

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

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

Пансионат «Березки»  
Московская область,  
2012 год

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

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

Пансионат «Березки»  
Московская область,  
2012 год

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

## **ОРГКОМИТЕТ**

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

## **ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ**

*Председатель* – академик А.Л. Бучаченко

академик В.В. Лунин, академик С.М. Алдошин, академик В.И. Минкин,  
академик С.Н. Хаджиев, академик А.А. Берлин, профессор М.Я. Мельников,  
д.х.н. Т.Н. Ростовщикова, академик Р.З. Сагдеев, профессор Б.М. Ужинов,  
профессор С.Я. Уманский, профессор Б.Р. Шуб, профессор А.Х. Воробьев

Школа-симпозиум проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-06817-моб\_г).

# **ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

# НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ЧТО ПОМОГАЕТ И ЧТО МЕШАЕТ РАЗВИТИЮ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ?

В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН  
Ленинский пр. 47, Москва. эл.почта: [val@ioc.ac.ru](mailto:val@ioc.ac.ru)

На протяжении последних десятилетий наночастицы привлекают особое внимание исследователей как перспективные и высокоэффективные компоненты лекарственных и диагностических препаратов, датчиков, сенсоров, материалов нового поколения, устройств микроэлектроники и в целом ряде других приложений. Выдающихся результатов удалось добиться при применении наночастиц в качестве катализаторов различных химических процессов. Среди достоинств наночастиц при этом отмечают высокие значения отношения величины поверхности к объему и возможность контроля формы частиц, что в свою очередь дает возможность регулировать их химические свойства. Круг реакций, катализируемых наночастицами переходных металлов, достаточно широк: это реакции кросс-сочетания, активации С-Н и С-С связей, гидрирования, циклизации и циклоароматизации, окисления, переработки отходов и целый ряд других процессов.

Недавние исследования дали ответ на ряд вопросов о природе химических реакций с участием наночастиц в растворе. К числу проблем фундаментальной важности относится взаимопревращение активных форм катализатора и влияние этого процесса на активность и селективность, проявляемые в химических реакциях. От решения данной проблемы напрямую зависит возможность создания высокоэффективных и рециклизуемых каталитических систем [1].

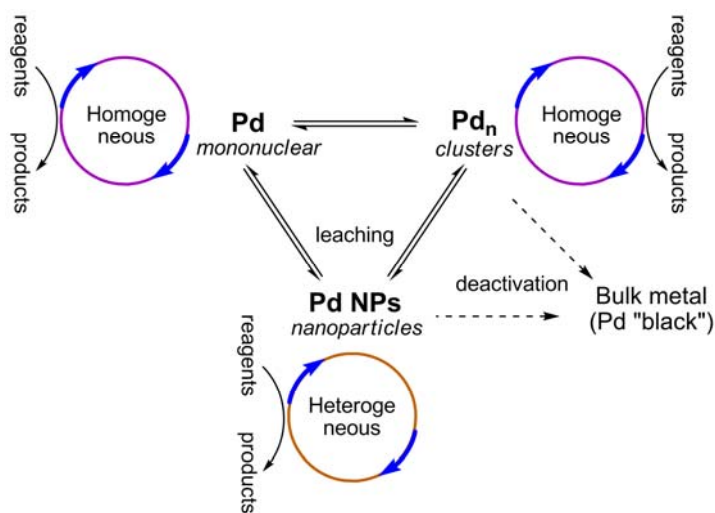


Схема 1. Взаимопревращение активных форм катализатора в растворе.

## Литература

- [1] V. P. Ananikov et al. (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6637. (b) *Organometallics* **2012**, *31*, 1595. (c) *Organometallics* **2012**, *31*, 2302. (d) *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1596. (e) *Chem. Eur. J.*, **2011** *17*, 12623. (f) *Synlett*, **2011**, 2021. (g) *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 4011. (h) *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, *352*, 2979. (i) *Organometallics*, **2010**, *29*, 5098. (j) *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 2063.

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КОНЦЕРТНОГО КЛАСТЕРНОГО КАТАЛИЗА

*Джабиев Т.С.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ИПХФ РАН,  
123432, пр. Акад. Семенова 1, Черноголовка, Россия. E-mail: [timur@cat.icp.ac.ru](mailto:timur@cat.icp.ac.ru)

Кинетика концертных многосубстратных жидкофазных реакций в координационных сферах кластерных катализаторов зависит от среды в связи с участием кластеров в различных равновесиях. Этими равновесиями наиболее часто выступают либо внутренние равновесия, либо внешние, так называемые наноэлектродные равновесия, в случае внутрикластерных многоэлектронных окислительно-восстановительных процессов.

Внутренние равновесия вмешиваются в кинетику концертных реакций в том случае, когда кроме самих кластерных катализаторов нет других реагентов (в том числе растворителя), которые взаимодействуют с активными кластерами. Концентрация активных кластеров в этом случае зависит от равновесий с неактивными, не содержащими необходимого количества окислительных эквивалентов (дырок) при многоэлектронном окислении молекул субстрата, или восстановительных эквивалентов при восстановлении молекул субстрата. Константы равновесий в этих процессах, как правило, зависят от редокс-потенциалов соответствующих пар, и кинетические кривые могут сильно различаться.

Наноэлектродные равновесия могут влиять на суммарный процесс в тех случаях, когда внутренние равновесия не играют заметной роли по каким-либо причинам. В этом случае наноразмерный кластер аналогично макроэлектроду из благородного металла принимает соответствующий «потенциал», т.е. степень окисления составляющих катализатор частиц или число дырок (или электронов), необходимых для осуществления реакции. Как правило, в таких условиях наблюдается биномиальное распределение дырок (электронов) по ансамблю кластерных катализаторов и наблюдаемые кинетические кривые многоэлектронных процессов имитируют кинетику обычных химических реакций разных порядков, порой необычно высоких.

В докладе предполагается обсудить ряд такого рода процессов, в которых одна и та же реакция может описываться различными кинетическими кривыми.

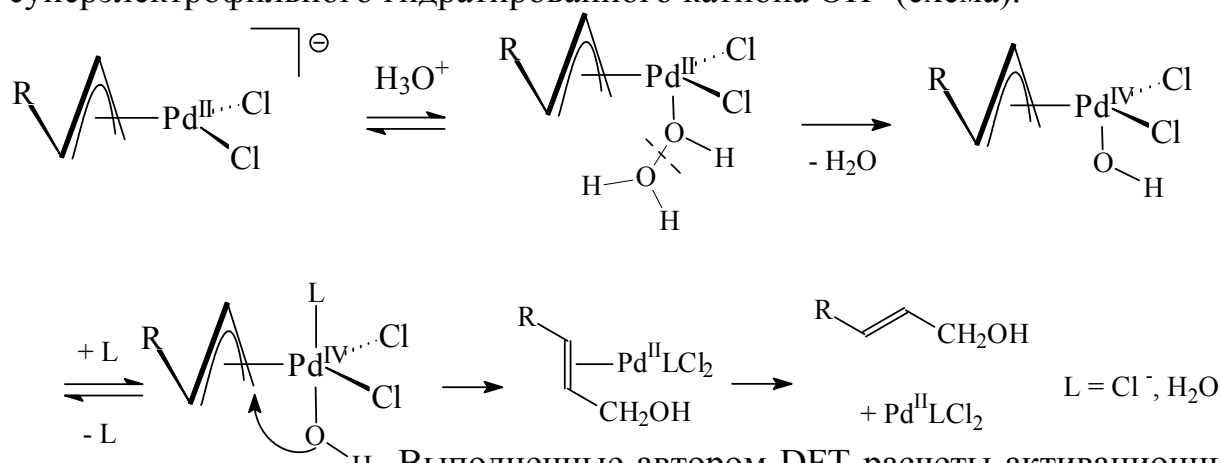
*Работа поддержана грантом ОХНМ РАН (программа №1).*

# КИНЕТИЧЕСКОЕ И DFT ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ РЕАКЦИЙ АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (IV)

Евстигнеева Е.М.

Московский государственный университет тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова, Москва, [eme2003@list.ru](mailto:eme2003@list.ru)

В последние годы интенсивно исследуются комплексы палладия с необычно высокой степенью окисления +4. Эти комплексы являются интермедиатами каталитических реакций, основанных на последовательности превращений Pd(II)/Pd(IV). Для катализа комплексами Pd(II)/Pd(IV) по сравнению с традиционными каталитическими системами Pd(0)/Pd(II) наблюдаются необычные механизмы и реакции [1-3]. Совместное использование кинетических исследований и DFT расчетов позволило автору предложить новый механизм генерирования комплексов Pd(IV) в водных подкисленных растворах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с участием суперэлектрофильного гидратированного катиона OH<sup>+</sup> (схема).



Данная работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 10-03-01035-а.

[1] K. Muñiz. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 9412 [2] P. Sehnal, R.J.K. Taylor, I.J.S. Fairlamb. *Chem. Rev.* 2010, **110**, 824 [3] T.W. Lyons, M.S. Sanford. *Chem. Rev.* 2010, **110**, 1147 [4] Е.М. Евстигнеева, С.М. Калабин, А.П. Белов. *Коорд. химия.* 1995, **21**,53.

# СТАБИЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

*Тарханова И.Г.*

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, [itar\\_msu@mail.ru](mailto:itar_msu@mail.ru)

В докладе рассмотрены основные пути решения проблемы низкой стабильности металлокомплексных инициаторов в жестких условиях радикальных процессов. Предложены подходы к созданию эффективных металлокомплексных катализаторов: иммобилизация на поверхности минеральных носителей, использование лигандов, способных к обратимым превращениям в ходе каталитического процесса, применение донорных добавок, препятствующих разрушению органических компонентов металлокомплексов.

Выбор модельных процессов обусловлен их практической значимостью. Реакции полигалогеналканов (реакция Хараша, гидродехлорирование с использованием органических доноров водорода) представляются перспективными способами утилизации токсичных запрещенных к использованию соединений для получения ценных технологических продуктов. Окисление меркаптанов является важным этапом очистки углеводородного сырья, а поиск эффективных каталитических систем связан с ужесточением требований к экологической безопасности нефтехимических процессов.



# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ХИНОНИМИНА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ С 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛОМ

*Гадомская А.В., Гадомский С.Я., Варламов В.Т.*

Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
Черноголовка Моск. обл., e-mail: [varlamov@icp.ac.ru](mailto:varlamov@icp.ac.ru)

Необратимое расщепление тиолов в реакциях с хинонными соединениями (хинонами и хинониминами) является одним из важнейших факторов высокой токсичности хинонных соединений, и поэтому изучение механизма указанных реакций представляет значительный интерес для биохимии и медицины. До недавнего времени считалось, что эти реакции протекают по гетеролитическому механизму, хотя глубокие кинетические исследования реакций не проводились. При изучении кинетики реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина  $C_6H_5-N=C_6H_4=N-C_6H_5$  (**QDI**) с 2-меркаптобензотиазолом (**RSH**) в хлорбензоле мы установили, однако, что вопреки общепринятым представлениям такие реакции могут протекать по радикально-цепному механизму. Цепной механизм реакции был доказан нами с использованием прямого приема введения инициатора, в качестве которого использовался тетрафенилгидразин. Длина цепи реакции при 343 К и концентрациях реагентов  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> составляет несколько десятков звеньев.

Для выяснения зависимости кинетических закономерностей реакции от структуры хинонимина, мы изучили кинетику реакции **RSH** с N-фенил-1,4-бензохинонмоноиминном  $C_6H_5-N=C_6H_4=O$  (**QMI**), близким аналогом **QDI**. Оказалось, что порядки реакции **QMI** + **RSH** ( $n_{QMI} = 1$  и  $n_{RSH} = 1.80 \pm 0.04$ ) практически совпадают с порядками реакции **QDI** + **RSH**. В то же время, очень слабая зависимость скорости от присутствия инициатора указывала на то, что реакция **QMI** с **RSH**, в отличие от реакции **QDI** с **RSH**, протекает по нецепному механизму. Также неожиданным оказалось действие одного из продуктов реакции 4-гидроксидафениламина  $C_6H_5-NH-C_6H_4-OH$  (**H<sub>2</sub>QMI**), добавки которого вызывали не торможение, а наоборот, ускорение реакции, причем эффект добавки **H<sub>2</sub>QMI** возрастал при увеличении концентрации **RSH**. Проведенный нами кинетический анализ полученных результатов указывал на то, что реакция **QMI** с **RSH**, в отличие от аналогичной реакции **QDI** с **RSH**, протекает по радикальному, но нецепному механизму. Предложенный механизм реакции **QMI** + **RSH** хорошо согласуется с экспериментальными данными, что позволило количественно описать кинетические закономерности реакции.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ АССОЦИАЦИИ: СЕЧЕНИЯ РАССЕЯНИЯ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ SiP

*Голубев Н.В.<sup>1,2</sup>, Антупов С.В.<sup>2</sup>, Gustafsson M.<sup>2</sup>, Nyman G.<sup>2</sup>*

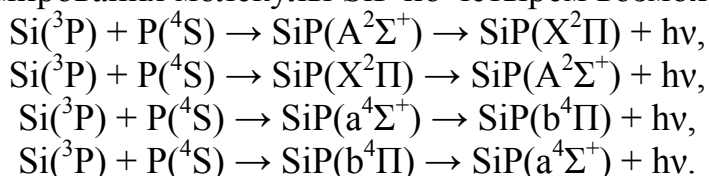
<sup>1</sup>Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, [nik.v.golubev@gmail.com](mailto:nik.v.golubev@gmail.com)

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Molecular Biology, University of Gothenburg, Gothenburg, Sweden

Процесс формирования молекулы из двух сталкивающихся фрагментов, стабилизирующихся путем спонтанного испускания фотона, называется излучательной ассоциацией. Данный механизм важен в межзвездном пространстве, где плотность чрезвычайно низка, и формирование молекул путем трехчастичных столкновений практически исключено [1].

Лабораторные измерения сечений рассеяния и констант скорости для реакций излучательной ассоциации очень сложны и были выполнены только для ряда ионных систем [2]. Однако, существуют методы расчета сечений и констант скорости с помощью полуклассической или квантовомеханической теорий [3].

В данной работе мы провели расчет констант скорости и сечений рассеяния для формирования молекулы SiP по четырем возможным путям:



Прямой вклад в константу скорости был рассчитан двумя вариантами полуклассической теории. Резонансный вклад был оценен с помощью уравнения Брейта-Вигнера. Также было показано, что базовая линия сечения, получаемого квантовомеханической теорией возмущений, полностью совпадает с ограниченным вариантом полуклассической теории. В свою очередь, положения и ширины резонансов находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными из уравнения Брейта-Вигнера.

Нами впервые было проведено изучение резонансных явлений для данной системы. Полученные результаты могут сыграть важную роль в построении моделей формирования и эволюции сверхновых звезд.

1. Babb and Kirby. *The Mol. Astr. of St. and G.*, Clarendon Press, Oxford, 1998.
2. Gelich D. and Horning S. *Chem. Rev.*, 92(7): 1509–1539, 1992.
3. Gustafsson M. *et al. J.Chem.Phys.*, 137(10) : 104301, 2012.

# СТРОЕНИЕ АЛКИЛЬНЫХ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) – ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА ТЕТРАХЛОРОКУПРАТОВ ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЯ

*Громов О.И., Зубанова Е.М., Голубева Е.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я.*

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Комплексы меди с алкильными фрагментами могут быть интермедиатами каталитических реакций. Они обладают высокой реакционной способностью, и их удается стабилизировать только в замороженных матрицах или на поверхности носителей при пониженных температурах. В результате фотолиза тетрахлорокупратов четвертичного аммония в замороженном растворе образуются радикалы алкильного типа, соединения меди (I) и два парамагнитных комплекса меди, ранее обозначенных как **1-Cu** и **2-Cu** [1]. Состав и строение **1-Cu** были установлены методом ЭПР и с помощью квантово-химических расчетов. Было показано, что в координационную сферу меди входят два атома хлора и алкильный фрагмент [2].

Получены UV-Vis спектры продуктов фотолиза тетрахлорокупрата четвертичного аммония. На основе сравнения изменения интенсивности полос UV-Vis спектра и спектра ЭПР продуктов фотолиза в интервале температур 77К – 118К определены полосы в видимом спектре, принадлежащие **1-Cu** и **2-Cu**. Произведен расчет энергий электронных переходов и соответствующих сил осцилляторов для модельных соединений  $\text{Cu(II)Cl}_2\text{R}$  и  $\text{Cu(II)Cl}_3\text{R}$ , где  $\text{R} = (-\text{C}_6\text{H}_{12})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3^+$ , методом TD-DFT/B(38HF)P86/aug-def2-TZVPP. Совпадение расчетных спектров  $\text{Cu(II)Cl}_2\text{R}$  и  $\text{Cu(II)Cl}_3\text{R}$  и экспериментальных спектров **1-Cu** и **2-Cu** соответственно позволяет приписать **2-Cu** общую формулу  $\text{Cu(II)Cl}_3\text{R}$ . Для  $\text{Cu(II)Cl}_3\text{R}$  в рамках метода DFT/B(38HF)P86/CP(PPP)/IGLO-III были рассчитаны параметры спин-гамильтониана, они были использованы в качестве начального приближения при интерпретации спектра ЭПР фотолизованного тетрахлорокупрата тетрагексиламмония. Полученный спектр ЭПР **2-Cu** находится в согласии с теоретическим спектром  $\text{Cu(II)Cl}_3\text{R}$ . Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-03-00603-а и 12-03-31130 мол-а).

## Литература

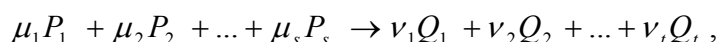
1. A. V. Lobanov, E. N. Golubeva, M. Ya. Mel'nikov, *Mendeleev Commun.*, 2010, **20**, 343.
2. E.N. Golubeva, O.I. Gromov and G.M. Zhidomirov *J. Phys. Chem. A* 2011, **115**, 8147–8154.

# НОВАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

*Гуськов П.О., Смоленский Е.А.*

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им.  
Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), Москва, [smolensk@server.ioc.ac.ru](mailto:smolensk@server.ioc.ac.ru)

Определение всей совокупности элементарных стадий, образующих  
сложный химический процесс



где  $P_i, Q_i$  - молекулы, участвующие в реакции,  $\mu_i, \nu_i$  - стехиометрические коэффициенты, необходимо для построения кинетических моделей изучаемой реакции. Нами рассмотрена классификация химических реакций, составленная в цифровом виде, с помощью которой можно выделить совокупности реакций, каждая из которых характеризуется тождественной цифровой формальной кинетической схемой.

Введённый термин “*F*-изоморфизм (фактор-изоморфизм) натуральных чисел” позволяет построить классы изоморфных *цифровых индексов*, характеризующих реакции, формальное описание которых представляется тождественными схемами кинетических уравнений.

В результате построения классов *F*-изоморфных цифровых индексов реакций определён *N* – класс, представляющий собой совокупность реакций (брутто-реакций, элементарных стадий), в которых участвуют *N* различных атомов (элементов). Каждый *N* – класс делится на подклассы  $\{N; n_1, n_2, \dots, n_k\}$ ,

при этом  $n_i \leq n_{i+1}$ ,  $\sum_{i=1}^k n_i = N$ .

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОЛЯМИ АЛЮМИНИЯ И НИКЕЛЯ АЛЮМОСИЛИКАТЫ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ Н-ДОДЕКАНА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

*Есманский А.С., Шилина М.И., Ланин С.Н.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, г. Москва, [bronskiy@list.ru](mailto:bronskiy@list.ru).

Работа посвящена выявлению влияния природы оксидных носителей и способов их модифицирования на адсорбционные и каталитические свойства синтезированных образцов в реакциях превращения парафинов. На примере жидкофазной конверсии н-додекана рассмотрена каталитическая активность высококремнистых ( $\text{Si/Al}=15\div 40$ ) алюмосиликатов кристаллического (цеолиты ZSM-5, BEA) и аморфного (Perlkat 46-10 и 79-3 компании BASF) строения. Показано, что немодифицированные аморфные носители практически неактивны в жидкофазных превращениях н-додекана при температурах  $120\div 180$  °С. В то же время конверсия н-алкана под действием кристаллических цеолитов может достигать  $30\div 40$  % в тех же условиях, при этом активность цеолита BEA ( $\text{Si/Al}=19$ ) зависит от температуры его термической обработки.

Модифицирование носителей проводилось путем обработки поверхности парами хлорида алюминия, а также солями никеля. Установлено, что нанесение хлорида алюминия на поверхность алюмосиликатов повышает степень превращения додекана в  $5\div 10$  раз; энергия активации реакции при этом снижается в  $2\div 4$  раза. При введении никеля на поверхность исходного носителя активность катализаторов снижается, однако совместное модифицирование поверхности солями никеля и алюминия приводит к повышению конверсии н-алкана.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 12-03-00595 и 10-03-00999.*

# ЗАВИСИМОСТЬ ВЕЛИЧИНЫ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ ОТ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ, ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЯ.

*Жидова Д.А., Лемперт Д.Б.*

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка  
[zhdaria6@gmail.com](mailto:zhdaria6@gmail.com)

Рассматривается смесевое ракетное топливо (СТРТ), состоящее из окислителя (некоторое NHO-соединение), углеводородного связующего (УС, в количестве 20% по объему) и металлической добавки (Al). Варьировали процентное содержание Al до 20%, элементный состав окислителя (от  $N_4H_{3.7}O_4$  до  $N_4H_{4.5}O_4$  и от  $N_4H_4O_{3.7}$  до  $N_4H_4O_{4.5}$ ) и его энтальпию образования ( $\Delta H_f^\circ$  от -1100 до +2000 кДж/кг). На базовом составе окислителя ( $N_4H_4O_4$ ) по мере введения металлической добавки, наблюдается рост удельного импульса состава ( $I_{sp}$ ) до некоторого предела, но повышение  $\Delta H_f^\circ$  окислителя постепенно снижает эффективность введения Al. При  $\Delta H_f^\circ = 2000$  кДж/кг максимальная величина  $I_{sp}$  (292.2 с) уже достигается и без добавки Al, что объясняется тем, что данная система со столь высокой величиной  $\Delta H_f^\circ$  может и без металла обеспечить высокое тепловыделение и при введении Al потери за счет снижения доли легких газов в продуктах сгорания могут превысить преимущества, связанные с повышенным тепловыделением за счет горения Al.

Уменьшение доли водорода в окислителе на 7.5% снижает  $I_{sp}$  на  $\sim 1$ с, при увеличении доли кислорода на 12.5% -увеличивает его на  $\sim 2.5$  с относительно  $I_{sp}$  с базовым составом окислителя.

