

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

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Пансионат «Березки»
Московская область,
2014 год

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

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Пансионат «Березки»
Московская область,
2014 год

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

ОРГКОМИТЕТ

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

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель – академик А.Л.Бучаченко

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

Школа-симпозиум проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-33-10012 мол_г).

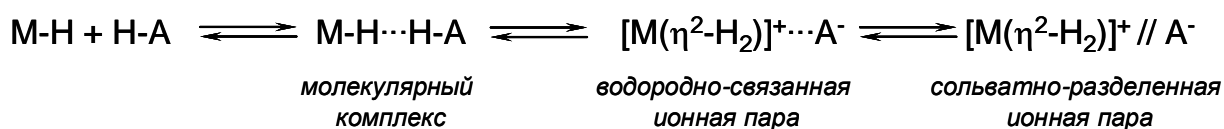
ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ГИДРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ПЕРЕНОС ПРОТОНА

Белкова Н.В., Филиппов О.А., Эпштейн Л.М., Шубина Е.С.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Москва, nataliabelk@ineos.ac.ru

Гидриды переходных металлов в роли кислот и оснований взаимодействуют с органическими субстратами в реакциях, имеющих важное значение в каталитических и стехиометрических (био)химических процессах. Предметом наших исследований в последние годы является механизм реакций переноса протона, включающих гидриды переходных металлов.¹ Несмотря на внешнюю простоту, процесс включает несколько стадий и протекает с участием различных водородно-связанных интермедиатов (Схема).^{1,2}



В лекции будет показана взаимосвязь между кинетическими и термодинамическими параметрами образования диводородной связи, $\text{M-H}\cdots\text{H-A}$, и переноса протона с образованием $[\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)]$ комплексов, а также с параметрами последующей трансформации $[\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)]$ в $[\text{M}(\text{H})_2]$ или выделения H_2 ;³ корреляции между прочностью водородной связи и основностью гидридного лиганда с кинетикой и термодинамикой переноса протона. На основании экспериментальных и теоретических данных будут обсуждены возможные типы профиля поверхности потенциальной энергии реакции и факторы, позволяющие целенаправленно изменять реакционную способность гидридных лигандов и управлять процессом.

1. N. V. Belkova, E. S. Shubina, L.M. Epstein. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 624-631
2. O. A. Filippov, N. V. Belkova, L. M. Epstein, E. S. Shubina *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 747, 30-42.
3. N. V. Belkova, L. M. Epstein, E. S. Shubina *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3555-3565.

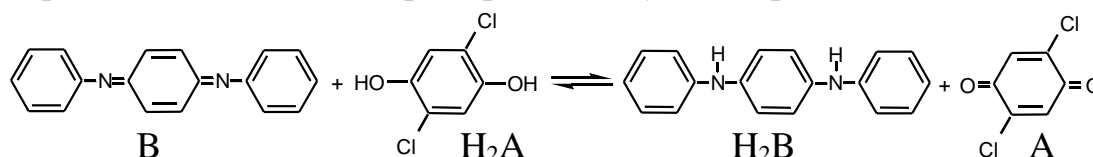
Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 14-03-00594) и Отделения химии и наук о материалах РАН.

ЦЕПНЫЕ ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ ХИНОНИМИНОВ С ГИДРОХИНОНАМИ: КИНЕТИКА, МЕХАНИЗМ, КАТАЛИЗ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

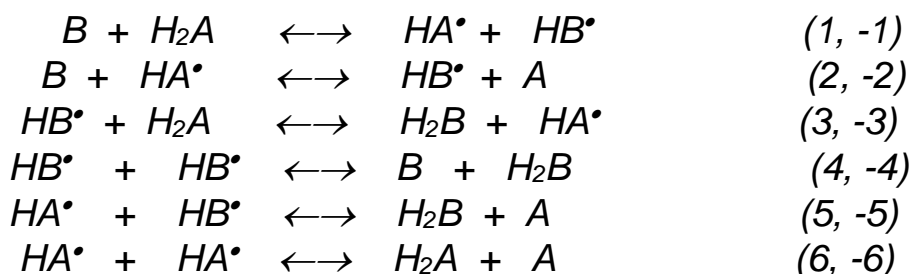
Варламов В.Т.

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

Протекание цепных реакций обычно сопровождается значительным снижением свободной энергии, и большинство из них идет до практически полного расходования реагента, взятого в недостатке, т.е. необратимо. Яркими примерами цепных обратимых реакций могут служить близкие к термонеutralным реакции хинониминнов (В) с гидрохинонами (H₂A) в хлорбензоле. В качестве примера можно указать реакцию



Установлено, что цепные реакции хинониминнов с гидрохинонами протекают по механизму, который можно записать в виде следующей кинетической схемы



Стадии (1), а также (-4), (-5) и (-6) являются стадиями зарождения для прямой и обратной цепных реакций, а обратные стадии (-1), (4), (5) и (6) – стадиями обрыва цепей. Стадии (2) и (3) являются стадиями продолжения цепи прямой реакции, а стадии (-2) и (-3) – стадиями продолжения цепи обратной реакции. Длина цепи реакций хинониминнов с гидрохинонами сильно зависит от структуры реагентов и присутствия инициатора и в изученных системах меняется от 10 до 10⁵ звеньев.

