости реакций триплетных ароматических нитренов методом хемилюминесценции.	151
Шарофова Д. Х., Алимов З. А., Даминова Ш. Ш. Сорбция ионов тяжелых металлов на отработанном катализаторе шуртанского НХК.....	152
Шумилкин А. С., Верная О. И., Шабатин В. П., Шабатина В. П. Криохимический синтез нанокмпозитов γ -Fe ₂ O ₃ с диоксином.....	153
Яковлев И. Д., Киченин С. М., Нугманов О. К., Дебердеев Р. Я. Получение микрокристаллической целлюлозы на установках экструзионного типа.....	154
Кучина Ю. В., Верная О. И., Морозов Ю. Н., Спектор Д. В., Шабатина Т. И. Криохимический синтез и физико-химические свойства наноформ антибактериального препарата диоксидаина.....	155
Гостев Ф. Е., Шелаев И. В., Айбуш А. В., Костров А. Н., Титов А. А., Кочев С. Ю., Кабачий Ю. А., Надточенко В. А. Фемтосекундная лазерная спектроскопия экситонных состояний в квантовых точках ZnSe.	156

XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике:
сб. трудов
Под редакцией Мельникова М.Я., Верной О.И.

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
2018

Подписано в печать 22.02.2018 г.

Тираж 200 экз.