Таким образом, на величину  $I_{sp}$  влияют  $\Delta H_f^\circ$  окислителя, содержание Al, элементный состав окислителя. Чем выше  $\Delta H_f^\circ$  окислителя, тем выше и значение  $I_{sp}$ . Меняя химический состав окислителя (варьируя в нем долю водорода или кислорода), меняется и значение  $I_{sp}$ . При избытке водорода в составе (при увеличении доли водорода или уменьшении кислорода) величина  $I_{sp}$  снижается относительно базовой. Если повышать  $\Delta H_f^\circ$ , то бесполезность введения металла проявляется намного раньше, нежели это было при базовом элементном составе окислителя. При избытке кислорода повышается предел значения  $\Delta H_f^\circ$  окислителя, когда использование Al в СТРТ еще приводит к росту энергетики.

В докладе приводятся многие количественные данные, позволяющие глубже понять сложные зависимости между элементным составом окислителя СТРТ на базе атомов N, H и O, его энтальпией образования и количеством добавки алюминия.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА С ЕДИНИЧНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ, ЗОЛОТА И ПЛАТИНЫ

*Курсанкин А.А., Гришин М.В., Гатин А.К., Шуб Б.Р.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, [kirsankin@mail.ru](mailto:kirsankin@mail.ru)

Наночастицы никеля, золота и платины были приготовлены методом лазерного электродиспергирования. В качестве подложки использовался высокоупорядоченный пиролитический графит. Топографические измерения, выполненные в условиях сверхвысокого вакуума ( $P=1 \times 10^{-10}$  Тор) на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ), показали, что в зависимости от условий нанесения на поверхности графита могли формироваться покрытия как в виде тонких пленок, состоящих из наночастиц, так и изолированных наночастиц. Было установлено, что наночастицы имеют сферическую форму. Характерный размер наночастиц никеля и платины составляет 10-20 нм. Наночастицы золота имеют меньший характерный размер, порядка 2-5 нм. Измерения вольтамперных зависимостей наноконтакта СТМ в различных точках на поверхностях образцов, показали, что проводимость наночастиц золота превышает проводимость графита и соответствует чистому металлу. В то же время, вольтамперные зависимости наночастиц на основе никеля и платины, как правило, имеют участок с нулевой проводимостью  $dI/dV=0$ . Это означает, что наночастицы никеля и платины окислены.

Взаимодействие молекулярного водорода с единичными наночастицами никеля, золота и платины осуществлялось непосредственно в камере СТМ. Адсорбция молекулярного водорода на наночастицах золота приводит к снижению проводимости, а на наночастицах на основе никеля и платины – к увеличению проводимости. Примечательно, что водород адсорбируется на наночастицах золота даже при комнатной температуре, в отличие от упорядоченной поверхности монокристаллического золота. На примере изолированной наночастицы платины, покрытой оксидом, впервые была изучена кинетика ее взаимодействия с водородом. По вольтамперным зависимостям наноконтакта СТМ, измеренным непосредственно при напуске в камеру СТМ молекулярного водорода, были определены значения энергии активации и средний коэффициент прилипания водорода к поверхности наночастицы. Оценка значений энергии активации и коэффициента прилипания была сделана в предположении о линейной зависимости между шириной участка с  $dI/dV=0$  и величиной заполнения поверхности наночастицы Pt кислородом и первом порядке реакции по кислороду.



## БИЛИРУБИН И АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С АЛЬБУМИНОМ

*Кочергин Б.А.<sup>1</sup>, Соломонов А.В.<sup>1</sup>, Румянцев Е.В.<sup>1</sup>, Антина Е.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
Иваново, Россия  
[Deus-Lex@yandex.ru](mailto:Deus-Lex@yandex.ru)

Исследования в области химии антиоксидантов – веществ, способных тормозить перекисное окисление, перспективных для использования в качестве лекарственных препаратов, в настоящее время достаточно актуальны. Один из самых активных антиоксидантов – аскорбиновая кислота (ASK), участвует в превращении холестерина в желчные кислоты, предохраняет клеточные мембраны от окисления, препятствует развитию сердечно-сосудистых заболеваний. Другое соединение – билирубин (BR), пигмент желчи, продукт катаболического распада гема крови, как оказалось, также способен проявлять антиокислительную активность. Ввиду того, что многие антиоксиданты могут являться синергистами или антагонистами, в данной работе исследовалось действие этих веществ по отдельности и при совместном присутствии в отношении ингибирования образования активных частиц. Анализ спектральных и кинетических данных позволил определить механизм их совместного действия, а также установить, что в реакциях окисления билирубин способен ингибировать распад ASK.

Сывороточные альбумины – одни из самых распространенных белков в плазме крови. Они обладают уникальной способностью к транспорту многих соединений, благодаря наличию в их структуре сайтов связывания для различных типов молекул. Интересной особенностью альбумина (BSA) является его способность к образованию устойчивого макромолекулярного комплекса с билирубином (BR•BSA). Однако введение дополнительных лигандов в белок неизбежно вызывает изменение свойств как протеина, так и всех присоединённых к нему молекул. В связи с этим одной из целей настоящего исследования стало выявление особенностей молекулярного комплексообразования BSA и BR•BSA с ASK в водных растворах при pH = 7.4. Взаимодействие между белками и ASC осуществляется путем статического тушения флуоресценции. Получены численные значения констант скоростей тушения и связывания с белками.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант № 12-03-31309).*

# РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ИНИЦИИРОВАНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ГОРЕНИЯ В МОДЕЛЬНЫХ КАМЕРАХ СГОРАНИЯ

*Кривопалова Е.В.*

ФГУП ЦАГИ им. Н.Е.Жуковского, г.Жуковский, [shashlova08@mail.ru](mailto:shashlova08@mail.ru)

Из ряда углеводородов наиболее полно были изучены закономерности окисления метана. Процесс окисления является сложным, протекает по цепному разветвленному механизму и включает несколько десятков стадий. В настоящее время предложен ряд кинетических моделей для описания гомогенного окисления метана. Каждая из них соответствует определенным условиям его протекания ( $T(1) \div T(n)$ ,  $P$ ,  $C$  всех компонентов реакционной смеси). В данной работе для количественного анализа взята за основу схема Семенова-Штерна, достаточно хорошо объясняющая многие экспериментальные данные по кинетике окисления метана. Опыты показывают, что время взрывного превращения смесей (период индукции)  $CH_4 + O_2$  при  $T = 800K$  и  $P = 1atm$  составляет десятки секунд. За это время концентрации активных центров возрастают на несколько порядков – от термически равновесных до сравнимых с концентрациями исходных реагентов.

В программе CHEMKIN была смоделирована задача горения водорода в закрытом гомогенном реакторе. В смеси  $N_2:O_2:H_2$  (0,72:0,21:0,07) при 1атм период индукции равен 0,1мс при 1050К. При введении активной добавки  $N_2:O_2:H_2:OH$  (0,72:0,21:0,06999:0,00001) при 1атм период индукции равен 0,1мс уже при 950К.

Наша задача состоит в улучшении и стабилизации процесса горения за счет введения активных радикалов. Это приведет к сокращению времени реакции. Время реакции должно попасть в миллисекундный диапазон. Также необходимо, чтобы период индукции приходился на начальные температуры  $T = 700-800^\circ C$  в камере сгорания. Такие условия и реакции будут продолжать моделироваться в пакете программного обеспечения CHEMKIN.

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ СУЗУКИ

*Ларина Е.В., Чечиль Е.В., Шмидт А.Ф., Курохтина А.А.*

Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1,  
e-mail: [aschmidt@chem.isu.ru](mailto:aschmidt@chem.isu.ru)

При исследовании формальной кинетики реакции Сузуки в широком диапазоне температур нами была обнаружена неизменность вида интегральных кинетических кривых, представляющих собой зависимости выхода продукта от времени, при изменении количества растворителя. С самых общих формально-кинетических позиций можно показать, что такой результат возможен только при первом общем порядке реакции. Вероятность того, что сумма частных порядков каталитической реакции по реагентам будет равна единице, достаточно мала (особенно при варьировании температуры). Однако, если в каталитическом цикле есть скорость-определяющая стадия первого порядка, реакция действительно будет иметь порядок, близкий к первому. Понятно, что в каталитическом цикле это должна быть стадия, имеющая первый порядок по катализатору. Таким образом, полученные данные позволяют сделать предположения о природе скорость-определяющей стадии реакции Сузуки.

Кроме того, они позволяют сделать и еще один важный вывод. Поскольку скорость-определяющая стадия реакции Сузуки должна иметь первый порядок по катализатору, при неизменности его концентрации в ходе реакции зависимости выхода продукта от времени должны быть линейными, что характерно для реакций с нулевым временным порядком. Однако, наблюдаемая скорость реакции значительно уменьшалась во времени. Было показано, что это падение обусловлено дезактивацией катализатора. Т.к. в реакции Сузуки этот процесс способен влиять на скорость реакции, его также можно считать скорость-определяющим. Нами получены интегральные уравнения для различных вариантов механизма дезактивации катализатора, из анализа которых следует, что неизменность зависимостей выхода продукта от времени возможна только при первом порядке процесса дезактивации катализатора.

Таким образом, проведение кинетических исследований при различных разбавлениях реакционной смеси может быть эффективным методом изучения кинетики скорость-определяющих стадий каталитических циклов и, в частности, определения порядка процесса дезактивации катализатора.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-31166).

## ВЛИЯНИЕ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА НА ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*А. Лебедев, М. Деминский, А. Зайцевский, С. Уманский, Б. Потапкин*

Кинтех Лаб, Москва, 2012, [lebedev@kintechlab.com](mailto:lebedev@kintechlab.com)

Синглетный кислород в последнее время активно изучается в связи с возможностью его применения для ускорения горения углеводородов. Энергетическая цена получения синглетного кислорода ниже, чем у плазменных активных частиц, так как энергия его возбуждения меньше энергии диссоциации веществ. Кроме того, синглетное состояние молекулы кислорода является долгоживущим, что позволяет производить возбужденные частицы предварительно, а затем использовать в камере сгорания.

В данной работе изучен вопрос о влиянии электронно-возбужденного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g)$  на горение метана в воздухе при низких температурах. Методами кинетического анализа было установлено, что ключевой реакцией для описания низкотемпературного окисления метана является процесс  $CH_3 + O_2(a^1\Delta_g; X^3\Sigma_g) \rightarrow CH_3O_2$ . Соответствующая поверхность потенциальной энергии была изучена с помощью метода мультисреференсного конфигурационного взаимодействия, позволяющего найти энергии нескольких нижних электронных состояний системы с аккуратным учетом вкладов возбужденных состояний и корреляционного взаимодействия. Для реакции соответствующей возбужденному терму  $CH_3 + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow CH_3O_2$  был найден потенциальный барьер высотой 6.4 ккал/моль (с учетом энергии нулевых колебаний 8.5 ккал/моль). Константа скорости реакции была рассчитана методом RRKM и равна  $k = 6.83 \cdot 10^{11} \cdot T^{-1.41} \cdot \exp(-7.86 \text{ ккал/моль} / RT)$  для давления  $p = 1$  атм. Проведено моделирование низкотемпературного горения метана с учетом установленных данных. Полученные результаты показывают, что при низких температурах  $T < 1000\text{K}$ , пути реакции окисления метана становятся особенно чувствительны к высоте барьера. Было показано, что существование потенциального барьера между реагентами  $CH_3 + O_2(a^1\Delta_g)$  и частицей  $CH_3O_2$  приводит к существенному перераспределению вкладов различных каналов реакции и, как следствие, дополнительно уменьшает время индукции.

# СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ СУБСТРАТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ФЕРМЕНТАМИ ЛАККАЗОЙ И ПЕРОКСИДАЗОЙ

<sup>1</sup>*Допухов А.В., Смирнов С.А., Клячко Н.Л., Королева О.В.*

<sup>1</sup>Химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия, [day.of.detox@gmail.com](mailto:day.of.detox@gmail.com)

<sup>2</sup>Институт биохимии им. А.Н.Баха РАН, Москва

Ферменты лакказы и пероксидазы катализируют реакции окисления широкого круга органических веществ – производных фенола, а также некоторых гетероциклических, неорганических и металлоорганических соединений. Каталитические и электрокаталитические свойства указанных ферментов дают возможность их широкого практического применения. Строение активных центров указанных ферментов существенно различается, но при этом ферменты имеют общий круг субстратов-доноров электронов. Для выбора условий при решении практических задач требуется сравнительное уточнение закономерностей взаимодействия активного центра с донором электронов и кинетических параметров катализируемых реакций.

В данной работе исследована кинетика ферментативных реакций окисления модельных субстратов разной химической природы: ферроцианида калия, феруловой кислоты и АВТS. Показано, что по всем исследованным субстратам реализуется пинг-понг механизм. Вычислены кинетические параметры, установлено, что по органическим субстратам каталитические константы различаются незначительно, а эффективность катализа обоими ферментами различается в 3-4 раза и имеет порядок  $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ , однако эффективность катализа реакции окисления неорганического субстрата - ферроцианида под действием пероксидазы ниже на 2 порядка, чем эффективность окисления этого субстрата под действием лакказы.

Предложены кинетические схемы действия ферментов и показана возможность расчета константы элементарной стадии взаимодействия фермента с субстратом-восстановителем.

# СМЕСЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ. ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТРОПНЫХ ОБРАЗЦОВ

*Масталыгина Е.Е., Карпова С.Г., Колесникова Н.Н., Луканина Ю.К., Попов А.А.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, г. Москва, e-mail: [elena.mastalygina@gmail.com](mailto:elena.mastalygina@gmail.com)

Создание смесевых композиций двух и более полимеров позволяет направленно регулировать структуру и свойства индивидуальных полимеров, создавая материалы с комплексом новых характеристик. Настоящая работа посвящена изучению смесевых композиций на основе полипропилена (ПП) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Содержание ПП в смеси: 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100мас.%.

Приготовление смесей производили на смесителе типа Брабендер при 190°C в течение 5 минут в атмосфере азота. Пленки получали прессованием при температуре 190°C. Толщина пленок - 130±10 мкм.

Методами ДСК ( $v_{\text{скан}}=8$ град/мин;  $m_{\text{обр}}=10\pm 0,1$ мг) и ЭПР-спектроскопии (парамагнитный зонд - стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) изучено влияние состава смесей ПП-ПЭНП на их структуру, теплофизические и динамические свойства.

Полимеры ПЭ и ПП являются термодинамически несовместимыми, поэтому их структура формируется отдельно с образованием кристаллографических решеток различного типа. Однако оба компонента смеси оказывают влияние на процесс кристаллизации и свойства смеси.

Максимальной величиной степени кристалличности ПП  $\chi_{\text{ПП}}$  характеризуются составы с 5-30мас.% ПЭ. Величины времени корреляции в смеси и времени корреляции в межфазной области при переходе от ПЭ к ПП возрастают, резкий рост наблюдается при увеличении содержания ПП более 60мас.%. Величина энергии активации  $E_a$  вращения зонда до 60мас.% ПП увеличивается незначительно, далее наблюдается резкий рост.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что при постепенном добавлении ПП к ПЭ, ПП образует дисперсную фазу в непрерывной фазе ПЭ вплоть до содержания ПП в смеси 40мас.%; в области 40-60мас.% ПП происходит инверсия фаз ПЭ-ПП с образованием непрерывной ПП-фазы. При этом происходит увеличение доли кристаллической фазы ПП, возрастание общей жесткости системы и плотности межфазной области.

## **КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/C**

*Миرونенко Р.М., Бельская О.Б., Казаков М.О., Лихолобов В.А.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск, e-mail: [ch-mrm@mail.ru](mailto:ch-mrm@mail.ru)

Бензиловый спирт (БС) является важным полупродуктом при синтезе витаминов, фармацевтических препаратов, пестицидов, душистых веществ и различных эфиров. Одним из способов получения БС является селективное каталитическое гидрирование бензальдегида (БА) в присутствии нанесенных металлических катализаторов. Выход целевого продукта зависит от свойств используемого катализатора, условий реакции и, в случае осуществления процесса в жидкой фазе, от природы растворителя.

В данной работе было исследовано влияние природы углеродного носителя и содержания палладия в катализаторах Pd/C на кинетические закономерности гидрирования БА в среде этилового спирта. В качестве носителей использовали углеродные нанотрубки и наноглобулярный углерод. Содержание нанесенного металла составляло 0,3, 1,0 и 1,5 мас. %. Каталитические измерения проводили в автоклаве при температурах 40 и 60°C и давлении 0,5 МПа. Состав жидкой фазы в автоклаве анализировали каждый час методом газо-жидкостной хроматографии.

Было установлено, что в указанных условиях проведения реакции образуются как продукты восстановления и гидрогенолиза карбонильной группы БА, так и продукты совместных превращений с растворителем. Показано, что наибольшей селективностью в образовании БС при полной конверсии БА обладает образец, содержащий 1% палладия, нанесенного на углеродные нанотрубки, при проведении реакции при 40°C. Катализаторы 0,3% Pd/C имеют низкую активность. Увеличение содержания палладия и температуры реакции приводит к росту доли толуола среди продуктов. На основании каталитических измерений была предложена схема превращений, удовлетворительно описываемая в рамках механизма Лэнгмюра-Хиншельвуда. Найденные кинетические параметры позволили выявить вклад индивидуальных стадий в общий процесс и, таким образом, количественно оценить влияние природы катализатора и реакционных условий на селективность образования продуктов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00153-а).*

# СРАВНИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РЯДА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ ИХ С ПЕКТИНАМИ

*А.З. Мокина<sup>1</sup>, О.С. Куковинец<sup>1</sup>, Р.Х. Мударисова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет, г. Уфа  
e-mail: [Levkoteya@yandex.ru](mailto:Levkoteya@yandex.ru)

<sup>2</sup> Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа, пр. Октября 71

Одной из актуальных задач современной медицинской химии является создание лекарственных форм пролонгированного и направленного действия. Одним из путей решения проблемы является комплексообразование фармакофоров с биоразлагаемой полисахаридной матрицей. Пектины- биополимеры сахарного типа вследствие наличия большого числа карбоксильных групп эффективно взаимодействуют с органическими и неорганическими комплексонами, нетоксичны и обеспечивают доставку лекарственного средства к мишени.

Изучено комплексообразование нативного и дезтерифицированного яблочного пектина с рядом азот- и кислородсодержащих комплексонов с выраженной фармакологической активностью. С использованием методов изомольных серий и молярных отношений оценены константы их комплексообразования с никотиновой кислотой ( $(2,83 \pm 0,5) \cdot 10^3$ ,  $(1,76 \pm 0,2) \cdot 10^5$ ), метилурацилом ( $(3,91 \pm 0,3) \cdot 10^4$ ,  $(3,80 \pm 0,7) \cdot 10^5$ ), триптофаном ( $(2,65 \pm 0,8) \cdot 10^4$ ,  $(1,74 \pm 0,4) \cdot 10^6$ ), 5-аминосалициловой кислотой ( $(2,80 \pm 0,1) \cdot 10^3$ ,  $(3,50 \pm 0,5) \cdot 10^4$ ), аскорбиновой кислотой ( $(3,43 \pm 0,4) \cdot 10^3$ ,  $(2,42 \pm 0,1) \cdot 10^4$ ). Наиболее устойчивые комплексы образует дезтерифицированный пектин. Вероятно, это связано с изменением донорно-акцепторной способности полимера.

Изучение структурной организации и анализ изменения констант комплексообразования позволили ранжировать фармакофоры по их реакционной способности и высказать предположение о влиянии структурной организации молекулы на эффективность ее комплексообразования с пектином. Никотиновая кислота и метилурацил образуют наноразмерные комплексы, следовательно выступают в роли бидентантных лигандов. Триптофан и 5-аминосалициловая кислота не оказали структурирующего эффекта. По-видимому, для триптофана это объясняется дезактивированием карбоксильной группы за счет образования цвиттер-иона, а для 5- аминосалициловой кислоты основность аминофункции недостаточно ярко выражена и комплексообразование идет по COOH-группе.



# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА С ФАРМАКОФОРАМИ И ЙОДОМ

*О.С. Куковинец<sup>1</sup>, Р.Х. Мударисова<sup>2</sup>, А.З. Мокина<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет, г.Уфа  
e-mail: [Levkoteya@yandex.ru](mailto:Levkoteya@yandex.ru)

<sup>2</sup> Институт органической химии УНЦ РАН, пр. Октября 71, Уфа

Одним из простейших биоцидных препаратов местного действия, для которого не выявлено факта привыкания ни для одного из известных микроорганизмов является йод. Комплексы йода с биополимерами позволяют уменьшить его токсичность при сохранении антимикробных свойств. Введение в комплекс органического соединения, являющегося лекарственной субстанцией, создает предпосылки для усиления и расширения фармакологических свойств.

Установлено, что при взаимодействии яблочного пектина (П) и его комплекса с никотиновой кислотой (НК) с йодом образуются комплексы состава 1:1, содержащие как молекулярный йод, так и полийодид ионы. Константы устойчивости, определенные методами изомолярных серий и молярных отношений изменяются в ряду  $\text{П} < \text{ДП} < \text{П-НК} < \text{ДП-НК}$ . При взаимодействии комплекса пектина и 5-аминосалициловой кислоты (5-АСК) с йодом образуются комплексы с переносом заряда состава 1:1 и константа устойчивости меняется следующим образом:  $\text{П} < \text{ДП} < \text{П-5-АСК} > \text{ДП-5-АСК}$ . Данные ИК- и УФ - спектров, полученных для тройного комплекса П - НК – йод, свидетельствуют о том, что во взаимодействии участвуют как карбонильная и гидроксильная группы пектина, так и пиридиновое кольцо НК.

Термодинамические характеристики реакции показывают что наиболее прочная связь между компонентами системы наблюдается для деэтерифицированного пектина-НК-йод, что коррелируется с вычисленными константами устойчивости.

Получены различные формы тройных комплексов – допированные тонкие пленки и тонкодисперсные порошки. Изучены их свойства, в том числе, кинетические закономерности выхода йода из образца.

При изучении электропроводящих свойств растворов и пленок полимерных комплексов установлено, что допированные йодом полимерные образцы обладают большей электропроводностью по сравнению с исходными соединениями. Введение в биополимер НК и 5-АСК способствует увеличению данного параметра более чем на 2 порядка, т.е. введение йода приводит к изменению поверхностных свойств пектина и его комплексов с лекарственными соединениями.

## КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ УГЛЕВОДОРОДОВ В МОДЕЛЬНЫХ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*Нэй Вин Тун*<sup>1</sup>, *Щапин И.Ю.*<sup>1,2</sup>, *Борисов Р.С.*<sup>2</sup>, *Фионов А.В.*<sup>3</sup>, *Нехаев А.И.*<sup>2</sup>,  
*Бобылёва А.А.*<sup>3</sup>, *Максимов А.Л.*<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И.Менделеева,  
г.Москва, e-mail: [nay.win2011@yandex.ru](mailto:nay.win2011@yandex.ru)

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, г.Москва

<sup>3</sup>Химический факультет Московского Государственного Университета  
им. М.В.Ломоносова, г.Москва

Галогениды алюминия ( $AlCl_3$  и  $AlBr_3$ ) используют для изомеризации углеводородов разного строения, алкилирования ароматических соединений и других целей. Было установлено, что в реакциях изомеризации циклических углеводородов относительные константы реакций различаются на шесть порядков. С наибольшей константой скорости ( $K_{отн} = 120$ ) изомеризовался дициклобутил ( $(C_nH_{2n-1})_2$ , где  $n=4$ ), а с наименьшей ( $K_{отн} = 0,007$  (в адамантан)) – триметиленнорборнан (трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан ( $C_{10}H_{16}$ )). Мы изучили превращения катион-радикалов этих и родственных углеводородов в гамма-облучённых замороженных фреонах-11 ( $CFCl_3$ ) и -113 ( $CFCl_2CF_2Cl$ ). Найдено, что относительные скорости изомеризации катион-радикалов изученных циклических углеводородов во фреоне-113 качественно соответствуют скоростям изомеризации этих углеводородов в присутствии катализатора  $AlBr_3$ . Гамма-облучаемые при 77 К системы Углеводород/Фреон нашли широкое применение для изучения методом ЭПР стабильных в этих условиях катион-радикалов углеводородов. Работ, посвящённых изучению конечных продуктов реакций в таких системах, мало. Мы показали, что сочетание методов хроматомасс-спектрометрии и ЭПР позволяет получать дополнительные ценные сведения о структуре и реакциях катион-радикалов углеводородов во фреоне-11 и -113. На примере углеводородов ряда  $(C_nH_{2n-1})_2$ , где  $n=4-6$ , и родственных соединений проанализированы различия в гамма-облучении таких систем в твёрдом (при 77 К) или жидком (298 К) состояниях. Полученные результаты сопоставлены с поведением катион-радикалов указанных дициклоалкилов в условиях масс-спектрометрии электронного удара 70 эВ. В частности найдено, что катион-радикалы дициклогексила во фреоне-113 депротонируют, центральная С-С связь сохраняется (в отличие от газовой фазы). В большинстве случаев основными продуктами гамма-радиолиза системы циклический углеводород/фреон-113 являлись монохлоуглеводороды.

# УЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРИ ПЕРВИЧНОМ ПЕРЕНОСЕ ЭЛЕКТРОНА В РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРАХ ПУРПУРНЫХ БАКТЕРИЙ *Rh. Sphaeroides* В РАЗЛИЧНЫХ ПРИБЛИЖЕНИЯХ ТЕОРИИ РЕДФИЛДА

*Поддубный В.В., Глебов И.О.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия, e-mail: [vvpoddubnyy@gmail.com](mailto:vvpoddubnyy@gmail.com)

Сверхбыстрые процессы играют важную роль во многих стадиях фотосинтеза, например при переносе электрона в реакционных центрах фотосинтетических бактерий [1]. Для описания динамики этого процесса часто используется теория Редфилда [2], основанная на формализме матрицы плотности. Мы рассмотрели некоторые допущения теории (постоянство во времени и действительность элементов тензора Редфилда) [3] с целью выяснить, применимы ли они при решении подобных задач.

В качестве объекта мы выбрали реакционный центр пурпурных бактерий *Rh. Sphaeroides*, и рассчитали, используя различные приближения теории Редфилда, динамику переноса электрона (зависимость заселенности состояния с разделенными зарядами  $P^+B^-$  от времени) при различных значениях температуры и параметра взаимодействия электронных состояний.

Оказалось, что во всех случаях мнимая часть и временная зависимость элементов тензора Редфилда могут значительно влиять на рассчитанные зависимости заселенности  $P^+B^-$  от времени. Расхождение результатов расчетов в различных приближениях увеличивается с ростом температуры и усилением взаимодействия между электронными состояниями, участвующими в процессе переноса электрона.

Таким образом, мы показали, что применение теории Редфилда в её стандартном виде с постоянными действительными коэффициентами тензора диссипации для всех рассмотренных случаев является необоснованным.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-03-31084, и Министерства образования (программа 1.3.1) № 8635.*

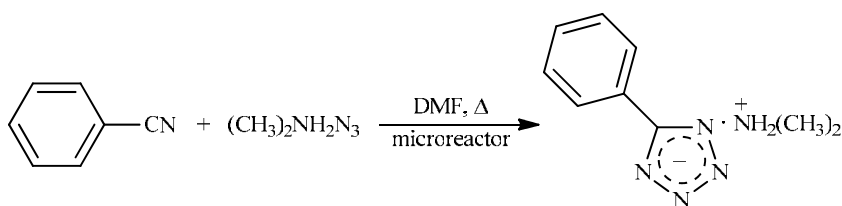
1. Yakovlev A.G. et al. Biochemistry, 2002, v. 41, p. 14019
2. Egorova D. et al. Chem. Phys., 2001, v. 268, p. 105
3. Redfield A.G. Adv. Magn. Res., 1965, v. 1, p. 1

## КИНЕТИКА АЗИДИРОВАНИЯ БЕНЗОНИТРИЛА В УСЛОВИЯХ МИКРОРЕАКТОРА

*Попова Е.А., Абиев Р.Ш., Сорокин М.А., Лаппалайнен Л.А., Трифонов Р.Е.,  
Островский В.А.*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, *e-mail*: [popova\\_e\\_a@bk.ru](mailto:popova_e_a@bk.ru)

В микрореакторных условиях проведено азидирование бензонитрила диметиламмонийазидом в ДМФА с образованием диметиламмониевой соли 5-фенилтетразола.



Кинетику данной реакции изучали в условиях псевдопервого порядка по субстрату в диапазоне температур 80-95°C. Контроль за ходом реакции осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии по убыли исходного реагента – бензонитрила. Значения констант скорости реакции второго порядка  $k^{\text{II}} \cdot 10^4$  составили (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>): 0.79, 0.97, 1.19, 1.51, при 80, 85, 90 и 95°C, соответственно. При сопоставлении полученных значений констант скорости реакции второго порядка с известными данными по азидированию бензонитрила в условиях емкостного химического реактора  $\{k^{\text{II}} \cdot 10^4$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>): 0.3, 0.8, 1.5, 3.5, при 70, 80, 90 и 100°C, соответственно [1]} установлено, что при переходе от емкостного реактора к микрореактору скорость реакции существенно не меняется.

Показано, что в микрореакторе избыточное давление заметно ускоряет процесс. При переходе к снарядному режиму течения реакционной системы в микрореакторе изменений кинетических параметров в сравнении с емкостным реактором не выявлено.

1. Е.А. Попова, Ю.Н. Павлюкова, Е.В. Попов, В.А. Островский, Р.Е. Трифонов, *ЖОрХ*, **45**, 902 (2009).

## РЕАКЦИИ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ: ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА

*Свичкарёв О.М.*

Российский Государственный Университет нефти и газа им.И. М. Губкина,  
Москва, e-mail: [oleg.svichkarev@mail.ru](mailto:oleg.svichkarev@mail.ru)

Вовлечение метана в химические превращения является не только практически важной задачей, но и фундаментальной проблемой, связанной с активацией инертных молекул. Высокая термодинамическая устойчивость молекул  $\text{CH}_4$  усложняет решение этой проблемы, но он является, тем не менее, основным перспективным ресурсом для производства важных продуктов. В настоящее время природный газ используется в основном в энергетических целях, а степень его переработки в ценные продукты невелика.

В работе экспериментально установлен ранее не описанный в литературе факт образования C–C связи при превращении  $\text{CH}_4$  в среде трифторуксусной кислоты (TFA), приводящего к появлению продукта с высокой молекулярной массой.

Превращение метана исследовали при комнатной температуре и атмосферном давлении в безводной TFA и её водных растворах при концентрациях 0.5, 1, 5, 10, 14 М и скоростях подачи метана 30, 60.2, 92.3 и 132.5 мл/мин.

Из анализа данных по кинетике поглощения  $\text{CH}_4$  фторсодержащими средами следует, что в этих системах химическое превращение  $\text{CH}_4$  протекает с очень большой скоростью. Продукты превращения  $\text{CH}_4$  в безводной TFA были выделены из раствора и проанализированы. Полученное смолообразное вещество не растворялось в воде, алканах, бензоле, гексане,  $\text{CCl}_4$ , но частично растворялось в ацетоне и изопропиловом спирте. В спектрах MALDI-TOF сухого остатка продуктов  $\text{CH}_4$  наблюдаются сигналы с массами молекулярного катиона 684 и 700.

Кроме смолообразных веществ при пропускании  $\text{CH}_4$  в отходящих газах был обнаружен  $\text{CO}_2$ , которого не было в исходном метане.

В водных растворах TFA  $\text{CH}_4$  образует уксусную кислоту и продукты ее олигомеризации. Выход уксусной кислоты зависит от концентрации растворов TFA и для 1М раствора составляет до 26 мас.% от поглощенного  $\text{CH}_4$ .

Полученные в работе результаты открывают уникальные возможности не только эффективной утилизации  $\text{CH}_4$  в отходящих газах, но и получения ценных органических продуктов.

*Работа поддержана РФФИ (грант № 11-03-00285).*

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ БИЛИРУБИНА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*Серебрякова М.К.<sup>1</sup>, Соломонов А.В.<sup>1</sup>, Румянцев Е.В.<sup>1</sup>, Антина Е.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
Иваново, Россия  
[Deus-Lex@yandex.ru](mailto:Deus-Lex@yandex.ru)

Данное исследование продолжает серию работ, направленных на установление антиоксидантного и антирадикального действия билирубина.

Билирубин, желчный пигмент, линейный тетрапиррол, продукт катаболизма гема крови, является эффективным противорадикальным агентом. Ранее нами было установлено, что билирубин способен конкурировать за свободные радикалы с таким мощным антиоксидантом, как аскорбиновая кислота [1].

Поскольку билирубин является липофильным соединением, предупреждающим перекисное окисление липидов, в данной работе в качестве модельных сред, имитирующих липидные слои, были выбраны хлороформ и диметилсульфоксид.

В качестве инициатора окисления использовали перекись бензоила. В ДМСО окисление протекает через стадию образования биливердина, который далее окисляется до пурпурина. В хлороформе образуется сразу пурпурин. Дальнейшее окисление приводит в образованию бесцветных монопиррольных продуктов.

Установлено, что скорость инициированного окисления билирубина имеет первый порядок по хромофору и окислителю. Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости окисления в рамках уравнения Аррениуса описывается линейной зависимостью. Для всех исследуемых реакций были рассчитаны активационные параметры. Более подробная информация представлена в докладе.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант № 12-03-31309).*

1. Solomonov A.V., Rumyantsev E. V., Kochergin B. A., Antina E.V. // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2012, vol. 85, № 7, pp. 1048–1052.

## СТРУКТУРИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

*Слаута М.В., Делендик К.И., Войтик О.Л.*

Институт тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова НАН Беларуси, Минск,  
Республика Беларусь, e-mail: [delendik@itmo.by](mailto:delendik@itmo.by)

В настоящей работе рассматривается вопрос о разработке катализаторов процессов конверсии метана, являющихся альтернативой традиционно используемым. Разработанные катализаторы представляют собой слой губчатого никеля, нанесенного на металлический сеточный носитель. Проведенные исследования удельной поверхности посредством порозиметрии с помощью порозиметра Micromeritics ASAP 2020 показали, что средняя величина удельной поверхности катализаторов составляет 200 м<sup>2</sup>/г и она соответствует, а в ряде случаев, превосходит площадь поверхности никеля Рэнея.

Проведены исследования процессов воздушной и паровой конверсии метана с использованием данных катализаторов. Показано, что они не менее эффективны, чем традиционно используемые, а в процессе паровой конверсии превосходят их по выходу водорода при меньших энергозатратах. В частности, в процессе паровой конверсии метана удалось достигнуть выхода водорода 75 % при степени конверсии метана 85 (температура в реакторе 800 °С), в то время как равновесный состав газа для данных давления и температуры содержит 63 % водорода и конверсия метана составляет порядка 80 %.

Исследование катализаторов в процессе воздушной конверсии метана проводилось в диапазоне температур 600–800 °С, соотношение метан:воздух варьировалось в пределах от 1:2 до 1:3. Установлено, что при стехиометрическом соотношении  $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$  никелевый катализатор подвержен закоксовыванию. Полная конверсия метана и отношение  $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$  достигается при температурах выше 750 °С, для более низких температур наблюдается увеличение доли водорода в смеси.

Необходимо отметить, что исследованные катализаторы имеют высокие термомеханические свойства, технологичны в производстве.

Данные катализаторы могут найти применение в малогабаритных, например, бортовых, реакторах конверсии метана.

## ЦИФРОВАЯ ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА: СЛОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ

*Смоленский Е.А., Гуськов П.О., Маслова Л.К., Чуваева И.В.*

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), Москва, [smolensk@server.ioc.ac.ru](mailto:smolensk@server.ioc.ac.ru)

Предложен новый подход к формальной химической кинетике на основе представлений *цифровой химии*, суть которой состоит в том, что каждому химическому элементу ставится в соответствие простое число, которое мы называем атомным числом:  $N^p(A^i) = p^i$ . Каждой молекуле, состоящей из атомов  $A^i$ , соответствует *молекулярное число*, равное произведению атомных чисел всех составляющих молекулу атомов. Вводится понятие *брутто-стадии* общей брутто-реакции – реакции, *цифровой индекс ID* которой является делителем цифрового индекса общей реакции.

Брутто-стадии могут “*вырождаться*”, т.е. состоять из нескольких элементарных стадий с одинаковым цифровым индексом. Число этих стадий определяется путём факторизации цифрового индекса брутто-стадии. Обозначив через  $\Phi(L_i)$  число способов факторизации цифрового индекса  $i$ -ой брутто-стадии, общее число элементарных стадий определяем по формуле:

$$X = \sum_{i=1}^S \Phi(L_i) \cdot [\Phi(L_i) - 1]$$

Рассмотрим пример. Для реакции образования воды  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ , цифровой индекс брутто-реакции  $ID = 144$ , число брутто-стадий – 12, элементарных стадий – 1354. Некоторые из них, конечно, практически не реализуются, т.е. их вероятность может быть чрезвычайно мала. Однако мы показываем математически строго, что других стадий быть не может.



# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СМЕСИ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ И ГАДОЛИНИЯ В МЕЛКОПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

*Сультимова Н. Б., Левин П.П., Зайченко Н. Л., Кольцова Л. С.,  
Мардаleyшвили И. Р., Шиенок А. И.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН  
119334, ГСП-1, Москва, ул. Косыгина, 4, e-mail: [levinp@sky.chph.ras.ru](mailto:levinp@sky.chph.ras.ru)

Методом наносекундного лазерного фотолиза с регистрацией как испускания, так и поглощения света изучена кинетика люминесценции (ЛМ) и триплет-триплетного (ТТ) поглощения смеси комплексов  $\text{LnTTA}_3\text{Phen}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Gd}^{3+}$ , ТТА – теноилтрифторацетон, Phen - 1,10-фенантролин) в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , в мелкопористом стекле (ПС), наполненном раствором, в монослое  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  на поверхности ПС, в адсорбированном состоянии на сухой поверхности ПС. Зарегистрирована быстрая (узкие полосы при 535 и 585 нм, время затухания 0,5 - 1 мкс) и медленная ЛМ  $\text{Eu}^{3+}$  (характерная основная полоса при 613 нм, времена разгорания и затухания 0,5 - 1 мкс и 0,4 – 0,6 мс, соответственно), отвечающие переходам из состояний  $^5\text{D}_1$  и  $^5\text{D}_0$  на соответствующие состояния  $^7\text{F}$ . В случае комплексов  $\text{Gd}^{3+}$  обнаружено ТТ поглощение лигандов ТТА с максимумом при 600 нм. Наблюдаемый выход ЛМ смеси комплексов в растворе, в том числе в ПС, уменьшается по мере увеличения содержания  $\text{Gd}^{3+}$ , но в монослое и в адсорбированном состоянии на поверхности ПС практически не изменяется вплоть до соотношения  $\text{Eu}/\text{Gd} = 1$ . При этом наблюдаемый выход  $^3\text{TТА}$  существенно ниже, чем в растворе, где он соответствует ожидаемому для смеси значению. Обсуждается механизм явления наблюдаемого усиления ЛМ  $\text{Eu}^{3+}$  в присутствии аналогичных комплексов  $\text{Gd}^{3+}$  на поверхности ПС.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ВОЛОКОН ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА

*Тертышная Ю.В., Шибряева Л.С., Попов А.А.*

Россия, г.Москва, Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, [moraxella@bk.ru](mailto:moraxella@bk.ru)

Известно, что термоокисление и термодеструкция – процессы, которые сопровождают полимерные материалы, как при получении, так и при эксплуатации, поэтому изучение закономерностей и особенностей этих процессов представляется весьма важным. В данной работе исследованы кинетические особенности термодеструкции образцов нетканого волокна поли-3-гидроксибутирата.

Объектом исследования был выбран перспективный биополимер - поли-3-гидроксибутират (ПГБ) – линейный полиэфир, который является продуктом микробиологического синтеза. ПГБ нетоксичен, при разложении образует CO<sub>2</sub> и воду; биосовместим с организмом человека. ПГБ обладает хорошими физико-механическими характеристиками, близкими к полипропилену. Из ПГБ методом электороформования был получен нетканый материал – волокно, различной плотности. Образцы подвергали испытанию в открытых и запаянных ячейках при скоростях сканирования 8 и 16 град/мин.

При обеих скоростях сканирования сохраняется зависимость: с доступом кислорода  $T$  начала деструкции сдвигается в сторону низких температур. Однако  $T$  максимума пика запаянных и открытых образцов близки по значению, т.е. разрыв основной цепи происходит примерно при одной температуре, и количество кислорода влияет на  $T$  начала деструкции, ускоряя начальный этап, однако на  $T$  деструкции ПГБ значительно не влияет.

Что касается различия образцов по плотностям, то можно сказать, что для образца с плотностью 0.8 г/см<sup>3</sup>  $T$  начала деструкции выше, чем для образцов с меньшей плотностью. Скорость сканирования тоже влияет на сдвиги температур: при 16 град/мин процесс деструкции начинается быстрее, чем при 8. Для более полного представления о глубине процесса деструкции рассчитаны также энергетические параметры.

# СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОНОРАМИ

*Устименко К.А., Конарев Д.В.*

Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка  
e-mail: [491926011@mail.ru](mailto:491926011@mail.ru)

Фуллерены проявляют уникальные фотоакцепторные свойства и применяются в фотовольтаике, поэтому активно ведется синтез донорно-акцепторных систем на их основе, широкое практическое использование которых возможно как в солнечных батареях и фотосенсорах, так и в других устройствах молекулярной электроники.

В ранее проведенных исследованиях была получена серия молекулярных комплексов фуллерена C<sub>60</sub> с различными аминами (лейко кристаллический фиолетовый; трифениламин) в виде монокристаллов. Изучены структуры и определены оптические свойства этих комплексов. Достоверно установлено, что при фотооблучении комплексы показывают высокую фотопроводимость (увеличение более 1000 раз под действием света) [1].

Целесообразно на следующем этапе работы в этой области определить константы устойчивости комплексов фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в растворе с донорами лейко кристаллический фиолетовый, трифенилфосфин и дифениламин. Для этого исследованы спектры поглощения растворов с постоянной концентрацией фуллерена и разной концентрацией донора. Интенсивность полосы переноса заряда зависит от концентрации комплекса, поэтому константу образования определили как тангенс угла наклона зависимости  $\Delta A - \Delta A/[X]$  (где  $[X]$  – концентрация донора;  $\Delta A$  – разность поглощения  $i$ -го раствора и поглощения раствора фуллерена), взятой с противоположным знаком.

После проведения серии опытов и обработки их результатов рассчитаны константы устойчивости комплексов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> с лейко кристаллическим фиолетовым (LCV-C<sub>60</sub> –  $9.5 \pm 0.3$ ; LCV-C<sub>70</sub> –  $24.9 \pm 2.5$  M<sup>-1</sup>), C<sub>70</sub> с трифенилфосфином (Ph<sub>3</sub>P-C<sub>70</sub> –  $11.0 \pm 0.8$  M<sup>-1</sup>); C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> с дифениламином (DPA-C<sub>60</sub> –  $0.95 \pm 0.08$ ; DPA-C<sub>70</sub> –  $1.00 \pm 0.01$  M<sup>-1</sup>). Таким образом, доказано, что комплексы с фуллереном C<sub>70</sub> более устойчивые, чем с C<sub>60</sub>. Порядок величин констант комплексообразования соизмерим со значениями, полученных ранее для молекулярных комплексов и по значениям констант можно сделать вывод – исследуемые комплексы являются достаточно слабыми, что связано с их чисто ван-дер-ваальсовской природой.

[1] D.V. Konarev, A.Y. Kovalevsky, A.L. Litvinov, N.V. Drichko, B.P. Tarasov, P. Coppens, R.N. Lyubovskaya, *J. Solid State Chem.*, 2002.

# КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА(II) КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА НА КАТАЛИЗАТОРЕ PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Устюгов А. В., Брук Л. Г., Титов Д. Н., Колина А. С.*

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова (МИТХТ им. М. В. Ломоносова)  
пр. Вернадского 86, 119571, Москва, Россия, e-mail: [oliferenko2@inbox.ru](mailto:oliferenko2@inbox.ru)

Изучение низкотемпературного окисления СО в СО<sub>2</sub> интересно как с теоретической точки зрения для углубления представлений в механизмах гетерогенного катализа, так и с точки зрения практики решения экологических проблем, связанных с обезвреживанием газовых выбросов промышленных предприятий и транспорта.

Среди низкотемпературных гетерогенных катализаторов, используемых для проведения этой реакции, наиболее перспективной и наименее изученной группой являются нанесённые металлокомплексные катализаторы на основе соединений палладия и меди. В настоящее время нет целостных представлений о природе поверхностных интермедиатов, кинетике и детальном механизме процесса окисления монооксида углерода на катализаторах этого типа, позволяющих объяснить роль соединений меди, палладия, воды и кислорода.

Ранее было проведено предварительное изучение кинетики низкотемпературного окисления монооксида углерода с использованием катализатора на основе галогенидов палладия и меди, нанесённых на оксид алюминия. Определены порядки по реагентам и предложены основные гипотезы о механизме этого процесса [2].