Добавки вторичных ароматических аминов могут ускорить, замедлить или не повлиять на скорость цепных реакций хинониминнов с гидрохинонами. Во всех случаях амины не расходуются, т.е. действуют как катализаторы.

АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Гришин М.В.¹, Гатин А.К.¹, Дохликова Н.В.¹ Шуб Б.Р.¹, Николаев С.А.²

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

²Химический факультет МГУ, Москва

mvgrishin68@mail.ru

Адсорбционные свойства единичных аморфных и кристаллических наночастиц золота и никеля, нанесенных на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита (ВУПГ) и диоксида кремния, изучались на примере взаимодействия с водородом и кислородом методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии.

Установлено, что в результате адсорбции водорода и кислорода на аморфных и кристаллических наночастицах золота, находящиеся на поверхности ВУПГ, происходит синтез молекул воды, при этом ключевую роль в данном процессе играет предварительная адсорбция водорода [1]. Определены значения энергии связи между водородом, молекулами воды и золотом, проведено квантово-механическое моделирование адсорбционных комплексов.

Выявлены различия во взаимодействии водорода с окисленными аморфными и кристаллическими наночастицами никеля, нанесенными на поверхность ВУПГ. Измерена кинетика восстановления окисленных аморфных наночастиц никеля водородом. Определено влияние природы подложки (металл или полупроводник) на взаимодействие водорода и кислорода с наночастицами золота.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты №№ 13-03-00391, 12-03-00176, 14-03-00156, 13-03-00320 и Минобрнауки РФ (грант МК-92.2013.3).

АНАЛИЗАТОР РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА С ОПТИЧЕСКИМ ДАТЧИКОМ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

красителя (среды), стерических факторов и температуры. Для гетерогенных сред и систем с неидеальным поведением используются более сложные выражения. Например, двуцентровая модель:

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

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

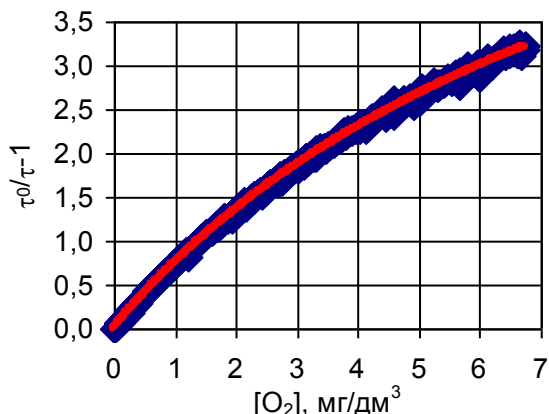


Рис. 1. Градуировочная зависимость оптического датчика при $t = 35.15 \text{ }^\circ\text{C}$

аккумулятор, позволяющий работать автономно в течение нескольких недель. Возможна передача текущих показаний на ПК или мобильное устройство по USB, Bluetooth и Wi-Fi.

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

В настоящее время в ассортименте продукции отечественных производителей подобные приборы отсутствуют. Импортные аналоги дороги, что значительно тормозит внедрение данной технологии. Создаваемый анализатор по стоимости будет сравним с повсеместно применяющимися сейчас амперометрическими датчиками Кларка, т.е. станет доступен широкому кругу потребителей, при этом обладая значительно превосходящими эксплуатационными показателями.

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

Измеритель (рис. 2) состоит из компактного датчика (1) с источником света (3), фотоприемником (2) и сменной насадкой (4) с нанесенным красителем, фиксируемой держателем (5), а также измерительного преобразователя. Имеется встроенный

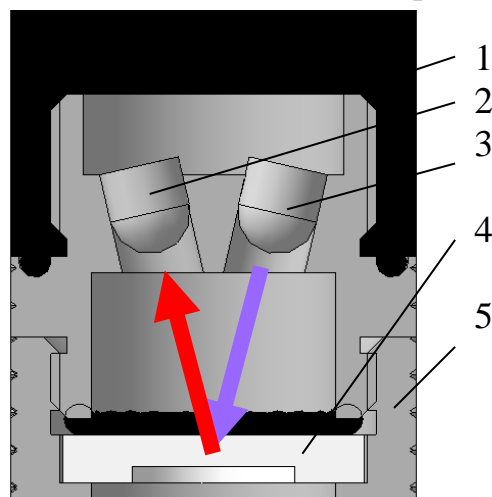


Рис. 2. Устройство оптического датчика погружного типа

«СУПРАМЕРНЫЙ» ПОДХОД – НОВЫЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Кононов Л.О.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва,
e-mail: kononov@ioc.ac.ru, leonid.kononov@gmail.com

При описании механизмов химических реакций, проводимых в растворах, при планировании экспериментов и анализе результатов принято предполагать, что реакции можно описывать как химическое взаимодействие отдельных молекул. Такой подход базируется на традиционных представлениях, согласно которым ненасыщенные растворы низкомолекулярных соединений являются однородными на масштабах расстояний, существенно превышающих размеры молекул.

Однако растет объем экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что во многих растворах, используемых в повседневной жизни и обычной лабораторной практике (конц. 10^{-6} – 6 моль/л), растворенное вещество распределено неоднородно: есть области сгущения молекул растворенного вещества – «домены» или гигантские кластеры, и области разрежения. Это мезоразмерные неоднородности (размеры порядка 100 нм и более) – долгоживущие реальные и дискретные объекты.