В связи с этим целью данной работы являлось дальнейшее изучение кинетических закономерностей реакции низкотемпературного окисления СО в СО<sub>2</sub> на нанесённом металлокомплексном катализаторе PdCl<sub>2</sub> – CuCl<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Кинетические закономерности изучали при атмосферном давлении газовой смеси СО, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O в стеклянном проточном термостатированном реакторе в стационарных условиях при конверсии реагентов меньше 15 %. Диапазон изменения температуры, в котором проводились исследования, составлял от 20 °С до 40 °С.

В результате показано, что наблюдаемая энергия активации в выбранных условиях имеет отрицательное значение ≈ -40 кДж/моль. На основании результатов физико-химических исследований [3] и полученных кинетических зависимостей проведена дискриминация гипотез о механизме и предложены простейшие механизмы, предполагающие образование гидроксикарбонильного комплекса палладия, превращающегося в диоксид углерода под действием кислорода, активированного медью (I). Кинетические уравнения, выведенные из предложенных механизмов, позволяют удовлетворительно описать полученные зависимости и согласуются со всеми имеющимися данными. Обсуждаются пути дальнейшей дискриминации гипотетических механизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Московского правительства и РФФИ, грант 11-03-00118-а.

1. Ракитская, Т. Л. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода / Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, В. Я. Паина. – Москва: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1991. – 40 с.
2. Кинетика и механизм окисления монооксида углерода на нанесённом металлокомплексном катализаторе PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / И. А. Котарева [и др.] // Кинетика и катализ – 2008. – Т. 49, №5, – С. 22–30.
3. Титов Д. Н. Физико-химические основы формирования и механизм действия катализатора низкотемпературного окисления оксида углерода(II) в системе PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Дисс., ...к.х.н. – Москва, МИТХТ, 2010.

# АНТИРАДИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БИЛИРУБИНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С АЛЬБУМИНОМ В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ

Ухов П.В.<sup>1</sup>, Соломонов А.В.<sup>1</sup>, Румянцев Е.В.<sup>1</sup>, Антина Е.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

Deus-Lex@yandex.ru

Большое число химических реакций в живых организмах проходят по радикальному механизму, и нарушение хода этих реакций влечёт за собой появление большого количества высоко реакционноспособных частиц – свободных радикалов. В связи с этим за последнее время наблюдается активность работ по изучению антиоксидантных и антирадикальных свойств различных химических веществ. Эти вещества способны «обезвреживать» свободные радикалы, тем самым защищая от разрушения биомолекулы. Одним из таких веществ является билирубин – желчный пигмент, линейный тетрапиррол, считавшийся токсичным продуктом распада гема крови, а на самом деле являющейся антиоксидантом. Однако на текущий момент механизм окисления остается невыясненным. В данной работе была предпринята попытка исследования формальной кинетики окисления билирубина с применением органического инициатора радикальных реакций – 2,2-азобис(2-амидинопропана).

Электронные спектры поглощения показывают уменьшение пиков оптической плотности на длине волны, соответствующей максимуму билирубина, в как в свободном состоянии, так и в составе комплекса. Максимумы поглощения соответствующие промежуточным продуктам окисления тетрапиррольного соединения найдены не были, что позволяет предположить о распаде до монопиррольных продуктов. Расчёты на основе экспериментальных данных выявили, что скорость иницированного и автоокисления билирубина имеет первый порядок по окислителю и хромофору. Проведённые исследования по изучению влияния температуры на процессы окисления показали, что температурная зависимость константы скорости окисления описывается линейной зависимостью. Для реакций индуцированного окисления были рассчитаны активационные параметры. Результаты работы более подробно представлены в докладе

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант № 12-03-31309).*

# КИНЕТИКА СНИЖЕНИЯ АКТИВНОСТИ ОЗОНОСВЯЗЫВАЮЩИХ ТОНКОВОЛОКНИСТЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

*Цыркина Т.Б., Обвинцева Л.А., Аветисов А.К.*

Научно-исследовательский физико-химический институт имени  
Л.Я.Карпова, Москва, [tsytata@gmail.com](mailto:tsytata@gmail.com)

Вопрос снижения активности озоносвязывающих материалов актуален для точного количественного описания гетерогенных процессов с участием озона. В литературе гетерогенным реакциям озона и определению их количественных характеристик посвящено большое количество работ, однако большинство данных относятся к начальным стадиям взаимодействия озона с чистой поверхностью. Наша работа посвящена изучению кинетики разложения озона с учетом изменения активности поверхности на примере тонковолокнистых материалов.

Рассмотрена зависимость концентрации озона в газовом потоке, проходящем через тонковолокнистый материал, в квазигомогенном приближении. Константа разложения озона изменяется по длине образца и во времени. Поскольку дезактивация достаточно медленный процесс по сравнению с процессом разложения озона при его прохождении через исследуемый образец, использовано квазистационарное приближение. В предположении, что локальная скорость дезактивации материала пропорциональна скорости разложения озона, получены аналитические выражения, позволяющие определить константу, характеризующую начальную активность материала, и параметр его дезактивации.

Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными, полученными проточным методом в сочетании с методом полупроводниковых сенсоров. Концентрацию озона измеряли сенсорным анализатором озона [1]. Результаты расчетов по предложенной модели согласуются с экспериментальными данными.

*Работа поддержана РФФИ, проекты 11-05-01209-а и 12-03-1129-а.*

1. Беликов И.Б., Жерников К.В., Обвинцева Л.А. и др. Анализатор газовых примесей атмосферы на основе полупроводникового сенсора // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 6. С. 139-140.

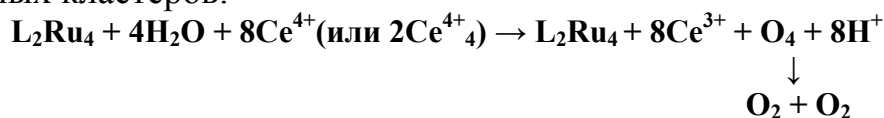
## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ РУТЕНИЕВЫМИ НАНОАНОДАМИ

*Шматко Н.Ю., Джабиева З.М., Темнова М.Л.*

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ИПХФ РАН,  
123432, пр. Акад. Семенова 1, Черноголовка, Россия. E-mail:

[timur@cat.icp.ac.ru](mailto:timur@cat.icp.ac.ru)

Изучены кинетика и механизм реакции окисления воды в присутствии 2- и 3-ядерных комплексов с неорганическими лигандами:  $K_4[Ru_2(\mu-SO_4)_2(\mu-O)_2(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$  (**1**),  $(NH_3)_5RuORu(NH_3)_4ORu(NH_3)_5^{6+}$  (**2**), а также четырехъядерных катализаторов с полиоксометаллатными лигандами (ПОМ) с рубидиевыми катионами  $Rb_8K_4[\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4\} \cdot (\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 25H_2O$  (**3**) и с литиевыми  $Li_{10}K_4[\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4\} \cdot (\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 10H_2O$  (**4**). Комплексы **1** и **2** проявляют более высокую активность и стабильность по сравнению с комплексами Ru, содержащими органические лиганды. Кинетика самовосстановления **1** и **2** и реакции окисления воды ионами  $Se^{4+}$  показали, что **1** и **2** представляют собой тетраядерный  $(Ru^{IV}-Ru^{IV})_2$  и додекаядерный  $(Ru^{IV}Ru^{III}Ru^{IV})_4$  кластеры. Эти комплексы образуют ещё более крупные кластеры для 8 электронного окисления воды до молекулы оксозона  $O_4$ . Наиболее перспективными являются комплексы **3** и **4**, стабилизацию которых обеспечивают ПОМ лиганды. Литиевый противокатион в комплексе **4** влияет на активность и стабильность катализатора (скорость реакции заметно увеличивается по сравнению со скоростью в случае комплекса с Rb катионом, максимальный TOF > 400 час<sup>-1</sup>). Кинетические исследования показали линейную зависимость скорости процесса от концентрации катализатора. Стехиометрический коэффициент 2 по кислороду свидетельствует об образовании в координационной сфере полиядерного кластера молекулы оксозона  $O_4$ , которая быстро распадается на 2 молекулы кислорода. Таким образом, в координационной сфере катализатора в элементарном акте окисляются 4 молекулы воды с выходом 8 протонов в раствор. Для осуществления такого процесса необходимо потратить 8 одноэлектронных окислителей (ионов  $Se^{4+}$ ). Второй порядок реакции по концентрации окислителя указывает, на то, что в процессе участвуют два тетрамерных кластера  $Se(IV)$ . Из полученных спектрофотометрических и кинетических данных предложена общая схема реакции окисления воды в случае тетраядерных кластеров:



*Работа поддержана грантом ОХНМ РАН (программа №1).*

# НИТРИДНЫЙ БИЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКС РУТЕНИЯ $K_3[Ru_2(\mu-N)Cl_8] \cdot 2H_2O$ – НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ

*Якуткина О. В., Джабиева З.М.*

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ИПХФ  
РАН, 123432, пр. Акад. Семенова 1, Черноголовка, Россия.

E-mail: [timur@cat.icp.ac.ru](mailto:timur@cat.icp.ac.ru)

При преобразовании солнечной энергии (СЭ) в энергию химических связей в искусственном фотосинтезе для окисления воды до  $O_2$  используются кроме Mn другие переходные металлы: Co, Ni, Fe, Ru. Рутениевые комплексы как катализаторы в искусственном фотосинтезе изучаются более 30 лет. У большинства таких катализаторов число оборотов невелико, и общий выход  $O_2$  в таких системах небольшой. Это связано с рядом недостатков, которыми обладают такого рода комплексы: невысокая активность, из-за наличия органических лигандов в комплексах, которые окисляются быстрее чем вода; низкая стабильность, из-за присутствия лабильной связи Ru-O-Ru.

Существует ряд путей повышения эффективности катализаторов: замена органических лигандов в комплексах на неорганические или; замена кислородного мостика между ядрами рутения на азотный (связь Ru-O равна  $2,18\text{\AA}$ , а Ru-N  $1,71\text{\AA}$  соответственно); замена противокатионов  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  на  $Li^+$  противокатион.

В данной работе изучены реакции самовосстановления комплекса рутения(IV) координированной водой, а также каталитическое окисление воды различными окислителями (ионы  $Se^{4+}$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ). Кинетические исследования показывают, что для самовосстановления катализатора необходимо объединение четырёх молекул биядерного кластера в активный кластер. Очевидно, каждый комплекс является одноэлектронным окислителем, и для четырёхэлектронного окисления воды до молекулы  $O_2$  необходимо наличие 4 окислителей. При катализированном окислении воды также осуществляются многоэлектронные концертные реакции с участием более, чем двух молекул воды.

*Работа поддержана грантом ОХНМ РАН (программа №1).*



# ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОРЯДКА МОЛЕКУЛ-ЗОНДОВ, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЭПР И УФ-ВИДИМОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Янкова Т.С.*

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,  
Москва,  
e-mail: [ya.tatiana@gmail.com](mailto:ya.tatiana@gmail.com)

Ориентационная упорядоченность молекул является важным свойством жидких кристаллов, полимеров, биологических систем. Наиболее полной характеристикой ориентационной упорядоченности является ориентационная функция распределения (ОФР).

Ранее был разработан метод определения ОФР магнитных осей молекул спиновых зондов с помощью численного моделирования угловой зависимости спектров ЭПР [1, 2]. В настоящей работе мы усовершенствовали этот метод таким образом, чтобы он позволял определять направление ориентационной оси в молекуле спинового зонда и давал величины высших параметров порядка этой оси.

Метод применили к исследованию упорядоченности жидкокристаллических образцов, содержащих в качестве примеси молекулы парамагнитных зондов и молекулы, имеющие анизотропное поглощение в УФ-видимой области. Также в качестве примеси использовали молекулы, сочетающие свойства парамагнитного и “оптического” зонда в одной молекуле.

С помощью метода были определены направления осей ориентации молекул различных спиновых зондов, их 2-й, 4-й и 6-й параметры порядка (моменты ОФР).

Значения 2-ого параметра порядка были измерены также с помощью оптической спектроскопии в УФ-видимой области и сопоставлены с результатами, полученными методом ЭПР. Обсуждается информация, которая может быть получена из такого сопоставления.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-03-31114.*

1. Vorobiev A. Kh., Chumakova N. A.: J. Magn. Reson. **1**, 175 (2005) 146-157;
2. N. A. Chumakova, A. Kh. Vorobiev, in “Nitroxides - Theory, Experiment and Applications”, A. I. Kokorin, Ed., InTech 2012, DOI: 10.5772/48067.

## **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## НОВАЯ ИНИЦИИРУЮЩАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Акчурин Р.И., Идиятуллин А.И., Ярмухамедова Э.И.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный аграрный университет», г. Уфа, [akrafit@gmail.com](mailto:akrafit@gmail.com)

В работе исследована радикальная полимеризация метилметакрилата, инициированная пероксидом бензоила в присутствии 1,3,5 - триметилгексагидро - 1,3,5 – триазина.

Обнаружено, что начальная скорость полимеризации при концентрации производного триазина  $1 \times 10^3$  моль/л максимальна при дальнейшем увеличении концентрации амина - снижается.

Исследовано взаимодействие 1,3,5 - триметилгексагидро - 1,3,5 – триазина и пероксида бензоила.

Показано, что при концентрации триазина  $2 \times 10^{-3}$  моль/л и выше наблюдается вырождение гель – эффекта и позволяет избежать нежелательного автоускорения полимеризации.

Изучено взаимодействия инициатора и производного триазина спектроскопическими методами.

Исследование микроструктуры ПММА, синтезированного в присутствии 1,3,5 - триметилгексагидро - 1,3,5 – триазина, выявило повышенное содержание синдио- (на 7-9 %) и изотактических (на 3-4 %) последовательностей в макромолекуле, по сравнению с контрольными образцами, полученными без амина.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (Заявка 2012-1.2.1-12-000-1006-004. Соглашение 8458).*

# РАСТВОРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ ДИКЕТОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Акчурин Р.И., Мухаметшина Л.Р., Ярмухамедова Э.И.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный аграрный университет», г. Уфа, [akrafit@gmail.com](mailto:akrafit@gmail.com)

Полиметилметакрилат находит широкое применение, например, в медицинской области этот полимер применяется с 1945 года (в стоматологическом протезировании, внутриглазных линзах, материалах в челюстно-лицевой хирургии, а также во многих других изделиях медицинского назначения).

В связи с этим актуальным является исследования синтеза полиметилметакрилата, при различных условиях и получение полимера с определенными свойствами.

В работе исследована радикальная полимеризация метилметакрилата (ММА), инициированная азо–диизобутиронитрилом (АИБН), в присутствии 3,6-бис(*орто*-карбокисбензоил) - *N*-изопропилкарбазола (ДК-*N*).

Для повышения концентрации ДК-*N* в реакционной массе (максимальная концентрация добавки в мономере  $4 \times 10^{-4}$  моль/л), полимеризацию ММА проводили в растворе. В качестве растворителей использовали бензол, как наиболее инертный при полимеризации ММА, и циклогексанон – полярный растворитель, в котором хорошо растворяется добавка (максимальная концентрация ДК-*N* в мономере 0,2 моль/л).

При исследовании полимеризации ММА в циклогексаноне обнаружено, что начальная скорость процесса при концентрации ДК-*N*  $4 \times 10^{-4}$  моль/л выше, чем при полимеризации в массе, при той же концентрации добавки, и при полимеризации в полярном растворителе без нее. Увеличение содержания ДК-*N* в реакционной системе способствует росту начальной скорости полимеризации.

Таким образом, использование циклогексанона – полярного растворителя при полимеризации ММА, инициированной АИБН в присутствии производного карбазола, способствует формированию комплекса ДК-*N* с азо-инициатором, который влияет на распад последнего.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (Заявка 2012-1.2.1-12-000-1006-004. Соглашение 8458).*

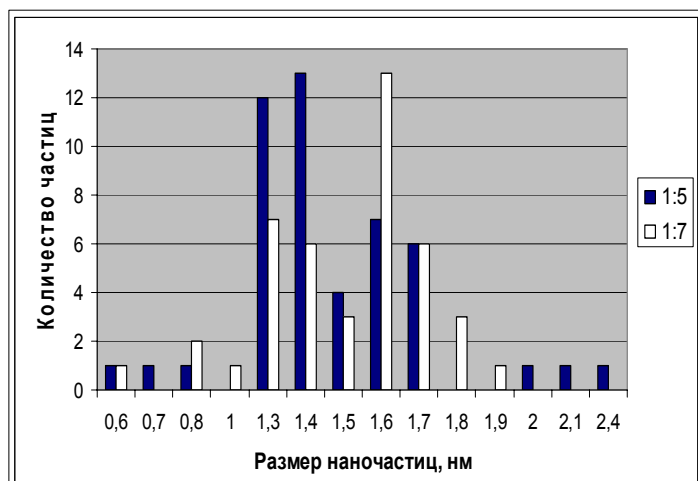
# СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ТИХОЛЕСТЕРИНОМ

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

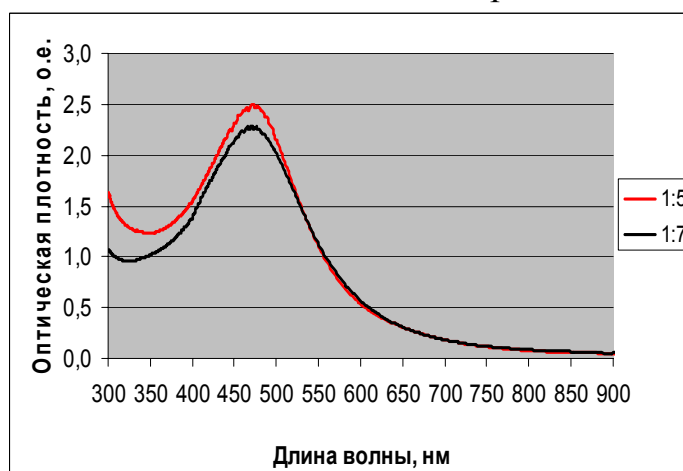
Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет, кафедра химической кинетики,  
[anistratova\\_es@mail.ru](mailto:anistratova_es@mail.ru)

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

В работе методом двухфазного синтеза в водно-органической системе с последующей стабилизацией тиохолестерином(L) получены практически монодисперсные серии наночастиц серебра в соотношении Ag:L – 1:5 и 1:7. Полученные образцы были охарактеризованы методами ПЭМ, электронной дифракции и



УФ-видимой спектроскопии. По данным ПЭМ установлено, что при соотношении Ag:L =1:5 средний размер наночастиц составил  $(1,6\pm 0,2)$  нм, 1:7 –  $(1,3\pm 0,2)$  нм. Сдвиг пика плазмонного поглощения для второй системы в коротковолновую область также указывает на тенденцию уменьшения размера наночастиц при увеличении количества стабилизирующего лиганда. В дальнейшем планируется изучение реакционной способности и каталитической активности получаемых наносистем.



## ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ Pd- и Co-СОДЕРЖАЩИХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ

*Антонова М.В., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Чернавский П.А.*

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, [mail@maria-antonova.ru](mailto:mail@maria-antonova.ru)

Хлорированные органические соединения являются одним из опаснейших видов органических загрязнителей из-за их экологического и биологического воздействия. Эффективным методом их переработки является каталитическое гидродехлорирование. Для увеличения активности катализаторов перспективно использовать биметаллические системы. Модификация активного компонента вторым металлом может влиять на селективность процесса газофазного гидродехлорирования, а также на время стабильной работы катализатора.

В работе методом пропитки синтезированы катализаторы с различным соотношением металлов в активном компоненте на активированном угле, отличающиеся последовательностью нанесения металлов на носитель. Суммарное содержание металлов для всех образцов не превышало 3 масс.% (Pd:Co = 1:1; 1:1; 2:1 и 1,5:1,5).

Каталитическую активность исследовали в реакции парофазного гидродехлорирования хлорбензола в проточной системе в реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Реакцию проводили при фиксированной температуре от 50°C до 350°C до достижения постоянного значения конверсии хлорбензола. Продуктами реакции оказались бензол и циклогексан.

Установлено, что катализатор, содержащий 1,5% Pd и 1,5%Co, показал наиболее высокие значения конверсии хлорбензола при одинаковых условиях по сравнению с остальными исследуемыми катализаторами. Для установления причин высокой активности проведены исследования по измерению намагниченности. Оказалось, что Pd и Co на поверхности катализатора образуют биметаллический сплав. Данные, полученные магнитометрическим методом согласуются с результатами температурно-программированного восстановления. Присутствие в составе активного компонента Pd-Co сплава, по всей видимости, и обуславливает высокую активность.

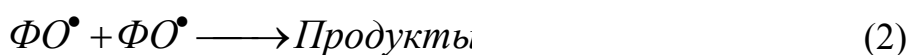
*Работа выполнена при поддержке РФФИ (11-03-00820 и 10-03-00372) и Совета по грантам Президента РФ (МК-2917.2012.3).*

# КИНЕТИКА ФОТОВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С ИОНАМИ КОБАЛЬТА

*Аристова Ю.В., Порхун В.И.*

Волгоградский государственный технический университет  
e-mail: [Arisjulia@yandex.ru](mailto:Arisjulia@yandex.ru)

Исследовалась методом импульсного фотолиза кинетика гибели п-метилфеноксильного радикала в присутствии и отсутствии ацетил-ацетоната кобальта  $Co(acac)_2$  в неполярной среде. Обнаружено существованием комплексов между феноксильным радикалом и ацетилацетонатом кобальта.

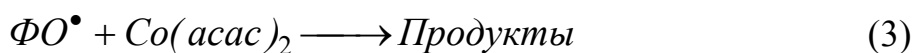


Кинетика гибели феноксильных радикалов и соответствующие значения величин  $K_i / \varepsilon$  для трех растворителей приведены в таблице.

Растворитель	$K_2 / \varepsilon$	$\lambda$ , нм	$K_3 / \varepsilon$	$\lambda$ , нм	$K_3 / \varepsilon$
Толуол	$2,5 \cdot 10^5$	405	$1,5 \cdot 10^4$	450	0,20
Бензол	$1,5 \cdot 10^5$	405	$6,0 \cdot 10^4$	445	0,85
Гексан	$6,5 \cdot 10^5$	405	$8,0 \cdot 10^4$	455	0,05

$\varepsilon$  - коэффициент экстинкции.  $K_i$  - константы скорости реакций (2,3)

Гибель комплексов феноксильного радикала и ацетилацетоната кобальта также подчиняется закону второго порядка



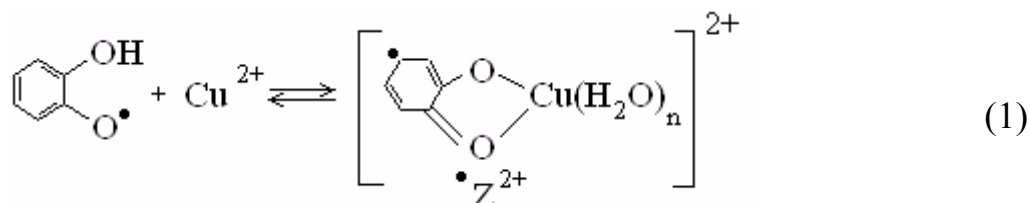
Известно, что  $Co(acac)_2$  является катализатором в процессах окисления углеводородов. Однако замедление гибели короткоживущих феноксильных радикалов, и стабилизация перекисных радикалов в присутствии ацетилацетоната кобальта означают, что он играет роль ингибитора, обладая двойственной реакционной способностью.