Мы развиваем новый подход к изучению химических реакций в растворах, который призван учесть указанные особенности строения реальных растворов реагирующих веществ, и основан на предположении о том, что во многих случаях истинными реагирующими частицами в растворах являются не изолированные молекулы реагентов, а их супрамолекулярные агрегаты – «супрамеры» – объекты, родственные «доменам» раствора. В соответствии с этим «супрамерным» подходом особенности строения молекул реагентов и условия проведения реакций в растворах определяют строение образующихся «супрамеров» и их химические свойства.

В «супрамерном» подходе важны такие параметры, как концентрация реагентов, время реакции, способ смешения реагентов, присутствие в растворе других соединений разной природы, включая «нерагирующие» добавки. Эти факторы могут влиять на строение «супрамеров», образованных в реакционном растворе молекулами реагентов, а значит и на их химические свойства.

В докладе «супрамерный» подход продемонстрирован на примере реакции гликозирования.

ПАРАМАГНИТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ

Флид В.Р.

Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва
vitaly-flid@yandex.ru

Парамагнитные комплексы никеля могут участвовать в каталитических процессах в качестве интермедиатов. Так соединения Ni(I) обнаружены в реакциях гомо- и кросс-сочетания арилгалогенидов, олигомеризации пропена, тримеризации фенилацетиленов, полимеризации стирола, циклодимеризации норборнадиена (НБД). В ряде процессов также зафиксированы комплексы Ni(III), однако роль парамагнитных частиц в катализе остается неясной.

При взаимодействии Ni(II) (all – C₃H₅, 1-CH₃C₃H₄, 2-CH₃C₃H₄, 1-C₆H₅C₃H₄) и НБД обнаружены парамагнитные комплексы никеля (I). Такие комплексы впервые наблюдаются для «безлигандных» систем. Напротив, введение в систему аминов или фосфинов приводит к исчезновению парамагнитных частиц. В основе механизма образования Ni(I) лежат реакции аллилирования НБД и контрдиспропорционирования Ni(II) и Ni(НБД)₂. Основные стадии получили экспериментальное и теоретическое подтверждение при использовании модельных систем.

При формировании комплекса Ni(I) существенную роль играют гидриды никеля. Экспериментально подтверждено их наличие в реакционной системе. Однако, наблюдаемые сигналы ЭПР относятся к соединениям негидридной природы. Парамагнитные гидриды никеля весьма лабильны и легко внедряют НБД по связи Ni-H. Формирующиеся при этом π,σ-комплексы никеля с НБД значительно более устойчивы и доминируют среди соединений Ni(I).

Методом DFT/PBE теоретически обоснован «гидридный» маршрут циклодимеризации НБД. Тем не менее, его вклад в суммарный каталитический процесс, вероятно, незначителен.

Разработана серия высокоэффективных и легкодоступных катализаторов на основе комплексов никеля с диазабутадиеновыми лигандами для гомосочетания арилгалогенидов. Методом ЭПР-спектроскопии впервые зафиксирован и исследован парамагнитный комплекс никеля (I) – вероятный интермедиат каталитической реакции. На основании кинетических и спектральных данных предложен непротиворечивый механизм гомосочетания арилгалогенидов.

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

КАТАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВНЫЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ БИОТОПЛИВ

М.В.Цодиков¹, А.В. Чистяков¹, А.Е.Гехман², И.И.Мусеев^{1, 2}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 29, tsodikov@ips.ac.ru

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук

В работе представлены результаты по изучению прямого каталитического превращения основных первичных продуктов биомассы в углеводородные компоненты топлив. Этанол, 2-метилпропанол-1, 3-метилпропанол-1, смесь органических продуктов ферментации, глицерин, рапсовое масло и целлюлоза древесного происхождения были использованы в качестве исходного сырья. В присутствии промышленных и лабораторных образцов катализаторов разработаны оригинальные способы селективного превращения биосубстратов в алканы, олефины, ароматические и нафтеновые углеводороды бензиновой и дизельной фракций. Показано, что механизм роста углеродной цепи поливариантен и в зависимости от природы используемого катализатора может быть реализован через основные стадии превращения промежуточных продуктов биосубстратов, такие как олигомеризация олефинов, альдольная конденсация или по так называемому механизму «hydrocarbons pool». Исследованы новые реакции кросс-сочетания углеводородной цепи этанола и с углеродным скелетом других спиртов и биооксигенатов (глицерин, ацетон, органические продукты ферментации) позволяющие существенно расширить сырьевую базу возобновляемого сырья. Обнаружена реакция внутримолекулярной конденсации углеводородных фрагментов глицерина и жирных кислот, входящих в состав липидов, в процессе прямой деоксигенации рапсового масла в присутствии модифицированного алюмоплатинового катализатора, и с помощью модельных индивидуальных сложных эфиров доказано ее протекание. Разработан оригинальный способ совместного превращения спиртовых продуктов ферментации и рапсового масла в углеводороды без подачи молекулярного водорода. Впервые реализовано практически исчерпывающее каталитическое превращение липидов рапсового масла в узкие алкан-олефиновые фракции C₃+C₄ и C₁₈, выход которых превысил 90% в расчете на углеродную массу сырья. Обнаруженная реакция позволяет минимизировать потери углеродной массы растительного масла в образовании топливных компонентов и ценных мономеров.