## МЕХАНИЗМ ФОТОРЕАКЦИИ ПИРОКАТЕХИНА $BH_2$ В ПРИСУТСТВИИ $CuCl_2$

*Аристова Ю.В., Порхун В.И.*

Волгоградский государственный технический университет  
e-mail: [Arisjulia@yandex.ru](mailto:Arisjulia@yandex.ru)

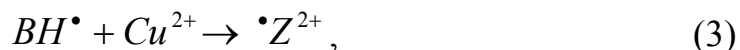
При импульсном фотовозбуждении раствора  $BH_2$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) в присутствии  $CuCl_2$  ( $2 \cdot 10^{-2}$  М) наблюдалось исчезновение полосы характерной для радикала  $BH^\bullet$ , и одновременное появление спектра поглощения промежуточного продукта, обладающего большим временем жизни. Это изменение вызвано образованием комплексов  $BH^\bullet$  и  $Cu^{2+}$  по реакции:



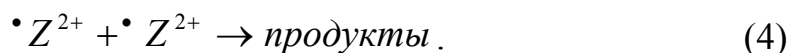
Таким образом, в присутствии  $CuCl_2$  все радикалы за время вспышки превращаются в комплексы  $^\bullet Z^{2+}$  и концентрация  $[BH^\bullet]_0 = [^\bullet Z^{2+}]_0$ .

Это позволяет получить коэффициент экстинкции  $^\bullet Z^{2+}$  из соотношения:

$$\epsilon_{380}^{^\bullet Z^{2+}} = \epsilon_{380}^{BH^\bullet} \frac{\Delta D_{380}^{^\bullet Z^{2+}}}{\Delta D_{380}^{BH^\bullet}} = 4,1 \cdot 10^2 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1} \quad (2)$$



реакция гибели комплексов:



Значение  $K_3 = 5 \cdot 10^6 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , величина  $K_4$  сильно зависит от концентрации добавленной соли, т.е. от ионной силы раствора

Возможное строение внутрисферного комплекса с нейтральным короткоживущим радикалом  $BH^\bullet$  отражено в вышеприведенной структурной формуле (1), где, по-видимому,  $n \leq 4$ .



# НАНОРАЗМЕРНЫЕ ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИЕ ЯМР-СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ИОННЫХ ПАР ЛАНТАНИДОВ(III) В РАСТВОРАХ: ДИЗАЙН, КОНФОРМАЦИОННАЯ ДИНАМИКА И ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

С.П. Бабайлов<sup>1</sup>, Е.Н. Заполоцкий<sup>1</sup>, П.А. Стабников<sup>1</sup>, Д.В. Кашкаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>КубГУ, Краснодар

Комплексы β-дикетонатов лантанидов(III) (Ln) с макроциклическими полиэфирами используются в микроэлектронике в качестве фоторезистов [1,2]. При исследовании взаимодействия *трис*-пивалоилтрифторацетонатов (ПТА) лантанидов с диаза-18-краун-6 в слабо полярных растворителях типа CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub> и CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> было обнаружено, что наряду с образованием комплексов стехиометрического соотношения 1:1 формируются комплексные ионные пары (ИП) [Ln(ПТА)<sub>2</sub>(диаза-18-краун-6)]<sup>+</sup>[Ln(ПТА)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (где Ln= La и Pr). Кроме того, была изучена внутримолекулярная динамика, обусловленная конформационным взаимопревращением энантиомерных форм комплексов, а также было установлено, что температурная зависимость парамагнитных лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) в спектрах ЯМР на ядрах лигандов хорошо аппроксимируется линейной зависимостью от 1/T в диапазоне температур от 260 до 400К, где T- температура. Нами предлагается использовать существенную температурную зависимость парамагнитных ЛИС в спектрах ЯМР на ядрах лигандов в комплексных ИП Pr для определения температуры растворов. Особенностью этих химических соединений является координационная насыщенность катиона лантанида и кинетическая стабильность катионных фрагментов ИП, в результате чего в широком диапазоне температур отсутствует обмен лигандов с другими формами комплексов.

Высокая термодинамическая и кинетическая стабильность в сочетании с малыми размерами ИП (1.1 нм) создают предпосылки использования этих соединений в качестве термометрических ЯМР-сенсоров непосредственно в реакционных средах (для *in situ* контроля температуры при изучении обратимых и необратимых фотохимических реакций [2], процессов, протекающих с выделением или поглощением тепла), а также в магниторезонансной томографии для 3D картографирования распределения температуры в жидких средах.

[1]. Мартынова Т.Н. Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок.- Новосибирск: Наука.- 1988.- С.130.

[2]. Babailov S.P. // Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectr.- 2008.- 52.- 1.- P.1

# ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ

*Белинская Н.С.*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, [ns\\_belinskaya@sibmail.com](mailto:ns_belinskaya@sibmail.com)

Задача определения эффективных кинетических параметров для всех типов реакций в схеме превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола этиленом является достаточно сложной ввиду невозможности проведения соответствующих экспериментов на действующей установке. Для решения задачи поиска кинетических параметров в данной работе была применена теория переходного состояния (активированного комплекса). В случае процесса алкилирования с активным комплексом хлористого алюминия реакция алкилирования идет очень быстро, сильно ускоряется при механическом перемешивании или интенсивном барботировании газообразных олефинов через реакционную массу и протекает в диффузной или близкой к ней области. Ее скорость повышается при росте давления, но мало зависит от температуры, имея низкую энергию активации. В отличие от этого, переалкилирование идет значительно медленнее и существенно ускоряется при повышении температуры. Следовательно, скорость реакции переалкилирования лимитирует скорость всего процесса. Поэтому для определения переходного состояния был подробно рассмотрен механизм данной реакции, который состоит из нескольких стадий: образование карбокатиона, стадия атаки субстрата (бензола) с образованием  $\pi$ -комплекса, стадия образования  $\sigma$ -комплекса и образование конечного продукта с распадом  $\sigma$ -комплекса. Принято считать, что лимитирующей стадией в механизме ароматического электрофильного замещения является стадия образования  $\sigma$ -комплекса, возможность других стадий определять скорость процесса алкилирования экспериментально не доказана. Для оценки значения энергии активации были рассчитаны термодинамические характеристики реакции образования переходного состояния для данной элементарной стадии механизмом с применением квантово-химических методов расчета.

Полученные в результате расчетов значения кинетических параметров (энергии активации и предэкспоненциальные множители, входящие в уравнение Аррениуса) были положены в основу математической модели процесса, предназначенной для оптимизации и повышения ресурсоэффективности производства этилбензола.

# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЧАСТОТАХ, ХАРАКТЕРНЫХ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭМИ АТМОСФЕРНЫМ КИСЛОРОДОМ, НА АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНУЮ РЕАКЦИЮ БРИГГСА-РАУШЕРА

*Бондаренко А.В., Рытик А.П., Усанов Д.А.*

Кафедра физики твердого тела, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов, e-mail: [neznakomka317@yandex.ru](mailto:neznakomka317@yandex.ru), [ra4csz@yandex.ru](mailto:ra4csz@yandex.ru)

Целью работы является исследование влияния электромагнитного излучения на характер протекания автоколебательной химической реакции Бриггса-Раушера на частотах, характерных для поглощения ЭМИ атмосферным кислородом (в окрестности частоты 129 ГГц).

Анализ известных автоколебательных режимов по критерию потребности химического процесса реакции в кислороде [O<sub>2</sub>] позволил выделить реакцию Бриггса – Раушера, основанную на проявлении двойственной роли H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (перекись водорода) как окислителя и восстановителя [1]. В ней кислород является продуктом реакции и участвует в том или ином виде практически на всех ее стадиях [2].

В ходе работы было установлено, что предельный цикл колебаний в случае облучения имеет более выраженную структуру, а его амплитудные значения относительно контроля снижены. При анализе прозрачности среды реакции обнаружено, что облученная на частоте линий спектра поглощения атмосферного кислорода среда (мощность генератора 100 мкВт, плотность мощности – 0,012 мВт/см<sup>2</sup>) по сравнению с контрольной имеет большую амплитуду осцилляций. Время окончания реакции в случае воздействия электромагнитным излучением увеличивается на 1 минуту (>20%) по сравнению с необлученной колбой (эффект пролонгации) вследствие интенсификации процесса связывания и образования кислорода. В конечном счете, этот результат может являться основой для создания теории, объясняющей механизм опосредованного воздействия низкоинтенсивного электромагнитного излучения на биообъекты.

## Литература

1. Briggs T.S., Rauscher W.C. An oscillating iodine clock. J. Chem. Educ., 1973, V.50, №7, P.496
2. Жаботинский А.М., Огмер Х., Филд. Р. И др. Колебания и бегущие волны в химических системах: Пер. с англ. / Под ред. Р.Филда и М.Бургера. - М.: Мир, 1988, -720с.

## БАЗОВЫЕ МОДЕЛИ МАКРОКИНЕТИКИ

*Быков В.И., Цыбенова С.Б.*

Московский государственный университет тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова, Москва, [vibykov@mail.ru](mailto:vibykov@mail.ru)

Исследованию стационарных и нестационарных структур на активной поверхности посвящено большое число работ. При этом математическое описание макрокинетики нелинейных каталитических реакций делается с использованием моделей типа «реакция+диффузия». В цикле наших работ развита концепция нелинейных базовых моделей макрокинетики, в рамках которой строятся и детально исследуются простейшие модели, описывающие химические неустойчивости. Учет диффузии реагентов на поверхности катализатора приводит к новому типу моделей. Их классификация и параметрический анализ требуют специального рассмотрения.

Модели «реакция+диффузия» возникают в приближении локализованной сорбции, реакции и диффузии интермедиатов на поверхности твердотельного катализатора. Коэффициенты диффузии зависят от степеней покрытия и отражают особенности диффузионного взаимодействия интермедиатов на каталитической поверхности. Процесс диффузии рассматривается как «перескок» молекулы с занятого на любое соседнее свободное место.

На основе применения методов анализа нелинейных распределенных систем развиты подходы для параметрического анализа моделей макрокинетики процессов. В частности, показано, что для распределенных систем геометрия активной поверхности является важным фактором возникновения структур на поверхности. Исследовано влияние нелинейного взаимодействия процессов на поверхности катализатора с его объемом. Проведен параметрический анализ некоторых базовых моделей макрокинетики, позволяющий строить области существования неоднородных стационарных состояний.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 12-01-00007-а (2012-2014гг).*

Быков В.И., Цыбенова С.Б. Нелинейные базовые модели макрокинетики // Кинетика и катализ, 2012, т. 53, №6, С. 621.

Быков В.И., Киселев Н.В., Цыбенова С.Б. Макрокинетика каталитических реакций на поверхностях различной геометрии // Докл.АН, 2008, т. 421, №2, С.195.

# ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ КВЕРЦЕТИНА И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА НА ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Гарифуллина Г.Г., Валишина Г.Ю., Герчиков А.Я.*

Башкирский государственный университет, г. Уфа, [Garifa@inbox.ru](mailto:Garifa@inbox.ru)

Окисление органических соединений представляет радикально-цепной процесс, в котором цепи окисления ведут пероксильные радикалы. По этому механизму происходят процессы порчи лекарственных препаратов, пищевых продуктов и синтетических материалов. Поиск эффективных нетоксичных добавок ингибиторов является практически важной задачей. В данной работе исследована эффективность кверцетина (КВ) и дигидрокверцетина (ДГК) на модельную реакцию инициированного окисления олеиновой кислоты. Исследованные добавки выделены из древесины лиственницы, представляют природный материал, нетоксичны.

Окисление олеиновой кислоты проводили при 75<sup>0</sup>С в присутствии классического инициатора окисления – азодиизобутиронитрила (АИБН). В качестве растворителя использовали хлорбензол. За процессом следили по поглощению кислорода с помощью высокочувствительной дифференциальной манометрической установки. Добавки в окисляющийся субстрат КВ и ДГК приводят к снижению скорости окисления и появляется период индукции в кинетических кривых поглощения кислорода. Между скоростью поглощения кислорода и концентрацией добавок установлена зависимость: скорость окисления тем меньше, чем больше концентрация добавок. Добавки КВ и ДГК снижают скорость окисления олеиновой кислоты в 2-6 раз соответственно. Экспериментально установлено, что величина периода индукции в поглощении кислорода линейно зависит от концентрации добавок КВ и ДГК.

В условиях опыта в окисляющейся среде сохраняется цепной режим окисления. Длина цепи меняется от 13 до 41. Сохранение цепного режима окисления позволяет использовать следующее уравнение для расчета эффективной константы скорости реакции пероксильного радикала олеиновой кислоты с молекулой добавленных веществ:

$$F = V_0 / V - V/V_0 = f_{k_{ing}}[InH] / (2k_6V_i)^{1/2},$$

По результатам обработки эксперимента установлено, что ДГК в 2 раза эффективнее, чем КВ. Таким образом, исследованные вещества КВ и ДГК являются ингибиторами реакции инициированного окисления олеиновой кислоты. Можно предположить, что эти добавки будут тормозить скорость окисления органических соединений с кратной связью.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛЛЕНА И МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА

*Наджафов Дж.Ю., Гусейнова Э.А., Аджамов К.Ю.*

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия, г.Баку,  
Азербайджан, e-mail: [elvira\\_huseynova@mail.ru](mailto:elvira_huseynova@mail.ru)

Повышенный интерес к производству аллена (А) и метилацетилену (МА) связан с широким спектром практически полезных свойств этих соединений, которые используются в химической технологии для получения ценных продуктов [1-3], применяемых в фармацевтической, пищевой и других отраслях, а также являются компонентами газов, применяемых при резке, сварке, пайке металлов, служить исходным сырьем для получения новых видов присадок и добавок к топливам, упростят и удешевят технологию получения многих традиционных продуктов нефтехимии.

В ходе исследований безградиентным методом в температурном интервале 375-425°C изучены кинетические закономерности газофазного дегидрохлорирования 1,2-дихлорпропана в присутствии СаХ,  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и керамзитового катализатора. Установлено, что скорость реакции в этих условиях описывается уравнением первого порядка. Вычисленные согласно экспериментальным данным значения кажущейся энергии активации дегидрохлорирования 1,2-ДХП в присутствии катализаторов различной природы составила 93,44 кДж/моль, 77,18 кДж/моль и 54,9 кДж/моль в присутствии  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, СаХ и керамзита соответственно.

Обнаружено, что проявляемое отличие активности этих катализаторов связано с различием энергии активации. Так, качественное сравнение суммарной селективности образования C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>-углеводородов от степени превращения 1,2-ДХП показало, что в присутствии керамзита показатели процесса характеризуются максимальными значениями.

На основании наблюдаемых зависимостей предложены схемы протекания реакции дегидрохлорирования 1,2-ДХП в А и МА. Показано, что кинетические закономерности процесса могут быть согласованы с механизмами двух типов при участии кислотно-основных центров различной природы. В случае  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> преимущественное образование А с последующей изомеризацией в МА, происходит последовательно при участии ЛКЦ и ЛОЦ, тогда как на СаХ и керамзите ЛКЦ и БКЦ происходит по согласованному механизму при совместном участии в процессе образования А и МА.

1. Муганлинский Ф.Ф., Трегер Ю.А., Люшин М.М. Химия и технология галогенорганических соединений. М., Химия, 1991, - 272 с.
2. Трегер Ю.А. Получение хлорорганических продуктов /Ю.А. Трегер //Хлорорганический синтез: тезисы докладов семинара. - Москва, 2006.-С.28-33.
3. Дмитриев, Ю.К. Ресурсо- и энергосберегающие технологии производства хлорорганических продуктов на основе этилена и пропилена: Дис. . техн. наук. Уфа, 2007.

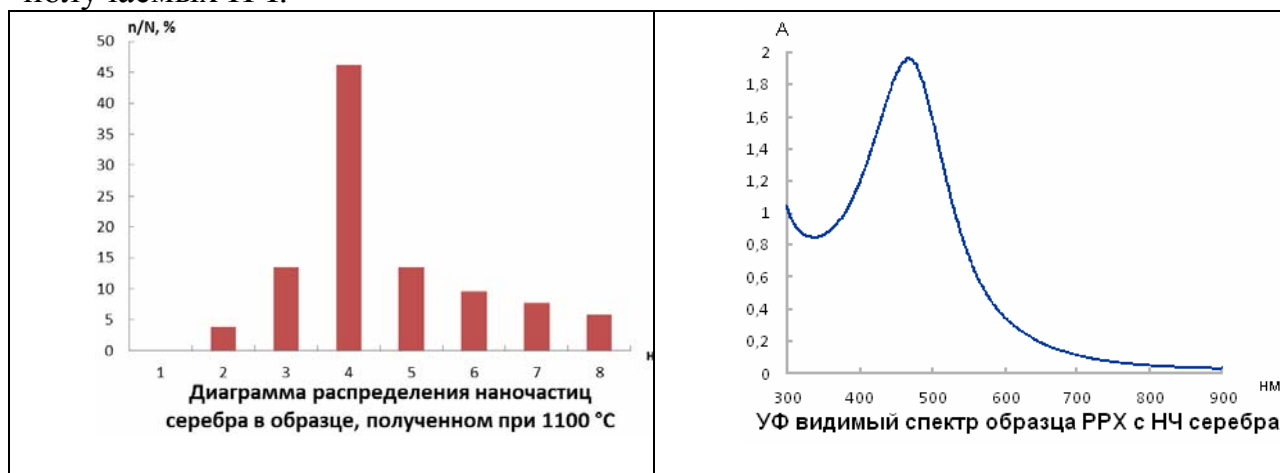
# ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, КАПСУЛИРОВАННЫХ В РРХ И ПОКРЫТЫХ СЛОЕМ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

*Дементьев А.Ю., Петрова Е.П., Шабатина Т.И..*

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова  
[alexdamon@mail.ru](mailto:alexdamon@mail.ru)

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

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



При вакуумном пиролизе (650-700°C) образцов происходит формирование НЧ серебра, покрытых слоем аморфного углерода. В дальнейшем планируется исследование реакционной способности и каталитических свойств полученных наносистем при взаимодействии с  $CCl_4$ .

# МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СЕРЕБРЕ

*Е. В. Докучиц, А. В. Хасин, А. А. Хасин*

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, E-mail: [oschtan@catalysis.ru](mailto:oschtan@catalysis.ru)

Настоящая работа касается механизма реакции окисления водорода молекулярным кислородом на серебре.

Исследована зависимость скорости реакции окисления водорода кислородом на серебре от состава реакционной смеси при температурах 473, 448 и 423 К и давлении реакционной смеси  $P(H_2)+P(O_2) = 1000$  Па.

Исследование проводилось проточным «дифференциальным» методом.

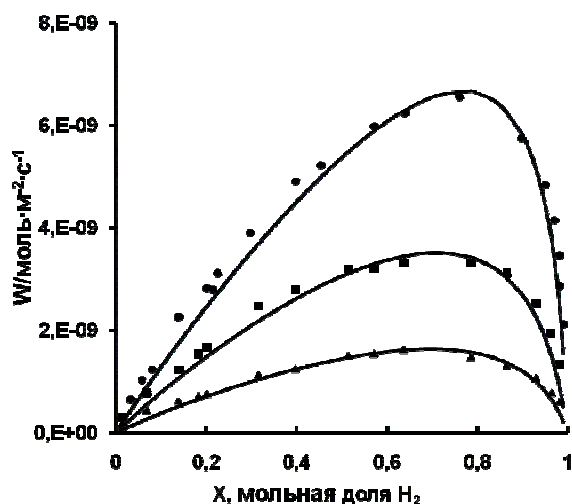


Рис. 1. Экспериментальные данные (▲ – 423К, ■ – 448К, ● – 473К) и результаты расчетов

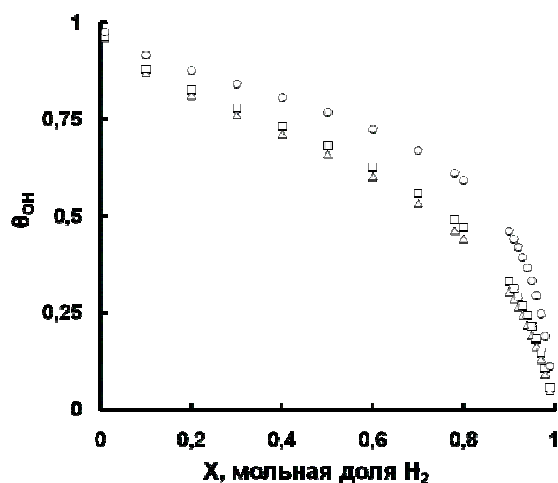
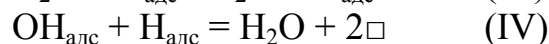
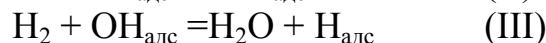
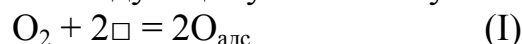


Рис. 2. Зависимости  $\theta_{OH}$  от мольной доли водорода

Образец серебра был приготовлен восстановлением водородом оксида серебра, полученного осаждением из водного раствора нитрата серебра гидроксидом калия.

Результаты исследования и проведённые расчеты позволяют утверждать, что процесс протекает по следующему механизму:



При этом стадии (I) и (III) протекают медленно, а стадии (II) и (IV) быстро.

Результаты расчетов по предложенному кинетическому уравнению:

$$\theta_{OH_{адс}} = 1 + \frac{1}{2} \frac{k_3 P_{H_2}}{k_1 P_{O_2}} \left( 1 - \sqrt{1 + 4 \frac{k_1 P_{O_2}}{k_3 P_{H_2}}} \right)$$

$$W = 2k_3 P_{H_2} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{k_3 P_{H_2}}{k_1 P_{O_2}} \left( 1 - \sqrt{1 + 4 \frac{k_1 P_{O_2}}{k_3 P_{H_2}}} \right) \right)$$

хорошо согласуются с экспериментальными данными, что указывает на справедливость предложенного механизма реакции.