С использованием методов X-Ray, XAFS, РФЭС и электронной микроскопии высокого разрешения изучена эволюция наноразмерных активных компонентов катализаторов с целью детерминирования их структурной организации, обеспечивающей селективное превращение биосубстратов в углеводороды.

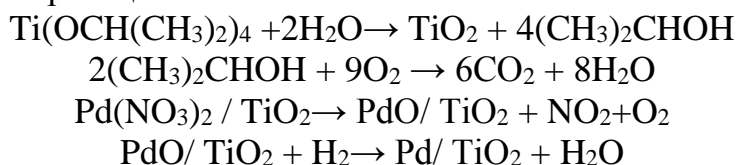
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СИНТЕЗ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО TiO₂ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИИ МУЛЬТИФАЗНОГО ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ 1,3,5 - ТРИХЛОРБЕНЗОЛА

Агафонов А.А., Локтева Е.С.

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

Реакция гидродехлорирования (ГДХ) является экологически безопасным способом переработки хлорированных органических соединений. Оксид титана подходит в качестве носителя для катализаторов ГДХ, т.к. он устойчив к воздействию HCl. Для переработки объемных полихлорированных соединений требуются катализаторы с развитой системой мезопор, что позволяет преодолеть диффузионные затруднения. В настоящей работе мезопористый TiO₂ применяли как подложку для 2% Pd/TiO₂ катализатора реакции гидродехлорирования 1,3,5 – трихлорбензола в мультифазной системе. Мезопористый TiO₂ синтезировали из изопророксида титана двумя методами: без добавления и с добавлением темплата (СТАВ). Синтез включал приведенные ниже реакции:



Полученные образцы диоксида титана охарактеризованы методами ТГ и ДТГ, РФА, низкотемпературной адсорбции азота (методами ВЕТ и ВЛН). Как показывают приведенные в таблице результаты, высокие величины $S_{\text{уд}}$ характерны для образцов, кристаллизующихся в форме анатаза.

	Образец	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$D_{\text{пор}}$, нм	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	Кристаллическая фаза
1	TiO ₂ (400°C)	174	6	0.275	анатаз
2	TiO ₂ (650°C)	5	11	0.022	рутил
3	TiO ₂ (СТАВ)	227	3,5	0.26	анатаз

Добавление СТАВ обеспечивает повышение $S_{\text{уд}}$ анатаза до 227 м²/г (без добавления СТАВ $S_{\text{уд}} = 174$ м²/г). Изменение условий синтеза позволяет варьировать диаметр мезопор (3, 6 или 11 нм). Приготовленный на основе образца 1 методом пропитки катализатор 2% Pd/TiO₂ проявил высокую активность в реакции мультифазного гидродехлорирования 1,3,5-трихлорбензола. Конверсия составила 77% за 250 минут реакции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант РФФИ 13-03-00613) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (НШ-3171.2014.3).

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ CrO₂

Архипов Д.И., Осмоловская О.М.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, hpa3@rambler.ru

Гидротермальным способом синтезированы магнитные наночастицы диоксида хрома в присутствии модифицирующих добавок – соединений Sb, Mo, Sn, Te и Fe. Методами рентгеновской флуоресценции и дифрактометрии установлен элементный и фазовый состав полученных образцов. С помощью дифференциального термического анализа и термогравиметрии изучены термические свойства полученных наноматериалов. Образцы исследовались при температурах от 25 до 1000 С в кислородной среде. Определены начальные температуры разложения диоксида хрома CrO₂ и поверхностного оксигидроксида CrOOH. Выявлены общие закономерности фазового перехода CrO₂ в Cr₂O₃. Сделаны сравнительные выводы о термической стабильности образцов с различным содержанием модифицирующих добавок. Показано, что присутствие в продуктах зародышеобразующих элементов не отражается на полученных термогравиметрических данных. Результаты исследования могут быть использованы при выборе области применения магнитных наночастиц CrO₂.

АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Банних А.А., Кротова И.Н.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: Bannikh.msu@mail.ru

Сульфатированные оксиды металлов представляют собой активные катализаторы превращений углеводородов. Данная работа посвящена изучению адсорбции тестовых веществ на поверхности сульфатированного оксида алюминия, модифицированного ионами переходных металлов, и выявлению его активности в алкилировании бензола октенем-1.

Методом динамической сорбции исследованы адсорбционные свойства поверхности исходного оксида алюминия, сульфатированного оксида алюминия и сульфатированного оксида алюминия, модифицированного ионами кобальта и никеля. В качестве адсорбатов использовали n-алканы (C₆-C₈), бензол, толуол, этилбензол, хлороформ, диэтиловый эфир. Рассчитаны изотермы адсорбции при температурах 100-170 °С и изостерические теплоты адсорбции при различных заполнениях поверхности. С ростом температуры удерживание сорбатов понижается, что свидетельствует о физическом характере адсорбции. Изотермы изогнуты к оси адсорбции, что говорит о более сильном взаимодействии адсорбат-адсорбент, чем адсорбат-адсорбат. Расчет удельных поверхностей из изотерм адсорбции n-гексана при 100 °С показал уменьшение удельной поверхности модифицированного образца на 40% по сравнению с исходным оксидом алюминия.