## РЕГЕНЕРАЦИЯ НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА В ОКИСЛЯЮЩЕМСЯ ПРОПАНОЛЕ ДОБАВКАМИ КИСЛОТ

*Гарифуллина Г.Г., Зарипова И.С., Герчиков А.Я.*

Башкирский государственный университет (г. Уфа), [Garifa@inbox.ru](mailto:Garifa@inbox.ru)

Исследовано влияние стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил (ИПОН) на окисление пропан-2-ола. 20% раствор ИПОН в толуоле применяется в производстве синтетического каучука (ЗАО «Каучук», г. Стерлитамак). Применение ИПОН необходимо для предотвращения полимеризации мономеров на стадии их синтеза и очистки. Целью настоящей работы является исследование эффективности нитроксильного радикала на модельной реакции инициированного окисления пропан-2-ола. Окисление пропан-2-ола проводили при температуре 75 °С в присутствии классического инициатора азодиизобутиронитрила (АИБН). За кинетикой расходования нитроксильного радикала следили спектрофотометрически. В специальных опытах установлено, что нитроксильный радикал расходуется только в присутствии инициатора окисления. Установлено, что при длине волны  $\lambda = 282$  нм раствор нитроксильного радикала как в толуоле, так и в пропанол-2 имеет максимум поглощения; при этой длине волны молярный коэффициент поглощения составляет  $1,67 \cdot 10^3$  (л/моль\*см).

Кинетические кривые расходования нитроксильного радикала (ИПОН) имеют экспоненциальный характер и спрямляются в координатах реакции первого порядка. Установлена линейная зависимость эффективной константы скорости реакции от концентрации нитроксильного радикала, что позволило вычислить бимолекулярную константу скорости реакции между нитроксильным радикалом ИПОН и гидропероксильным радикалом, образующимся при окислении спирта. Величина данной константы скорости реакции позволяет соотнести нитроксильный радикал в группу сильных ингибиторов окисления.

В присутствии добавок лимонной кислоты в окисляющийся спирт скорость расходования нитроксильного радикала ИПОН значительно снижается. Наиболее вероятной причиной снижения скорости расходования ИПОН является реакция регенерации нитроксильного радикала в актах обрыва цепей в присутствии кислот. Количественно регенерация охарактеризована стехиометрическим коэффициентом ингибирования. Установлена эффективность регенерации ингибитора в зависимости от концентрации добавленной кислоты.

# СИНТЕЗ ПОЛИБУТИЛАКРИЛАТА МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ ЗА СЧЕТ ДИБЕНЗИЛТРИТИОКАРБОНАТА: МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА

*Калинина Д.Ш., Самарин Е.В., Улитин Н.В., Терещенко К.А., Опаркин А.В.,  
Набиев Р.Р., Насыров И.И., Дебердеев Т.Р., Ахметчин Э.С.*

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский  
технологический университет», г. Казань, [dina-rik@bk.ru](mailto:dina-rik@bk.ru)

Возрастающие требования к повышению скорости передачи информации с помощью полимерного оптического волокна (Plastic Optical Fiber, POF) стимулируют исследования в области создания линейно-разветвленных полимеров с узким ММР (коэффициент полидисперсности  $< 1.5$ ) и низкой диэлектрической проницаемостью. Поэтому цель работы – моделирование RAFT-полимеризации (от англ. «reversible addition-fragmentation chain transfer») бутилакрилата, протекающей в присутствии дибензилтриниокарбоната (ДБТК) и приводящей к получению линейно-разветвленных полимеров. Полибутилакрилат выбран как востребованная матрица POF.

Кинетическая модель полимеризации была составлена в виде балансных дифференциальных уравнений по каждому компоненту, а затем приведена к статистическим моментам ММР методом производящих функций. В кинетическую схему включались все известные к настоящему времени стадии. Кинетические константы элементарных реакций обратимой передачи цепи были получены за счет теоретического (модель Фукуды) и экспериментального (микрокалориметр ДАК-1-1) изучения кинетики. Кинетическая модель воспроизводит молекулярно-массовые характеристики (ММХ) полибутилакрилата, полученного при различных температурах и при различных конверсиях мономера, с адекватностью 85%. Так как кинетическая модель адекватна, на ней было исследовано влияние температуры, концентраций инициатора (2,2'-азобис(изобутиронитрил), ДБТК и бутилакрилата на ММХ полимера. Моделирование диэлектрической проницаемости было осуществлено с использованием сочетания полуэмпирического и инкрементального подходов. Адекватность формализма (84%) подтверждена сопоставлением расчетных и экспериментальных значений ММХ и диэлектрической проницаемости (25°C).

Предложенная модель описывает механизм и кинетику, а также может использоваться для прогнозирования ММХ и диэлектрических характеристик полибутилакрилатной матрицы POF, получаемой в условиях обратимой передачи цепи в присутствии ДБТК.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТА VFI В ХОДЕ ЕГО СИНТЕЗА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

*Касьянов И.А., Колягин Ю.Г.*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,  
[superintendent@bk.ru](mailto:superintendent@bk.ru)

На сегодняшний день микро- и мезопористые материалы приобретают всё большее значение в различных областях науки и промышленности. Данные группы наноматериалов имеют широкий спектр применения от адсорбентов и мембран до гетерогенных катализаторов и отличаются относительно низким уровнем затрат на их получение. Однако стадии образования этих структур в ходе их синтеза недостаточно изучены. Это связано с тем, что гидротермальный синтез – основной способ получения данных материалов, проводится в достаточно жестких условиях, препятствующих изучению структурообразования в режиме реального времени.

Объектом для исследования был выбран синтетический цеолит типа VFI, обладающий невысокими температурами и временами синтеза. Надежным инструментом в исследовании поставленной задачи служит спектроскопия ЯМР твёрдого тела, позволяющая отслеживать фазовые изменения в реакционной смеси [1]. Однако технические особенности метода затрудняют изучение процесса, и ввиду этого было предложено использовать специальную ячейку из полимерного материала; данный подход был ранее описан в статье [2].

Синтез цеолита VFI проводился при температуре 140-150°C в течение широкого временного интервала; все образцы были охарактеризованы спектроскопией ЯМР твёрдого тела. Экспериментальные данные показали наличие нескольких стадий в процессе формирования изучаемого наноматериала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке стипендиальной программы для аспирантов компании Haldor Topsøe.*

1. J. D. Epping, B. F. Chmelka, «Nucleation and growth of zeolites and inorganic mesoporous solids: Molecular insights from magnetic resonance spectroscopy», Current Opinion in Colloid & Interface Science, v.11, 2006, p.81-117.

2. T. Deuchande, O. Breton, J. Haedelt, E. Hughes, «Design and performance of a high pressure insert for use in a standard magic angle spinning NMR probe», J. Magn. Reson., v.183, 2006, p.178–182.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ Mn-Mn В МАТРИЦАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

*Корчагина К. А.*

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
лаборатория строения и квантовой механики молекул

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3. E-mail: [korchagina-ksenia2011@yandex.ru](mailto:korchagina-ksenia2011@yandex.ru)

Димер марганца – слабосвязанная молекула, которая имеет высокую энергию s-d взаимодействия, что делает частично стабильную спин-поляризационную  $3d^54s^2$  конфигурацию основной. Цель данной работы заключалась в определении величины колебательного сдвига Mn-Mn в матрицах инертных газов (Rg) в рамках гармонического приближения с использованием молекулярно-механической модели.

Для решения задачи по расчетным данным построены потенциалы взаимодействий Mn-Mn, Mn-Rg, Rg-Rg, которые аппроксимировали зависимостями вида «exp – Spline  $S_3^1 - C_6$ ». Для систем размера  $N=1 - 1000$  (число атомов Rg) рассчитаны значения частот колебаний  $Mn_2$  путем вычисления матриц Гессе. Для идентификации частот колебаний Mn-Mn использовали приближение «замороженной матрицы» и вычисляли вклады движения Mn в каждую частоту. В рамках модели Гайзенберга рассчитаны значения констант обменного взаимодействия между состояниями  $Mn_2$   $S=0$  и  $S=5$ , которые хорошо коррелируют с данными эксперимента.

В результате выполненной работы выявлено, что молекулярно-механическая модель может быть использована для моделирования колебаний Mn-Mn в матрицах инертных газов.

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ СУЛЬФАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

*Кротова И.Н., Шилина М.И., Ростовщикова Т.Н.*

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, e-mail: [ira\\_krotova@rambler.ru](mailto:ira_krotova@rambler.ru)

Линейные алкилбензолы (ЛАБ) – важные продукты органического синтеза, служащие для производства синтетических моющих средств. Катализаторы на основе сульфатированного  $\gamma$ -оксида алюминия и переходных металлов подгруппы железа эффективны при получении ЛАБ путем алкилирования бензола длинноцепочечными олефинами [1]. В данной работе на примере жидкофазной реакции бензола с октен-1 показано, что активность сульфатированных носителей существенно повышается после введения на их поверхность малых количеств платины (~0,01 % масс.) с помощью метода лазерного электродиспергирования (ЛЭД). Выход ЛАБ составляет более 90%, содержание целевого продукта (2-фенилизомера) во фракции моноалкилбензолов превышает 50%. Методом ИК фурье спектроскопии диффузного отражения с участием тестовых молекул-зондов (пиридин, монооксид углерода) обнаружено, что при сульфатировании  $\gamma$ -оксида алюминия наблюдается значительный рост числа Бренстедовских кислотных центров и повышение силы кислотных центров Льюиса. Электронное состояние ионов переходных металлов (Co, Ni) на поверхности сульфатированного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, по данным ИК спектроскопии адсорбированного СО, близко к состоянию изолированных катионов металлов в цеолитах.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (№№ 11-03-00403, 12-03-00595).*

1. Патент RU 2 383 387 C1, опубликовано: 10.03.2010 Бюл. № 7

## КОНВЕРСИЯ АЛКАНОВ НА МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Кротова И.Н., Николаев С.А.*

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, e-mail: [ira\\_krotova@rambler.ru](mailto:ira_krotova@rambler.ru)

Модификация монометаллических катализаторов вторым металлом является одним из перспективных способов управления каталитической активностью и селективностью. В настоящей работе получены моно и биметаллические катализаторы на основе цеолита -  $\beta$  и металлов М (М = Pt, Ce, Co, Cr, Cu, Mo) с содержанием металлов 0.1 – 0.2 вес.%. Монометаллические катализаторы получали пропиткой цеолита из водного раствора  $H_2PtCl_6$  или  $M_x(NO_3)_y$ . Биметаллические катализаторы получали пропиткой платиновых катализаторов из водного раствора  $M_x(NO_3)_y$ . Перед использованием катализаторы восстанавливали в токе водорода при 623 – 673 К. Закономерности каталитического действия катализаторов изучены в конверсии н-гептана ( $C_7$ ) и н-додекана ( $C_{12}$ ) при 483 К.

Продукты превращений  $C_7$  и  $C_{12}$  на всех катализаторах – это изомеры  $C_7$  и  $C_{12}$ , продукты крекинга  $C_7$  и  $C_{12}$ , а так же тяжелые алканы  $C_{7+}$  и  $C_{12+}$ . Конверсия  $C_7$  и  $C_{12}$  на катализаторе Pt/цеолит за 4 часа равна 16 и 59 %, соответственно. Доля изомеров невелика и составляет 27 и 4 % по изомерам  $C_7$  и  $C_{12}$ , соответственно. Селективность по продуктам крекинга  $C_7$  и  $C_{12}$  на катализаторе Pt/цеолит равна 63 и 84 %, соответственно.

Степень превращения  $C_7$  и  $C_{12}$  на биметаллических катализаторах не превышает сумму конверсий на монометаллических аналогах. Добавление к платиновым катализаторам второго металла (М = Ce, Co, Cr, Cu, Mo) приводит к синергетическому росту селективности по изомерам  $C_7$ . Например, для Pt-Mo катализатора в сравнении с Pt и Mo аналогом наблюдается прирост селективности по изомерам  $C_7$  на 11 и 15 %, соответственно. Синергизм селективности по изомерам  $C_{12}$  так же проявляется и в конверсии  $C_{12}$  на Pt-Cr и Pt-Mo катализаторах.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 11-03-00403 и 12-03-31011).*

## α-ТЕРПИНЕНЕН В ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ С ПРОИЗВОДНЫМИ АКРИЛАТА

Анисимова Н.А.<sup>1</sup>, Кужаева А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-петербургский государственный университет растительных полимеров, Санкт-Петербург,

<sup>2</sup>Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, [kaarlo@mail.ru](mailto:kaarlo@mail.ru)

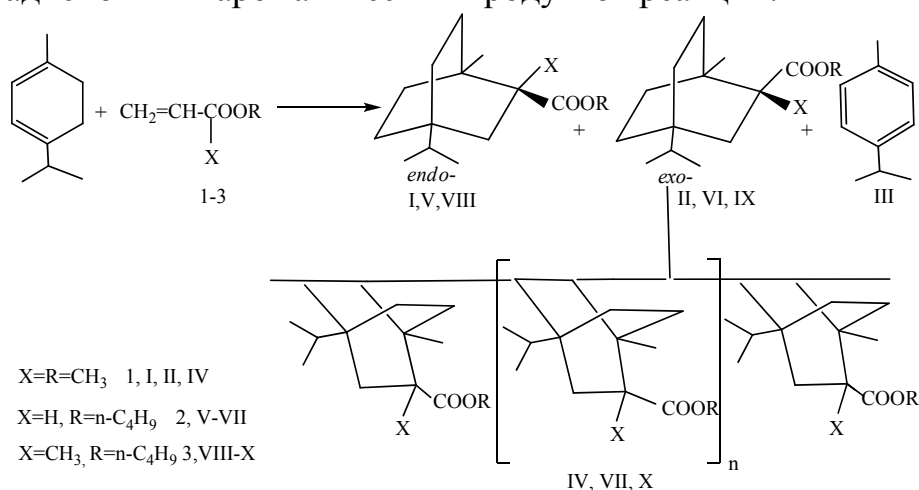
Нами исследовано взаимодействие α-терпинена с производными акрилата – метилметакрилатом (1), бутилакрилатом (2) и бутил метакрилатом (3) в различных условиях. Показано, что взаимодействие α-терпинена с диенофилом (1) при 40 часовом кипячении в бензоле сопровождалось образованием *эндо*- и *экзо*-диастереомеров метил 1-изопропил-4-метилбицикло[2.2.2]октен-5-ил-3-карбоксилатов I, II. Менее устойчивый *экзо*-изомер II, по-видимому, в условиях реакции подвергнулся внутримолекулярной трансформации и приводил к образованию олигомера IV, в котором роль мономера выполняет образовавшийся в реакции бициклооктен II.

Кроме выше названных продуктов из реакционной смеси выделен ароматический продукт – *n*-цимол III. Образование последнего может быть объяснено процессом дегидрогенизации исходного α-терпинена уже в условиях проведения реакции.

По аналогичной схеме проходила диеновая конденсация α-терпинена с диенофилами (2,3). В результате чего получены соответствующие *эндо*-V, VIII и *экзо*-VI, IX бициклооктены, а также олигомеры VII, X.

Строение образующихся продуктов доказано с использованием ИК и ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопии, а масса олигомера гель-хроматографией.

Осуществление исследуемых реакций при комнатной температуре в присутствии катализатора (AlCl<sub>3</sub>) приводила к сложной смеси циклогексадиеновых и ароматических продуктов реакции.



## ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ Н-ГЕКСАНА НА СО-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Маерле А.А.<sup>1</sup>, Каракулина А.А.<sup>1</sup>, Маерле К.В.<sup>2</sup>, Шуткина О.В.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва

<sup>2</sup>ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва  
[aaangelina@yandex.ru](mailto:aaangelina@yandex.ru)

Парциальное окисление углеводородов кислородом воздуха до карбоновых кислот – важная для химической промышленности задача, осложняющаяся химической инертностью алканов. Использование гомогенных катализаторов дает возможность проведения этого процесса при невысоких температурах с экономически значимыми выходами целевых продуктов. В тоже время гетерогенные катализаторы окисления алканов мало изучены.

В работе гетерогенные катализаторы окисления  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  с нанокристаллической структурой получены «твердотемплатным» методом путем репликации мезопористого сита SBA-15 с использованием нитратов металлов в качестве прекурсоров. Образцы охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, РФЭС,  $\text{N}_2$ -БЭТ. Каталитические свойства образцов были оценены в реакции парциального окисления н-гексана при 100-150 °С и давлении воздуха 50 атм в проточном реакторе автоклавного типа с перемешиванием.

Все образцы показали высокую каталитическую активность. В присутствии оксида кобальта конверсия превышала 80%. На смешанных оксидах Со и Мп конверсия н-гексана была выше чем на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , однако суммарный выход карбоновых кислот в этом случае был ниже из-за протекания реакции глубокого окисления. Во всех случаях в продуктах реакции присутствовали не только одноосновные кислоты  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , но и валериановая и щавелевая кислоты. Все катализаторы сохраняли свою активность в повторных экспериментах, что свидетельствуют о сохранении и устойчивости мезопористой структуры оксидов и об их возможном применении в качестве гетерогенных катализаторов процессов жидкофазного окисления алканов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа №27).*



## МЕХАНИЗМ СИНЕРГЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КЛАСТЕРОВ NiO/AU В ГИДРИРОВАНИИ ЭТИНА ДО ЭТЕНА

*Д.Ф. Мухамедзянова, А.В. Белецкая, Ю.Г. Сныга, Д.А. Пичугина,  
С.А. Николаев \**

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, \* e-mail: [serge2000@rambler.ru](mailto:serge2000@rambler.ru)

Актуальной задачей гетерогенного катализа является изучение физико-химических свойств биметаллических наночастиц, проявляющих синергизм каталитического действия [1]. В настоящей работе были получены наночастицы Au, NiO и NiO/Au, осажденные на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и ZnO. Каталитические свойства нанокompозитов были изучены в селективном гидрировании этина до этена при 357 К (этот процесс является ключевой стадией очистки мономеров для полимеризации от примесей ацетиленовых производных). Структурные и электронные свойства нанокompозитов были исследованы с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Адсорбционные свойства композитов были исследованы методом функционала плотности.

Установлено, что при уменьшении размера кластеров NiO от 7 до 3 нм активность NiO уменьшалась от 876 до 276 ч<sup>-1</sup>. В отличие от никеля при уменьшении размера кластеров Au от 8 до 2.5 нм активность Au возрастала на порядок - до 36 ч<sup>-1</sup>. В биметаллических катализаторах был выявлен синергизм каталитического действия. Размер синергетического выигрыша (активность NiO/Au – активность Au – активность NiO) был равен 1466, 1147, 563, 569 ч<sup>-1</sup> для NiO/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO/Au/TiO<sub>2</sub>, NiO/Au/ZnO, NiO/Au/ZrO<sub>2</sub>, соответственно. Причины наблюдаемых закономерностей и вероятный механизм гидрирования на биметаллических кластерах обсуждаются с учетом специфики, как структуры, так и электронных и адсорбционных свойств нанесенных кластеров.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 11-03-00403, 12-03-31011) и Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (грант МК-107.2011.3).*

[1] S.A. Nikolaev, V.V. Smirnov // Catalysis Today, 2009, V. 147S, P. S336

**1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ  
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ К ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫМ АЛКАНАМ.  
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ  
ДИМЕТИЛ-4,5-ДИГИДРО-1H-ПИРАЗОЛ-3,5-ДИКАРБОКСИЛАТА**

*Овчинников М.Ю., Янгиров Т.А., Лобов А.Н., Султанова Р.М., Хурсан С.Л.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, г. Уфа, [MYuOvchinnikov@gmail.com](mailto:MYuOvchinnikov@gmail.com)

Методом кинетической ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии исследовано 1,3-диполярное циклоприсоединение метилдиазоацетата (**1**) к метилакрилату (**2**). Установлено, что механизм [3 + 2]-циклоприсоединения **1** к **2** включает параллельное образование *транс*- и *цис*-диметил-4,5-дигидро-3*H*-пиразол-3,5-дикарбоксилатов (соответствующие константы скорости обозначены как  $k_{1t}$  и  $k_{1c}$ ). Обнаружено, что константа скорости последующей изомеризации 3*H*-пиразолинов в 4,5-дигидро-1*H*-пиразол-3,5-дикарбоксилат (3*H* → 1*H*-пиразолиновая перегруппировка) чувствительна к концентрации реагента **2** ( $k_{2t}$ ,  $k_{2c}$ ), а также конечного продукта (автокатализ) ( $k_{3t}$ ,  $k_{3c}$ ). На основании кинетического анализа предложенного механизма, выполненного для широкого диапазона концентраций реагентов, определен полный набор констант скорости исследуемого процесса ( $k \times 10^5 \text{ M}^{-1} \times \text{c}^{-1}$ , 298.15 K, растворитель – бензол- $d_6$ ):  $k_{1t} = 2.3 \pm 0.3$ ,  $k_{1c} = 1.6 \pm 0.2$ ,  $k_{2t} = 1.1 \pm 0.3$ ,  $k_{2c} = 1.8 \pm 0.5$ ,  $k_{3t} = 1.2 \pm 0.4$ ,  $k_{3c} = 2.2 \pm 0.7$ .

*Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (соглашение 8175).*

## **Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА SBA-15, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ**

*Онищенко М.И., Тябликов И.А.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова", химический факультет, Москва  
E-mail: [mionishchenko@rambler.ru](mailto:mionishchenko@rambler.ru)

В настоящее время актуальной задачей является изучение процессов, протекающих в присутствии ионных жидкостей (ИЖ) как растворителей [1]. В связи с рядом затруднений, возникающих в таких процессах, большой интерес вызывают системы, где ультратонкий слой ИЖ иммобилизован на пористом носителе. При введении соединений металлов в слой иммобилизованной ИЖ получают активные катализаторы самых разнообразных процессов [2].

Данная работа посвящена изучению свойств двух групп Pd-содержащих катализаторов, полученных различными методами иммобилизации имидазольных ИЖ (физическая адсорбция и ковалентное связывание) на поверхности мезопористого силиката типа SBA-15.

Катализаторы охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа: N<sub>2</sub>-БЭТ, МУРР, ХА, ДТА-ТГ, СЭМ, ПЭМ; их активность исследовали в модельном процессе гидрирования гексена-1.

Проведенные исследования показали, что наибольшую активность проявляют те катализаторы, где носитель и ИЖ связаны ковалентно. Так, уже при 25°C достигается 100%-ный уровень конверсии гексена-1 и иных продуктов, кроме гексана, не обнаруживается. Активность и селективность катализаторов обеих групп уменьшается с увеличением содержания ИЖ в образце, что, по-видимому связано с изменением размера частиц активного компонента и их локализацией.

*Настоящая работа выполнена в рамках проекта РФФИ 11-03-00673а и Программы поддержки ведущих научных школ РФ НШ-6512.2010.3.*

[1]. Parvulescu V. I., Hardacre C. // Chem. Rev. 2007. 107. 2615–2665.

[2]. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. // Applied Catalysis A: General. 2010. 373. 1–56.

## КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

*Ахметчин Э.С., Опаркин А.В., Набиев Р.Р.,  
Калинина Д.Ш., Терещенко К.А., Дебердеев Т.Р., Улитин Н.В.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, [laexzzz@gmail.com](mailto:laexzzz@gmail.com)

Одним из современных способов получения узкодисперсного полистирола (ПС) с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками (ММХ) является псевдоживая радикальная полимеризация, протекающая в условиях обратимой передачи цепи (RAFT-полимеризация в англоязычной литературе). Математическое описание кинетики RAFT-полимеризации стирола проведено не было, что сдерживает создание эффективных технологий для получения ПС данным методом. Цель работы – математическое описание кинетики RAFT-полимеризации стирола, с использованием дибензилтретиокарбоната как агента обратимой передачи цепи.

В кинетическую схему включались все известные к настоящему времени стадии: вещественное инициирование, термоинициирование, рост цепи, передача цепи на мономер, обратимая передача цепи, квадратичный обрыв радикалов, перекрестный обрыв радикалов и интермедиатов. Кинетика полимеризации математически описывалась с применением кинетического подхода. Функции кинетических констант от температуры выбирались по литературным данным и на основе экспериментального изучения кинетики на автоматическом микрокалориметре типа Кальве. ММХ ПС были выведены из модели кинетики с помощью математического аппарата производящих функций. Экспериментально показано, что предложенная модель адекватно воспроизводит ММХ ПС, полученного при различных температурах и конверсиях мономера. С помощью модели проведен комплекс численных экспериментов по исследованию влияния управляющих факторов (температура, начальные концентрации инициатора, мономера, RAFT-агента) на ММХ ПС.

Таким образом, что разработанное математическое описание может применяться при разработке промышленных способов получения узкодисперсного ПС RAFT-полимеризацией с использованием третиокарбонатов.

*Исследования поддержаны РФФИ № 12-03-97050-р\_Поволжье\_a*

## **ВЛИЯНИЕ СИНЕГО ФТАЛОЦИАНИНОВОГО ПИГМЕНТА (ФЦП) И СИНЕГО АНТРАХИНОНОВОГО КРАСИТЕЛЯ (АХК) НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОКРАШЕННОГО ПОЛИАМИДА 6.**

*Панкрашкин А.В.<sup>1</sup>, Иванов А.Н.<sup>1</sup>, Чалых А.Е.<sup>2</sup>, Матвеев В.В.<sup>2</sup>, Калугина Е.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ЗАО «НПП «ПОЛИПЛАСТИК», Москва, [pankrashkin@polyplastic.ru](mailto:pankrashkin@polyplastic.ru)

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Известно, что применимость тех или иных пигментов и красителей для окрашивания различных полимеров зависит главным образом от химической природы окрашиваемого полимера и условий его переработки. Соответственно, для одних полимеров существует достаточно широкий выбор красящих веществ, а для других полимеров палитра оказывается ограниченной [1].

Одним из полимеров, для которого проблема выбора красящих веществ стоит весьма остро является алифатический полиамид 6. Поскольку некоторые пигменты могут оказывать нуклеирующее воздействие на кристаллизующиеся полимеры, при выборе красящих веществ для ПА-6 также следует учитывать возможность их влияния на свойства окрашенного материала [1, 2]. В работе было исследовано влияние синего ФЦП и синего АХК на кристаллическую структуру и свойства ПА-6. Пигмент вводили на стадии компаундирования в концентрациях 0,05, 0,2 и 0,5 % масс.

При анализе морфологии образцов на просвечивающем микроскопе EM 301 Philips (ускоряющее напряжение 80 кВ) методом одноступенчатых угольно-платиновых реплик в образцах окрашенных ФЦП были обнаружены как сферические частицы пигмента, так и образования в виде игольчатых структур до 2 мкм и диаметром 50-100 нм, что не наблюдалось в образце исходного пигмента. Предположительно этот эффект связан с перекристаллизацией ФЦП под действием высоких температур, сдвиговых напряжений и воздействия вязкого расплава полимера. Анализ микрофотографий образцов окрашенных АХК показал, что система ПА-6 – АХК является однофазной. Данные структурных исследований позволили предположить наличие нуклеирующего эффекта в ПА6 при введении ФЦП, что хорошо коррелирует с данными о влиянии изучаемых красящих веществ на физико-механические и технологические свойства окрашенного материала. Так при окрашивании ПА-6 ФЦП наблюдается заметное увеличение прочности и жесткости окрашенного материала, увеличение технологической усадки. При окрашивании ПА-6 АХК наблюдается лишь незначительное изменение физико-механических и технологических свойств материала. Также полученные в рамках проведенной работы данные показали, что ни ФЦП, ни АХК практически не влияют на термостабильность окрашенного ПА6.

Полученные результаты показали, что синий ФЦП и АХК оказывают совершенно различное влияние на свойства окрашенного ПА-6, что дает возможность проводить осознанный выбор синих красящих веществ при составлении рецептур окраски, обеспечивая не только привлекательный внешний вид полимерного материала, но и позволяя направленно влиять на его свойства.

1. Мюллер А. “Окрашивание полимерных материалов” / пер. с англ. Бронникова С.В., СПб, «Профессия», 2006 г. – 280 с.

2. Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер. Добавки к полимерам. Справочник. С-Пб., «Профессия», 2010

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРИСУТСТВИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Остроушко А.А., Русских О.В., Зыкова А.В., Чезганов Д.С.*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, [Olga.V.Russkikh@mail.ru](mailto:Olga.V.Russkikh@mail.ru)

В настоящее время остро стоит проблема защиты окружающей среды. В воздух промышленностью и транспортными средствами выбрасывается большое количество вредных веществ различной природы. Ученые и технологи ищут решения данной проблемы путем уменьшения загрязнения различными способами, одним из которых является каталитическая очистка отходящих газов.

Сложные оксиды, в том числе и в нанесенном виде, являются одними из перспективных материалов, используемых в качестве катализаторов при очистке отходящих газов. Перспективные материалы для дожига углеродсодержащих веществ – композиции на основе диоксида церия, использование которых позволяет получить эффективный катализатор с меньшим содержанием металлов платиновой группы или при их полном исключении.

В настоящей работе синтез сложных оксидов, в том числе нанесенных на пеноникель, проводили методом пиролиза полимерно-солевых композиций. В качестве образцов каталитических материалов использовали манганиты лантана  $La_{1-x}Me_xMnO_3$ , где  $Me=Ag,Cs,Sr$ , и допированный диоксид церия  $Ce_{1-x}M_xO_2$ , где  $M=Ag,Cu,Cs,Pr$ . Изучение морфологии полученных нанесенных и порошкообразных образцов, а также аттестацию каталитического покрытия на носителе проводили при помощи электронного микроскопа (рабочая станция AURIGA (CrossBeam, Carl Zeiss NTS)). Была изучена взаимосвязь между методом синтеза, химическим, фазовым составом, морфологией и каталитическими свойствами изучаемых сложных оксидов.

Была изучена кинетика каталитического окисления углеродсодержащих веществ: сажи (для экспериментов использовали как реальную сажу, образующуюся в вертолетном двигателе, так и модельную сажу фирмы Degussa) и монооксида углерода в зависимости от химического и фазового состава сложных оксидов, морфологии наноразмерных композиций на их основе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы и РФФИ (проект № 12-03-31875).*

# ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ МОЛЕКУЛ: ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПЕРОКСИДЫ И СИНГЛЕТНЫЙ КИСЛОРОД

*Сафаров Ф.Э., Назыров Т.И., Казаков Д.В.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии, г. Уфа, [farit\\_safarov@mail.ru](mailto:farit_safarov@mail.ru)

Исследование био- и хемилюминесценции (ХЛ) - одно из ключевых направлений химии возбужденных состояний, что обусловлено и фундаментальными аспектами, и возможностями практических приложений.

Настоящая работа посвящена исследованию различных аспектов хемилюминесценции, возникающей в реакциях синглетного кислорода – окислителя и важного интермедиата химических и биохимических процессов, и новых классов энергонасыщенных пероксидов – биологически активных 1,2,4-триоксоланов и 1,2,4,5-тетраоксанов.

Помимо важных фундаментальных аспектов, исследование ХЛ  $^1\text{O}_2$  [1] открывает широкие перспективы практического использования, в частности - создания чувствительных ХЛ проб, основанных на ярких реакциях с участием  $^1\text{O}_2$  и органических субстратов. Нами исследована ХЛ в при распаде эндопероксида 1,4-диметилнафталина в присутствии  $\beta$ -дикетонатных комплексов  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , обладающих яркой, хорошо разрешимой люминесценцией, охватывающей широкий спектральный диапазон: от видимой, до ближней ИК-области. Установлен спектральный состав свечения, идентифицированы эмиттеры ХЛ, определены хемилюминесцентные характеристики реакций. Предложена ХЛ методика определения  $^1\text{O}_2$  в химических системах, основанная на специфическом свечении  $\text{Ln}^{3+}$ .

В нашей работе также сообщается об обнаружении ХЛ в реакциях 1,2,4-триоксоланов и 1,2,4,5-тетраоксанов - новых классов антималярийных лекарственных препаратов на основе пероксисоединений, а также о возможности применения этих реакций в аналитических целях [2,3]. Показано, что предел обнаружения мостиковых тетраоксанов методом ХЛ составляет  $1 \cdot 10^{-12}$  моль.

1. Adam W., Kazakov D.V., Kazakov V.P., Chem. Rev., 2005, 105, 3371-3387; 2. Kazakov D.V., Timerbaev A.R., Safarov F.E., Nazirov T.I., Kazakova O.B., et. al., RSC Adv., 2012, 2, 107-110; 3. Казаков Д.В., Овчинников М.Ю., Сафаров Ф.Э., Тимербаев А.Р., Изв. Ак. наук. Сер. хим., 2011, 364-366.

*Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (соглашение 8175).*

## КИНЕТИКА РАСХОДОВАНИЯ 5-АМИНО-1,3,6-ТРИМЕТИЛУРАЦИЛА В ХОДЕ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА

<sup>1</sup>Сайфуллина Г.С., <sup>1</sup>Гайнанов И.А., <sup>2</sup>Сахаутдинова Р.А.

<sup>1</sup>Федеральное Государственное бюджетное образовательное учреждение Высшего Профессионального образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы». г. Уфа. [sra87@mail.ru](mailto:sra87@mail.ru)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии УНЦ РАН. Уфа. [jkupova@anrb.ru](mailto:jkupova@anrb.ru)

Работа посвящена измерению стехиометрического коэффициента 5-амино-1,3,6-триметилурацила (АТМУ) при окислении 1,4-диоксана.

Количественные измерения ингибирующей активности данного соединения проводили в модельной системе радикально-цепного окисления 1,4-диоксана ( $[RH] = 10$  моль·л<sup>-1</sup>) при температуре 333 К. За кинетикой расходования 5-амино-1,3,6-триметилурацила следили методом спектрофотометрии. Инициирование осуществляли 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом ( $w_i = 1.0 \cdot 10^{-7}$  моль·(л·с)<sup>-1</sup>). За ингибитором следили на длине волны  $\lambda_{\max} = 300$  нм, где коэффициент экстинкции 5-амино-1,3,6-триметилурацила, составляет 8500 л·(моль·см)<sup>-1</sup>. Концентрацию 5-амино-1,3,6-триметилурацила изменяли от  $0.8 \cdot 10^{-5}$  до  $2.6 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>. В кювету загружали 1,4-диоксан, ингибитор, термостатировали две минуты, вводили инициатор и затем регистрировали спектры с периодичностью в одну минуту до полного прекращения расходования АТМУ. Из кинетической кривой следует, что в течение длительного периода ингибитор расходуется с постоянной скоростью –  $w_p$  (нулевой порядок реакции). Если все пероксильные радикалы погибают на молекулах АТМУ, то тогда при достаточной концентрации ингибитора величина скорости расходования урацила не должно изменяться. В эксперименте же наблюдается непрерывное увеличение  $w_p$  (см. рисунок). Это свидетельствует о том, что 5-амино-1,3,6-триметилурацил расходуется не только по реакции с пероксильным радикалом.

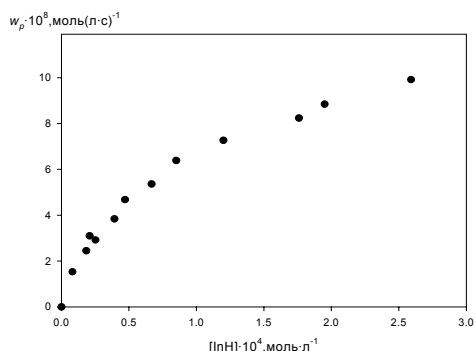


Рисунок. Зависимость скорости расходования 5-амино-1,3,6-триметилурацила ( $w_p$ ) от его начальной концентрации. 333 К,  $[RH] = 10$  моль·л<sup>-1</sup>,  $w_i = 1.0 \cdot 10^{-7}$  моль·(л·с)<sup>-1</sup>.



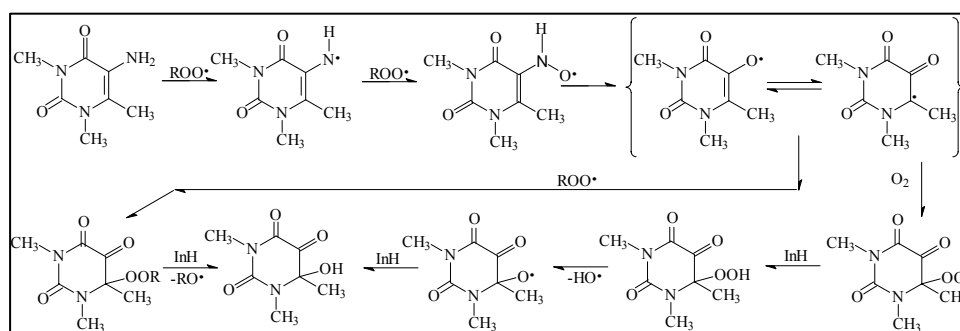
# МЕХАНИЗМ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ 5-АМИНО-1,3,6-ТРИМЕТИЛУРАЦИЛА В ХОДЕ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДА

Сахаутдинова Р.А., Абдуллин М.Ф., Панкратьев Е.Ю., Якупова Л.Р.,  
Сафиуллин Р.Л.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии УНЦ РАН. Уфа. [jkupova@anrb.ru](mailto:jakupova@anrb.ru)

Ранее нами изучено ингибированное 5-амино-1,3,6-триметилурацилом радикально-цепное окисление 1,4-диоксана и этилбензола. Измерена константа скорости ингибирования, которая составила  $7.8 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$  в 1,4-диоксане и  $2.1 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$  в этилбензоле. Было установлено, что стехиометрический коэффициент ингибирования, измеренный в 1,4-диоксане, имеет значение меньше 1. В этилбензоле этот параметр выше, однако, с увеличением концентрации ингибитора значение параметра  $f$  уменьшается. Было предположено, что снижение ёмкости ингибитора является следствием расходования его по радикальному пути. Методом масс-спектрометрии химической ионизации в условиях ионизации электрораспылением было показано, что основным продуктом, образующимся из 5-амино-1,3,6-триметилурацила, является 5-оксо-6-гидрокси-1,3,6-триметилурацил. При этом в масс-спектре положительных ионов был зарегистрирован пик ионов, образующихся путем присоединения к молекуле катиона калия,  $(M+K)^+$  с  $m/z$  225, соответствующий структуре 5-оксо-6-гидрокси-1,3,6-триметилурацила.

На основании полученных экспериментальных результатов и расчётов прочности N-H-связей в молекуле урацила, активационного барьера реакции пероксильного радикала с 5-амино-1,3,6-триметилурацилом, проведённых квантово-химическими методами, установлено, что центром, ответственным за ингибирующую активность соединения является аминогруппа. Анализ имеющегося экспериментального, теоретического и литературного материала наводит на предположение, что реакция взаимодействия 5-амино-1,3,6-триметилурацил с пероксирадикалами в ходе радикально-цепного окисления углеводорода может быть описана следующей схемой:



# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА НАНЕСЕННЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Семендяева Н.Л.<sup>1</sup>, Боронин А.И.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет ВМК, Москва, [natalys@cs.msu.ru](mailto:natalys@cs.msu.ru)

<sup>2</sup> Институт катализа имени Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, [boronin@catalysis.nsk.su](mailto:boronin@catalysis.nsk.su)

Экспериментальные исследования низкотемпературного окисления монооксида углерода на Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выявили решающую роль состава и морфологии активного компонента катализатора и его взаимодействия с носителем. Было показано, что эффективность катализатора напрямую зависит от способа его приготовления. В частности, снижение температуры прокаливания катализатора приводит к росту его активности. Исследования XPS спектров катализаторов позволили сделать вывод о том, что наиболее активными в низкотемпературной области являются катализаторы, полученные при прокаливании до 450°C и содержащие палладий преимущественно в окисленном состоянии.

Для описания зависимости конверсии СО от доли активного компонента в окисленном состоянии разработана математическая модель реакции окисления СО на Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, представляющая собой систему шести ОДУ для концентраций адсорбированных молекул СО и атомов О на Pd в металлической фазе, концентраций активных центров и адсорбированных молекул СО на Pd в окисленном состоянии и давлений СО и О<sub>2</sub> в газовой фазе.

Воспроизведены экспериментальные зависимости конверсии СО от температуры (light-off). Показано, что температурный сдвиг кривой конверсии СО обусловлен исходной степенью окисленности Pd. Переход к 100% конверсии происходит через полное или частичное обратимое восстановление катализатора с последующим переходом к фазе PdO при высоких температурах.

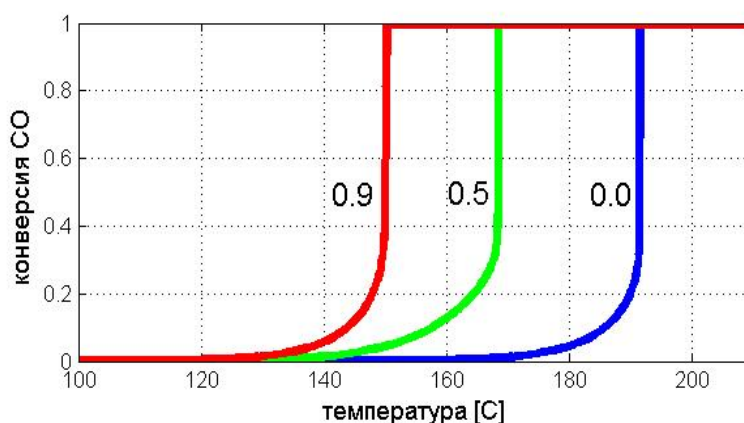


Рис.1. Зависимость активности катализатора от доли Pd в окисленном состоянии

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА ПРИМЕРЕ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

*Степачёва А.А., Густова А.В., Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М.*

Тверской государственный технический университет, кафедра Биотехнологии и химии, Тверь, E-mail: [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

На данный момент производство биодизельного топлива, в основном, осуществляется методом метанольной переэтерификации масел и жиров. Однако, получаемые метиловые эфиры жирных кислот обладают несколькими существенными недостатками, среди которых малые сроки хранения, обусловленные наличием ненасыщенных углеродных связей, а также присутствием кислорода в молекуле.

Одним из способов получения биотоплива в форме насыщенных углеводородов является процесс деоксигенирования жирных кислот и их производных. Деоксигенирование связано с удалением кислорода карбоксильной группы, входящей в состав молекулы жирной кислоты, с получением предельных и непредельных углеводородов.

Эксперименты по каталитическому деоксигенированию жирных кислот на примере стеариновой кислоты проводились в реакторе для проведения процесса гидрирования под давлением PARR – 4307 (USA). Наночастицы палладия нанесенные на сверхсшитый полистирол (Purolite ltd) использовались в качестве катализатора. В качестве растворителя использовался н-додекан. С целью получения насыщенных углеводородов эксперименты проводились в присутствии водорода.

В данной работе было проведено изучение влияния температуры, давления водорода, концентрации субстрата на процесс каталитического деоксигенирования стеариновой кислоты с использованием палладиевого катализатора нанесенного на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола.

В ходе исследования были установлены оптимальные параметры проведения процесса деоксигенирования стеариновой кислоты ( $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 0.6\text{ МПа}$ ;  $C_0 = 0.1\text{ М}$ ). Основным продуктом реакции был н-гептадекан, селективность по гептадекану достигала 99.8%, при конверсии стеариновой кислоты 100%. Помимо целевого продукта наблюдалось образование незначительного количества углеводородов с меньшим числом углеродных атомов.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРИОДА ИНДУКЦИИ В РЕАКЦИИ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ Н-ДЕКАНА

*Тихонова М.В., Исламова И.Р., Гарифуллина Г.Г., Герчиков А.Я.*

Башкирский государственный университет (г. Уфа), [Garifa@inbox.ru](mailto:Garifa@inbox.ru)

Окисление органических соединений относится к классу вырожденно-разветвленных цепных реакций, механизм которых широко изучен. В присутствии добавок ингибиторов на кинетических кривых поглощения кислорода появляется период индукции. Период индукции – одна из важных кинетических особенностей самоускоряющихся реакций. Величины периода индукции используются для описания кинетического поведения реакционной системы, выявления деталей механизмов реакций, характеристики активности ингибиторов. Период индукции- как характеристика действия ингибиторов окисления определяется как интервал времени, в течение которого молекулам ингибитора удается тормозить процесс окисления. Экспериментально период индукции отсчитывается с момента, когда реакция начала протекать в режиме прогрессирующего самоускорения и до момента, при котором это самоускорение резко усиливается.

В настоящей работе использован разработанный нами программный комплекс для вычисления периода индукции в реакции ингибированного  $\alpha$ -нафтиламиноом окисления н-декана. Для математической идентификации кинетической модели реакции ингибированного окисления н-декана применялся программный комплекс, разработанный при поддержке фонда Бортника в рамках программы «У.М.Н.И.К.». Решение прямой кинетической задачи проводили полуявным методом Мишельсена с автоматическим выбором шага интегрирования. Решение обратных кинетических задач осуществлялось при помощи интегрированного в ХимКинОптим индексного метода глобальной оптимизации, разрабатываемого в Нижегородской школе глобальной оптимизации, использующего технологии параллельных вычислений.

В лабораторных условиях модельная реакция ингибированного окисления н-декана проводилась при температуре 90 °С. В ходе эксперимента наблюдалось поглощение кислорода, и выдавалась его концентрация в отдельные моменты времени. Константы скорости элементарных реакций окисления н-декана подобраны, исходя из литературных данных.