Значения изостерических теплот адсорбции n-гексана при заполнении поверхности 0,35 мкмоль/м² на синтезированных образцах 0,5%Co/Al₂O₃/SO₄ и 0,5%Ni/Al₂O₃/SO₄ увеличиваются на 5 и 7 кДж/моль соответственно по сравнению с немодифицированным оксидом алюминия. Теплоты адсорбции бензола выросли с 54 до 58 до 62 кДж/моль, толуола – с 62 до 67 и 73 кДж/моль, этилбензола – с 74 до 83 и 82 кДж/моль соответственно. Полученные данные свидетельствуют о более высоком адсорбционном потенциале модифицированных образцов.

Синтезированные образцы 0,5%Co/Al₂O₃/SO₄ и 0,5%Ni/Al₂O₃/SO₄ проявили высокую каталитическую активность в жидкофазном алкилировании бензола октенем-1 при температурах 25-120 °С. Реакция протекала селективно с образованием моноалкилбензолов, а выход 2-фенилоктана превышал 50 %. На исходном оксиде алюминия реакция не идет. Модифицирование поверхности серной кислотой ведет к увеличению активности до 18 % при 120 °С. Введение ионов кобальта и никеля 0,5 мас. % приводит к существенному увеличению активности катализаторов без потери селективности процесса: конверсия октена-1 достигает 89 % при комнатной температуре и 97 % при 80-100 °С.

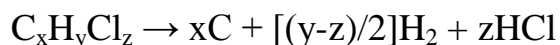
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-00595а) и Научной Школы 14.120.14.3171-НШ

ФОРМИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗУЮЩЕЙСЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ В ПРОЦЕССЕ УГЛЕРОДНОЙ ЭРОЗИИ МАССИВНЫХ СПЛАВОВ Ni-M ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ

Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А.

ФГБУ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск
E-mail: bauman@catalysis.ru

Работа посвящена острой проблеме утилизации хлорорганических отходов (ХО), которых в России, по литературным данным, ежегодно образуется свыше 100 тыс. тонн. Компоненты ХО являются ксенобиотиками с выраженными канцерогенными свойствами. Один из наиболее перспективных вариантов переработки ХО основан на их каталитическом разложении по механизму карбидного цикла с образованием углеродного наноструктурированного продукта (УНП):



В работе рассмотрен процесс получения самоорганизующихся каталитических систем Ni/УНП для переработки ХО. В качестве предшественника для их синтеза используются массивные сплавы на основе никеля. Формирование самоорганизующихся катализаторов происходит под действием углеродной эрозии (УЭ) массивных сплавов в агрессивной реакционной атмосфере, содержащей хлоруглеводороды. В результате УЭ происходит быстрая дезинтеграция сплавов с образованием активных частиц, катализирующих рост углеродных нитей.

В работе были изучены кинетические закономерности протекания процесса УЭ массивных сплавов Ni-M (M = Co, Cu, Cr) в атмосфере 1,2-дихлорэтана. Исследован процесс формирования активных центров роста углеродных нитей на ранних этапах УЭ массивных сплавов. Было показано, что в результате дезинтеграции массивных сплавов формируются активные частицы (никель с примесью 0.3-0.7 ат.% хрома), имеющие близкий химический состав и размер (0.1-0.3 мкм). Самоорганизующиеся катализаторы, получаемые углеродной эрозией массивных сплавов, обеспечивают высокий выход углеродного продукта в разложении 1,2-дихлорэтана (свыше 500 г/г_{Ni}) и могут быть применимы для утилизации многокомпонентных смесей хлоруглеводородов.

Работа выполнена при поддержке проекта Базового Бюджетного финансирования РАН (проект № V.45.3.5).

**СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ пара-трет-БУТИЛФЕНОЛА,
НА ОСНОВЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ
ПЕРЕАЛКИЛИРОВАНИЯ В СИСТЕМЕ
ФЕНОЛ–трет-БУТИЛФЕНОЛЫ**

Биленченко Н.В.¹, Воронин И.О.²

¹ ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»,
Самара;

² Нефтехимический холдинг САНОРС, Новокуйбышевск
bilenchkonv@yandex.ru

В настоящее время требования, предъявляемые потребителями к продукции основного органического и нефтехимического синтеза, постоянно растут в условиях жесткой конкуренции. При этом способов, с помощью которых можно повысить качество продуктов, не снижая эффективности процесса, при наличии достаточно хорошо изученных оригинальных технологий, не так уж много. К таким процессам относится получение пара-трет-бутилфенола (ПТБФ) каталитическим алкилированием фенола изобутиленом и переалкилированием реакционной массы для повышения целевого выхода.