Результаты расчетов показали совпадение индукционных периодов с экспериментальными данными, как по поглощению кислорода, так и по накоплению гидроперекиси для реакции ингибированного окисления декана.

## КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

*Тырина Е.В., Юдахина Т.С., Курбатова С., В Пурыгин П.П.*

Самарский государственный университет, Самара, [curbatsv@samsu.ru](mailto:curbatsv@samsu.ru)

Производные адамантана до настоящего времени вызывают неизменный интерес исследователей, прежде всего, в связи с широким спектром их биологического действия. Синтез новых производных часто осуществляется в несколько стадий, сопровождающихся получением побочных продуктов, загрязняющих основное вещество. Реакции синтеза, кроме того, часто осложнены протеканием конкурирующих процессов гидролиза или сольволиза в водных и водноорганических растворах.

В нашей работе методами потенциометрии и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии исследованы кинетические закономерности процессов, протекающих в водноорганических растворах азотсодержащих гетероциклических производных 1-адамантанкарбоновой, 1-адамантануксусной и 2-аминоэтансульфоновой кислот. Для исследования использовали растворы соответствующих веществ в системе ацетонитрил – вода состава 7:3, 5:5 и 3:7 по объему. В ходе кинетического исследования определены значения констант скорости реакции и времени полупревращения исследованных веществ. Установлено, что значения констант скорости гидролиза исследованных соединений лежат в пределах от  $5,17 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  до  $2,05 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  и существенно зависят от строения молекул аналитов и состава раствора. Наибольшие различия в скорости гидролиза наблюдаются для производных адамантанкарбоновой и адамантануксусной кислот. Вероятно, в этом случае сказывается влияние стерического фактора, обусловленного присутствием объемного адамантильного фрагмента. Причем с удалением адамантильного фрагмента от реакционного центра степень его пространственного экранирования, как правило, возрастает. Более сложным оказывается установление роли состава растворителя на скорость процесса гидролиза (сольволиза) производных адамантана, поскольку кинетические характеристики изменялись не только при изменении качественного состава раствора (переход от водно-ацетонитрильного к водно-диоксановому раствору), но и при изменении количественного соотношения вода – органический растворитель. Учет всех перечисленных параметров позволит найти условия повышения устойчивости производных адамантана в растворах различной химической природы и регулировать скорость протекающих в этих растворах процессов.

# МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ, УЧИТЫВАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ СТАБИЛИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ ГАЗОВ

*Харламов Ф.В.*

Государственный университет-учебно-научно-производственный  
комплекс, г. Орел, e-mail: [kharl@ostu.ru](mailto:kharl@ostu.ru)

Используя квантовомеханические оценки, показано: вероятность стабилизации молекулы газа при ее переходе в состояние хемосорбции (СХ) или при образовании продукта благодаря возбуждению фононов, как правило, мала по сравнению с вероятностью ее стабилизации путем передачи энергии рядом хемосорбированной молекуле. Это обусловлено существенным отличием частот колебательного движения атомов кристаллической решетки и (или) хемосорбированных молекул газов и их атомов. Избирательная (селективная) хемосорбция молекул газов рядом с частицами реагентов может приводить к ускорению гетерогенных химических процессов. В стадии образования молекулы продукта на поверхностном центре, расположенном рядом с другой молекулой в СХ, межмолекулярное взаимодействие существенно увеличивает вероятность образования молекулы продукта. Показано, что вероятность прямого перехода молекул из газовой среды в СХ мала по сравнению с вероятностью их перехода в состояние физической адсорбции (СФА). Эти оценки позволяют объяснить экспериментальные данные: переход молекул газов ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$  и др.) в СХ через промежуточное преадсорбционное состояние (СФА); протекание некоторых реакций на границе островков хемосорбированных молекул; индукционные периоды для скорости реакции и другие.

Исследованы математические модели ряда каталитических реакций, основанные на положениях: 1) Молекулы газа переходят на поверхность в СФА, затем, диффундируя в СФА по поверхности, переходят в СХ. 2) Константы скорости перехода молекул газа из СФА в СХ и константы скорости образования и десорбции молекулы продукта на центрах, расположенных рядом с адсорбированными молекулами другой природы (реагентами), на 2-6 порядков больше, чем на центрах, рядом с которыми отсутствуют хемосорбированные молекулы газа. Установлено совпадение теоретических кинетических кривых для скорости образования продукта и концентраций хемосорбированных молекул реагирующих веществ с экспериментальными кинетическими кривыми. Отметим, что в известных из литературы моделях реакций принято не учитывать промежуточное СФА и процессы стабилизации молекул газов в новых состояниях.

# НЕЛИНЕЙНЫЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

*Цыбенова С.Б., Быков В.И.*

Московский государственный университет тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова, Москва, [tsybenova@mail.ru](mailto:tsybenova@mail.ru)

К настоящему времени накоплен богатый фактический материал по динамике химических процессов в кинетической области, допускающих критические явления (множественность стационарных состояний, гистерезисы, автоколебания и т.п.). Соответствующие математические модели представляют собой системы дифференциальных уравнений с нелинейными правыми частями, которые содержат большое число параметров. При математическом моделировании конкретных процессов важной задачей является не столько разовое решение той или иной системы уравнений, сколько построение зависимостей характеристик процесса от параметров, имеющих физико-химический смысл.

В цикле наших работ развита концепция построения базовых нелинейных моделей химической кинетики и разработана технология их параметрического анализа, включающая определение стационарных состояний, построение параметрических зависимостей и бифуркационных кривых, параметрических и фазовых портретов, временных зависимостей.

На основе методов качественного и численного анализа дифференциальных уравнений разработана технология и информационно-вычислительная система для параметрического анализа моделей химической кинетики (в том числе процессы горения, катализа и химической технологии).

Исследованы кинетические модели с автокатализом и без автокатализа (триггеры и осцилляторы), модели, учитывающие скорость потока в проточном каталитическом реакторе, а также составные модели, где реакции протекают на двух активных центрах. Для каждой модели выделены области множественности стационарных состояний и области существования автоколебаний.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 12-01-00007-а (2012-2014гг)*

Быков В.И., Цыбенова С.Б. Параметрический анализ базовых моделей механизмов простейших каталитических реакций// Журнал физической химии. 2009, т. 83, №4, с. 709–718.

Цыбенова С. Б. Параметрический анализ базовых моделей химической кинетики и макрокинетики // Автореф. дисс. ... д.ф.-м.н., Уфа, БашГУ, 2010, 40 с.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНОГО РАСПАДА АНИОН- И КАТИОН-РАДИКАЛОВ ПЕНТАЭРИТРИТТЕТРАНИТРАТА

*Цышевский Р.В., Нгуен Ван Б., Храпковский Г.М.*

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, [roman\\_ts@bk.ru](mailto:roman_ts@bk.ru)

С использованием гибридного метода теории функционала плотности B3LYP с базисом 6-31+G(2df,p) были изучены реакции газофазного мономолекулярного распада анион- и катион-радикалов пентаэритриттетранитрата (ТЭН) (Рис. 1).

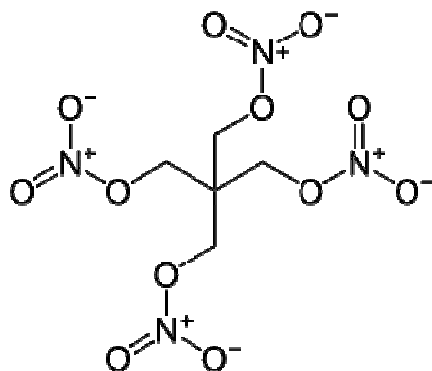


Рис.1 Геометрическая структура ТЭНа

Было установлено, что для анион-радикала наиболее вероятными каналами распада является отрыв фрагментов  $\text{NO}_2$  и  $\text{ONO}_2$ , что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Для отрыва  $\text{NO}_2$  группы необходимо затратить 9.9 ккал/моль, тогда как барьер активации для реакции элиминирования фрагмента  $\text{ONO}_2$  составляет 33.9 ккал/моль.

Как и в случае с анион-радикалом ТЭНа, распад катион-радикала протекает через отрыв нитро группы. Данная реакция является безбарьерной. Энтальпия реакции, составляет 8.8 ккал/моль.

Следует отметить, отрыв групп  $\text{NO}_2$  и  $\text{ONO}_2$  в нейтральной молекуле составляет соответственно 35-40 и 70-80 ккал/моль



## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПЕНТОКСИФИЛЛИНА

*Хейдоров В.П.<sup>1</sup>, Ершов Ю.А.<sup>2</sup>, Чалый Г.Ю.<sup>1</sup>, Титорович О.В.<sup>1</sup>, Максимов А.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет, Витебск, Беларусь, [beargreg2003@tut.by](mailto:beargreg2003@tut.by)

<sup>2</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Пентоксифиллин (I) широко применяется в медицине как спазмолитическое лекарственное средство, оказывает сосудорасширяющее действие, улучшает микроциркуляцию и реологические свойства крови, увеличивает концентрацию кислорода в тканях. Изучение кинетики окисления I представляет научный и практический интерес, в особенности под действием гипохлорита, являющегося важным биологическим окислителем и моделирующего процессы микросомального окисления [1].

В настоящей работе нами были проведены кинетические и термодинамические исследования реакции окисления I под действием гипохлорита в водном растворе при pH 7,4 в интервале температур 273-310 К. Изменение концентрации изучаемых веществ контролировали спектрофотометрически.

Определено, что порядок реакции равен единице по обоим реагентам. Предложено кинетическое уравнение, которое описывает изучаемый процесс. Установлено влияние ионной силы среды на скорость окисления. Согласно уравнению Аррениуса определено значение энергии активации процесса, которое равно  $E_a=29,20$  кДж/моль. Предложен механизм реакции.

Проведенные экспериментальные исследования и полученные кинетические результаты могут быть основой для дальнейшего изучения окислительного превращения лекарственных веществ гипохлоритом, а также для использования гипохлорита в клинической токсикологии [2] при передозировке или отравлении I и его структурными аналогами.

На основе полученных результатов разработаны оригинальные методики определения I в индивидуальном виде и в комбинированных лекарственных средствах без предварительного разделения и концентрирования, материал этих результатов находится в Национальном центре экспертиз интеллектуальной собственности.

### Литература:

1. Петросян, Э.А. Влияние натрия гипохлорита на некоторые звенья гомеостаза при лечении экспериментального желчного перитонита / Э.А. Петросян [и др.] // *Фундаментальные исследования*. – 2010. – № 11. – С. 98–102.
2. Петров, С.И. Применение гипохлорита натрия в клинической токсикологии: дис. ... докт. мед. наук: 14.00.20 / С.И. Петров. – Москва: НИИ скорой помощи им. Н.В. Склифосовского, 2005. – 194 с.

## ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ ВИДА $RO^\bullet$

*Чернова Е.М., Орлов М.Ю. Орлов Ю.Д., Туровцев В.В.*

ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», Тверь,  
[chernova elena m@mail.ru](mailto:chernova_elena_m@mail.ru)

В биологических процессах, метаболизма и обмена веществ и многих других реакциях ключевую роль играют свободные радикалы. Определение их свойств сопряжено со многими трудностями, которые вызваны чрезвычайно высокой химической активностью радикалов. В последнее время достигнут прогресс в определении  $\Delta_f H^0$  кислородсодержащих органических радикалов, связанный с успехами в изучении взаимосвязи кинетических и термодинамических характеристик реакций радикального замещения. На основании этого удалось определить большое число величин энергий (энтальпий) диссоциации химических связей ( $D$ ), использование которых совместно с  $\Delta_f H^0$  молекул  $RH$  открывает возможность определения  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  по соотношению (1)

$$D(R-H) = \Delta_f H^0(R^\bullet) + \Delta_f H^0(H) - \Delta_f H^0(RH) \quad (1)$$

В настоящем исследовании рассматривались 33 алифатических кислородсодержащих радикала вида  $RO^\bullet$ , из которых для 7 впервые определены, а для 12 интермедиатов существенно уточнены значения  $\Delta_f H^0$ , с использованием литературных данных по энергиям диссоциациям  $D$  связей R-H. Анализ  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$  выделенные из литературы и рассчитанные, с использованием соотношения (1), позволил определить рекомендованные и сомнительные значения  $\Delta_f H^0$ , которые и составили рассматриваемую базу данных.

Расширенная и уточненная база данных позволила определить новый набор вкладов групп в  $\Delta_f H^0$  путем решения обратной задачи посредством поиска решения переопределенной системы линейных уравнений, относительно неизвестных значений вкладов по групповым составам радикалов и величинам их  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ . Перерасчет  $\Delta_f H^0$  соединений с использованием полученных групповых вкладов и сравнение их с рекомендованными  $\Delta_f H^0$  показало удовлетворительное соответствие между ними (разница не более 12 кДж/моль).

## ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ ВИДА $RC(O)^\bullet$

*Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В.*

ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», Тверь,  
[chernova\\_elena\\_m@mail.ru](mailto:chernova_elena_m@mail.ru)

В течение ряда лет авторами проводится цикл исследований, целью которых является развитие количественной базы термодинамики органических свободных радикалов ( $R^\bullet$ ). Это развитие заключается в расширении баз данных об энтальпиях образования ( $\Delta_f H^0$ ), уточнении известных значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ , изучении закономерностей связи «строение–свойство» для новых классов  $R^\bullet$ , разработке эффективных методов расчетного прогнозирования значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ .

В настоящем исследовании рассмотрены значения  $\Delta_f H^0$  ацетильных радикалов вида  $RC^\bullet(O)$ , где R алифатический алкильный фрагмент (в ряде случаев также содержащий кислород). Для них  $\Delta_f H^0(RC^\bullet(O))$  были пересчитаны по следующему соотношению.

$$\Delta_f H^0(RC^\bullet(O))_{(1)} = D(RC(O)-H) - \Delta_f H^0(H) + \Delta_f H^0(RC(O)H)$$

Для определения энтальпий образования радикалов использовались энтальпии диссоциации связей, заимствованные из литературы, и энтальпии образования молекул. Величины  $\Delta_f H^0$  исходных молекул были выбраны из справочной базы. В случаях отсутствия экспериментальных данных  $\Delta_f H^0(RC(O)H)$ , соответствующие величины были рассчитаны на основании аддитивно-группового метода. В ряде случаев для одного и того же соединения имелись различные значения  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ . Все они были включены в дальнейшее рассмотрение. Окончательный выбор в пользу тех или иных величин был сделан на основании анализа значений  $\Delta_f H^0(R^\bullet)$ , проведенного нами в рамках аддитивно-группового метода, и установленной при этом количественной корреляции «строение – свойство (энтальпия образования)».

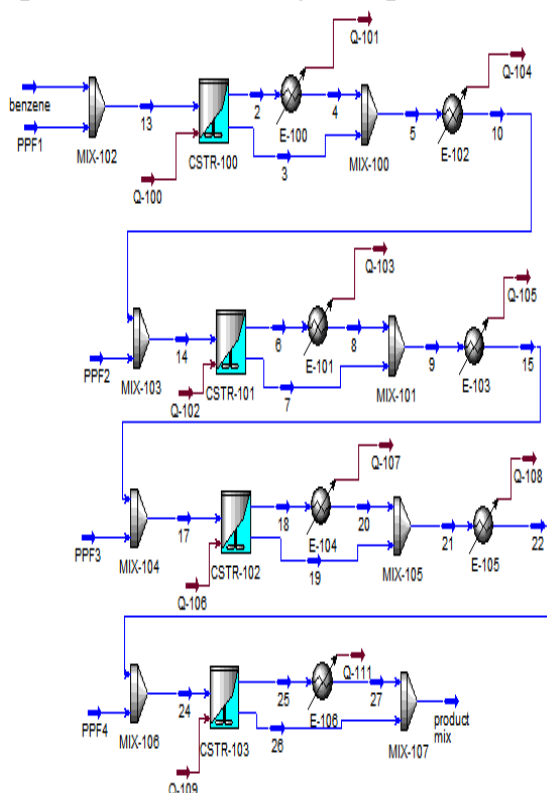
Таким образом, в результате проведенных исследований впервые определены величины  $\Delta_f H^0$  3-х ацетильных органических радикалов; предложены параметры для расчета  $\Delta_f H^0$  радикалов указанного гомологического ряда, рекомендован новый, расширенный фонд значений  $\Delta_f H^0$  радикалов рассмотренного класса.

# КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ НА СУЛЬФОКАТИОНИТАХ

*Чудинова А.А., Реутова О.А., Демин А.М., Гуляев К.С.*

Омский Государственный Университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск  
[alena\\_chudinova@mail.ru](mailto:alena_chudinova@mail.ru)

Для создания кинетической модели реактора идеального смешения в среде Unisim Design (термодинамический пакет Peng-Robinson) заданы уравнения гетерогенных каталитических реакций алкилирования на сульфокатионите Amberlyst-36 в изотермическом режиме при 80<sup>0</sup>С.



Необходимое молярное соотношение компонентов пропилен : бензол 7:1, достигается дискретной подачей ППФ в реактор, что ведет к более медленному образованию продуктов последовательного присоединения - диизопропилбензолам (ДИПБ) и полиалкилбензолам (ПАБ), приводящим к смолообразованию на катализаторе.

Б + П  $\xrightarrow{K_1}$  ИПБ  
 ИПБ + П  $\xrightarrow{K_2}$  ДИПБ  
 ДИПБ + П  $\xrightarrow{K_3}$  ПАБ  
 $K_1 \gg K_2 \gg K_3$

В работе [1] предложено кинетическое

уравнение первого порядка:

$$r = \frac{k \cdot [H^+]^n \cdot \alpha_A \cdot \alpha_B \cdot \beta_A \cdot \beta_B}{(\sum_j \alpha_j \cdot \beta_j)^2} \cdot \left( 1 - \frac{\alpha_C}{K_a \cdot \alpha_A \cdot \alpha_B} \cdot \frac{\sum_j \alpha_j \cdot \beta_j}{\sum_j \alpha_j^p \cdot \beta_j} \right)$$

для описания данных [2] в реакторе смешения периодического действия.

Опираясь на данные по входным и выходным концентрациям компонентов по реакторам, методом подбора констант скоростей решена обратная задача кинетики со средней погрешностью не более 2%.

На полученной модели возможно проведение компьютерных экспериментов для определения оптимальных условий получения ИПБ.

1. Павлов О.С. Дис. Химические основы и технология процессов с использованием сульфокатионитных катализаторов д. т. н. М.: 2007, 48.
2. Павлов О.С. // Журн. хим. технологии. 2009. Т. 10. № 10. С 64-69.

# ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ФОСФИНОВ С НИТРОЗОБЕНЗОЛОМ

*Шамукаев В.А., Хурсан В.С., Терезулова А.Н., Сафиуллин Р.Л.*

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа,  
[kinetic@anrb.ru](mailto:kinetic@anrb.ru)

Наряду с фотолизом арилазидов  $ArN_3$ , реакция дезоксигенирования нитрозобензолов  $ArNO$  фосфинами  $R_3P$  является классическим способом генерации синглетных ароматических нитренов. В настоящей работе двумя независимыми методами – кинетической спектрофотометрии (КСФ) и хемилюминесценции (ХЛ) изучены кинетические закономерности последней реакции. Достоинством первого метода является прямое слежение за оптическим поглощением  $ArNO$  в видимом диапазоне спектра, однако высокая скорость реакции вынуждает работать с низкими концентрациями нитрозосоединений и, следовательно, оптическими плотностями. Гораздо более чувствительным является ХЛ метод. Ранее нами в реакции  $ArNO$  с ароматическими фосфинами была обнаружена ХЛ с максимумом около 570 нм. Кинетический анализ схемы процесса свидетельствует, что скорость затухания ХЛ лимитируется скоростью взаимодействия реагирующих веществ. Это позволяет использовать метод ХЛ для кинетических измерений взаимодействия производных трифенилфосфина с нитрозобензолом. В таблице представлены результаты вычисления активационных параметров для реакции нитрозобензола с ароматическими фосфинами ( $n-R-C_6H_4$ ) $_3P$ .

R	КСФ		ХЛ	
	$\lg A$ ( $\lg k$ ) (л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> )	$E_{\text{акт}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\lg A$ (л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> )	$E_{\text{акт}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> O	(~ 1.28 293K)	-	3.1 ± 0.2	11 ± 1
CH <sub>3</sub>	3.6 ± 0.1	13 ± 1	3.3 ± 0.1	12 ± 1
H	5.9 ± 0.4	29 ± 3	5.7 ± 0.2	29 ± 1
F	6.5 ± 0.7	33 ± 1	6.7 ± 0.5	35 ± 3

Наблюдается превосходная воспроизводимость результатов, подтверждающая корректность кинетического анализа схемы ХЛ. Кроме того, метод ХЛ позволил исследовать температурную зависимость константы скорости для высокоактивного *para*-метоксизамещенного фосфина. Отметим также сильное влияние заместителя на реакционную способность фосфина, константа реакционной серии в уравнении Гаммета равна  $\rho = -2.7 \pm 0.3$  (коэффициент корреляции  $r = 0.99$ ).

# КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОАЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА АЦЕТОНОМ МЕТОДОМ ВОЙЦЕХОВСКОГО

*Шуткина О.В.<sup>1,2</sup>, Коц П.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза РАН им. А.В.Топчиева

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, [olga.shutkina@gmail.com](mailto:olga.shutkina@gmail.com)

На сегодняшний день в промышленности кумол (изопропилбензол) получают каталитическим алкилированием бензола пропиленом. Более 90% получаемого кумола используется для получения фенола. Побочным продуктом кумольного метода получения фенола является ацетон, который не находит эквивалентного фенолу рынка сбыта. Использование ацетона вместо пропилена в качестве алкилирующего агента при синтезе кумола в одну стадию позволит не только решить вопрос об утилизации избытков ацетона, но и позволит высвободить мощности по пропилену – промышленно важному мономеру.

Поскольку гидроалкилирование бензола ацетоном с целью получения кумола представляет собой сложный многомаршрутный процесс, то для регулирования селективности получения целевого продукта реакции необходимо кинетическое изучение данного процесса с целью установления последовательности и возможных путей образования всех продуктов реакции. Кинетическое исследование гидроалкилирования бензола ацетоном проводили методом Войцеховского. Каталитические эксперименты проводили на бифункциональном катализаторе, содержащем морденит и медь, в проточном реакторе при 150°C, 3 МПа, мольном соотношении бензол : ацетон : водород (4:1):1,2, массовой скорости подачи сырья 0,5-20 ч<sup>-1</sup>.

Установлено, что первичными нестабильными продуктами являются мезитилоксид и изопропанол. Целевой продукт реакции, кумол, является вторичным стабильным продуктом. Третьбутилбензол, углеводороды состава C<sub>4</sub>, метилизобутиловый кетон, пропилен являются вторичными нестабильными продуктами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа № 27).*