Нами были проведены эксперименты с наиболее активными и селективными катализаторами, такими как сульфокатионит Amberlyst 36 Dry, сульфокатионит КУ-23 и Tulsion T-66 MP. При 353–403К в диапазоне отношений $трет-Bu/Ar=0.1-1.5$ (моль/моль) изучена кинетика переалкилирования в системе фенол+третбутилфенолы в присутствии КУ-23, Amberlyst36 Dry и Tulsion T-66 MP. Определены кинетические характеристики всех изученных превращений. Показано, что при переходе от Amberlyst 36 Dry к КУ-23 10/60 предэкспоненциальный множитель для реакции *о-трет*-бутилфенол + фенол \leftrightarrow *п-трет*-бутилфенол + фенол (I) увеличился в 10 раз, а для 2,4-ди-*трет*-бутилфенол + фенол \leftrightarrow 2-*п-трет*-бутилфенол (II) – в 2000 раз. Наиболее скоростными в общей системе превращений являются реакции переалкилирования 2,6-ди-ТБФ и 2,4,6-три-ТБФ на фенол и ПТБФ. В диапазоне 353–523 К для реакции (I) на основе экспериментальных и литературных данных вычислены термодинамические характеристики. Для реакции (II) термодинамические характеристики определены экспериментально в диапазоне 353–403К. Установлено, что значения энтальпийного и энтропийного эффектов обеих реакций, соответственно, равны. Объяснено различие в значениях констант равновесия этих реакций. Исследовано влияние влаги на скорость превращений всех типов и показано, что изученные сульфокатиониты обладают разной чувствительностью к присутствию влаги в системе.

На основе выполненных исследований даны рекомендации по условиям ведения процесса на каждом из изученных катализаторов.

АППРОКСИМАЦИЯ ВРЕМЕННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕМПЕРАТУР И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРОВ ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ СО СТИРОЛОМ

Васильев Дм. Дм.

Общество с ограниченной ответственностью «СанРемСтрой», г. Москва,
vasilevd@inbox.ru

Ненасыщенные полиэфирные смолы – широко используемые материалы для производства изделий из стеклопластика. Они представляют собой растворы полиэфирных олигомеров (сополимеров непредельных двухосновных карбоновых кислот с диолами) в стироле. При их отверждении по механизму радикальной полимеризации происходит выделение большого количества теплоты, которая может негативно влиять на материалы литейной формы и наполнителя, вызывая их частичное плавление, что приводит к отклонению механических свойств конечных изделий от требуемых. Поэтому встает задача предсказания и регулирования температурного режима отверждения связующих на основе этих смол.

С этой целью по стандартной методике были проведены эксперименты по отверждению образцов связующих на основе изофталатных смол. При этом определяли время достижения максимальной температуры экзотермического саморазогрева и саму температуру. При этом временной ход температуры отслеживался с помощью специального устройства и записывался в виде электронной таблицы Excel на ПК. После отверждения и остывания полученных образцов проводились измерения их объемной усадки и остаточного количества непрореагировавшей смолы взвешиванием до и после промывки ацетоном в аппарате Сакслета. Полученные данные подставляли в дифференциальное уравнение зависимости скорости отверждения от конверсии, которым аппроксимировали результаты численного дифференцирования экспериментальных кривых.

В результате было показано, что в условиях, близких к адиабатическим, геометрия кривых обусловлена S-образной формой температурной зависимости константы скорости. Для исследованных связующих определены значения параметров уравнений Аррениуса, что позволяет предсказывать максимальные температуры экзотермического разогрева при других температурных режимах и известных значениях максимальных степеней отверждения.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТОВ MEL И MFI В ХОДЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Воробьева Е.А.

Лаборатория кинетики и катализа, Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, evg.vorobjova@gmail.com

Цеолиты являются основным компонентом катализаторов многих процессов нефтепереработки и нефтехимии. Их грануляция со связующим (оксид алюминия, кремния, глины) позволяет получать частицы заданного размера и прочности. Однако вследствие грануляции происходит изменение каталитических свойств цеолита. Поэтому поиск новых способов получения эффективных цеолитных катализаторов остается актуальной задачей.

В данной работе нами впервые были изучены закономерности формирования пористой структуры и кислотных свойств цеолитов типа пентасила (MEL и MFI) в ходе синтеза на основе шарикового силикагеля. Метод кристаллизации «сухого геля» был использован для получения цеолита типа пентасила в виде сфер, представляющих собой поликристаллические сростки кристаллов цеолита. Объектами исследования являлись сферы, отобранные на разных этапах кристаллизации.

Показано, что формирование кристаллической фазы цеолита в объеме гранулы силикагеля начинается после 24 ч гидротермальной обработки в автоклаве. Образование цеолитной фазы происходит не только за счет компонентов реакционной смеси, но и с вовлечением материала силикагеля. После 4-6 суток кристаллизации образцы обладали высокой (80-100%) кристаллическостью и развитой пористостью, достигавшей 300 м²/г. По данным СЭМ, силикагель превращался в поликристаллические сростки призматических кристаллов цеолита размером 10-15 мкм. Прочность сфер оставалась высокой и зависела от степени кристаллическости образца, с увеличением длительности синтеза прочность шариковых образцов снижалась. Кислотные свойства цеолитных сфер формировались после трех суток гидротермальной обработки в парах воды. Как показали спектры ТПД аммиака, кислотные свойства шариковых цеолитов MEL и MFI идентичны свойствам порошкообразных цеолитов. В спектрах ТПД NH₃ присутствуют два максимума, соответствующие наличию кислотных центров слабой и средней силы.

Разработанный способ получения шариковых цеолитов без связующего обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционным способом получения порошкообразных цеолитов. Главное из них заключается в экологической чистоте процесса.

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУР ЗОЛОТА

Гатин А.К., Харитонов В.А., Гришин М.В. Кирсанкин А.А., Шуб Б.Р.

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

Золото, как правило, рассматривается как инертный металл. Однако, физико-химические свойства наночастиц могут существенным образом отличаться от свойств массивных образцов. Причинами повышения активности золота при переходе к наноразмерам могут выступать различные факторы, включающие размерное квантование, зарядение наночастиц за счет взаимодействия с носителем, увеличение удельной доли низкокоординированных атомов золота при уменьшении размера частиц и другие. На сегодняшний момент вопрос о причине активности золотых наночастиц является дискуссионным.

В докладе представлены результаты, демонстрирующие особенности адсорбции водорода и кислородом на поверхности различных наноструктур золота, нанесенных на поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита (ВУПГ). Установлено, что водород хемосорбируется на наночастицах золота, нанесенных на поверхность ВУПГ. Дана оценка нижней границы энергии связи между атомами золота и водорода, хемосорбированного на поверхности наночастицы (не менее 1,6 эВ). Установлено, что в отличие от наночастиц, на золотых нанопроволоках [1] хемосорбции водорода не происходит.

Установлено, что последовательная адсорбция на поверхности наночастиц золота, нанесенных на поверхность ВУПГ методом лазерного электродиспергирования [2], водорода, кислорода и снова водорода приводит к образованию молекул воды на поверхности наночастиц. Причем, первоначально адсорбированный водород не участвует в образовании молекул воды, а лишь некоторым образом подготавливает «посадочное место» для дальнейшего взаимодействия с молекулами из газовой фазы. Оценено значение энергии связи молекул воды с атомами золота (~ 1,8 эВ).

Работа поддержана грантами РФФИ № 12-03-00176, 14-04-00156, 13-03-00391

Литература:

1. Moroshkin P., Lebedev V., Grobety B., Neururer C., Gordon E.B., Weis A. EPL, 90:3 (2010), 34002
2. V. M. Kozhevin, D. A. Yavsin, V. M. Kouznetsov, V. M. Busov, V. M. Mikushkin, S. Yu. Nikonov, S. A. Gurevich, A. Kolobov, J. Vac. Sci. Techn. B, 2000, 18, 1402

ПРЕОДОЛЕНИЕ ПРОБЛЕМ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СВОБОДНОГО АКТИВНОГО ХЛОРА

Дашкова Д. А., Зайцев Н. К.

Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М. В. Ломоносова
Кафедра Аналитической химии им. И. П. Алимарина

Дезинфекция, или обеззараживание воды - это освобождение воды от микроорганизмов и патогенных примесей биологической природы. Её проводят реагентными и безреагентными методами. В качестве дезинфицирующих средств, содержащих активный хлор, используют газообразный хлор, гипохлориты натрия и кальция, хлорную известь и пр.

Хлорирование является одним из самых дешёвых, эффективных и простых в осуществлении методов обеззараживания. Однако присутствие активного хлора в концентрациях выше предельно допустимой концентрации (ПДК) негативно сказывается на здоровье человека. Поэтому необходимо проводить хлорирование в контролируемых условиях, что предполагает применение подходящих методов химического анализа.

В настоящей работе обсуждается существующая ситуация с методами аналитического определения различных форм активного хлора в воде и предлагается удобный комплект аналитического оборудования и реактивов для фотометрического определения количеств форм хлора в воде, требуемых действующими нормативными документами. Также рассматриваются процессы, происходящие при обработке воды хлорирующими агентами на примере газообразного хлора.

Особое внимание уделено проблемам, возникающим при создании такого комплекта. В данной работе подробно и наукоемко освещаются причины возникновения и способы устранения нежелательных явлений при определении различных форм хлора в водных средах.

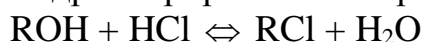
Результаты работы представлены к публикации в журнале «Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение». Список использованной литературы включает в себя 20 наименований.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ СПИРТОВ

Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н., Махин М.Н.

ОАО «НИФХИ им.Л.Я.Карпова», г.Москва, dmitriev.gs@mail.ru

Гидрохлорирование спиртов протекает в соответствии с уравнением:



Первичные спирты и гликоли взаимодействуют с хлористым водородом по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 , которому соответствует кинетическое уравнение:

$$w = k \cdot C_{\text{ROH}} \cdot C_{\text{HCl}} \quad (1)$$

Однако, несмотря на изученность реакций гидрохлорирования спиртов и промышленную реализацию некоторых процессов, проблема кинетики этих реакций остается актуальной до сих пор.

Как показали многочисленные исследования реакций гидрохлорирования первичных спиртов и полиолов, кинетическое уравнение (1) в большинстве случаев не работает [1]. С увеличением концентрации воды или конверсии глицерина константа скорости реакции, вычисленная по уравнению (1), не остается постоянной.

Мы провели ряд исследований по изучению кинетики гидрохлорирования спиртов и полиолов на примере метанола, этанола, 1,2-пропиленгликоля и глицерина [2]. Наличие эффекта торможения скорости реакции с ростом концентрации воды может быть объяснено высокой сольватирующей способностью молекул воды. При гидрохлорировании спиртов преимущественной гидратации будут подвергаться ионы водорода и хлора, образующиеся при диссоциации молекулы HCl . С ростом степени гидратации аниона хлора падают его нуклеофильность и реакционная способность. Таким образом, меняются свойства самого реагента, что приводит и к изменению константы скорости.

Для описания кинетики реакций гидрохлорирования спиртов в уравнение (1) нами был введен коэффициент γ , характеризующий степень гидратации хлористого водорода и представляющий собой соотношение концентраций $C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{HCl}}$. Полученные кинетические уравнения имеют общий вид (a и n – эмпирические коэффициенты):

$$w = k_0 \cdot \gamma^n \cdot e^{-\frac{E+a \cdot \ln \gamma}{RT}} \cdot C_{\text{ROH}} \cdot C_{\text{HCl}} \quad (2)$$

Литература:

1. Розанов В.Н. Кинетика и катализ, 2011, т. 54, №5, стр. 670-674.
2. Махин М.Н. Кинетика и катализ, 2014, т. 55, №2, стр. 172-175. Кинетика и катализ, 2013, т. 54, №6, стр. 707-710.

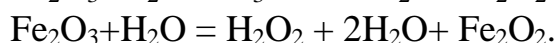
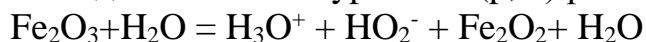
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ H_2O_2 И HO_2^- В РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Fe_2O_3 И H_2O

Зверева Т. В.

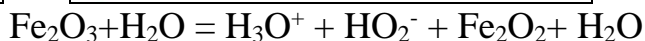
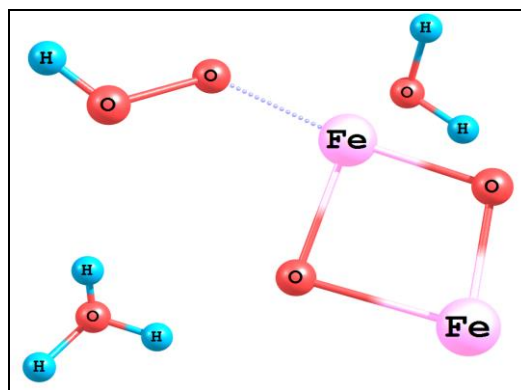
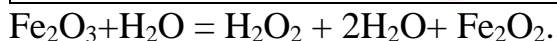
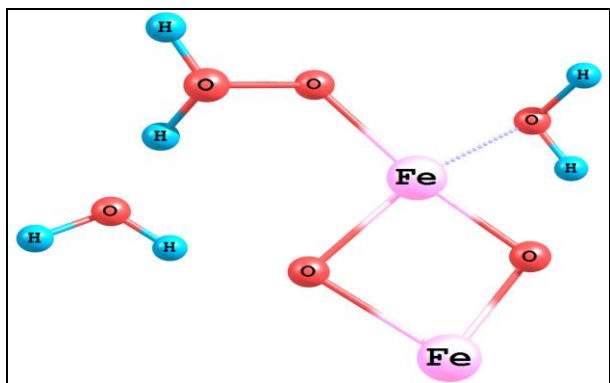
Оренбургский государственный университет, химико-биологический факультет, Оренбург, Россия, radislavy@mail.ru

Известно, что кислородные комплексы металлов, где $\text{Me}=\text{Fe}$, Cu , Ni , способны генерировать синглетный кислород или супероксид-анион из возбужденных состояний, которые могут возникать в атмосфере Земли под воздействием солнечной радиации. В присутствии паров H_2O могут образоваться и другие активные формы кислорода, такие, как HO_2 и H_2O_2 . С другой стороны, АФК как радикальные частицы активно взаимодействуют с такими молекулами как H_2S , CO_2 , CH_4 , присутствующими в атмосфере промышленных районов. Образующиеся продукты таких реакций наряду с другими компонентами, загрязняющими атмосферу, оказывают негативное влияние на здоровье человека и экологию окружающей среды. Отсюда очевидно, что теоретическое изучение таких трудно наблюдаемых экспериментально систем представляется актуальной задачей.

Методами DFT/B3LYP-6-31G(p, d) рассмотрены реакции:



Рассчитаны геометрические, электронные и спектральные характеристики межмолекулярных комплексов как промежуточных продуктов реакций, а также характеристики исходных веществ и продуктов реакций. Методами МК ССП рассчитаны энергии электронных состояний и построены сечения ППЭ при образовании H_2O_2 и HO_2^- . Рассчитаны барьеры активации данных реакций, определяющие кинетические запреты.



СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Кузьмин А.Г., Лукашев Р.В.

ОАО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва, kuzmin_mladshy@inbox.ru

В связи с активным развитием промышленности резко возросла потребность в эффективной и доступной технологии очистки сточных вод от тяжелых и токсичных металлов. Одними из наиболее эффективных методов очистки воды от ионов металлов являются сорбционные методы. Особое внимание привлекают магнитные сорбенты, обладающие важным технологическим преимуществом: возможностью быстрого и эффективного удаления из очищаемой системы с помощью магнитного поля.

Путем механохимической обработки коммерческого порошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с использованием планетарных шаровых мельниц были получены однофазные образцы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с различной площадью поверхности. С целью предотвращения образования $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обработка производилась в присутствии этилового спирта. Установлено, что при варьировании скорости вращения барабана мельницы при механической обработке от 300 до 500 об/мин, могут быть получены однофазные порошки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с контролируемой площадью удельной поверхности: от 34-35 м²/г для исходного образца, до 70-75 м²/г для порошка, механообработанного при скорости 500 об/мин.

При исследовании сорбционных свойств порошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных в результате механической обработки, использовались водные растворы Со(II) с различной начальной концентрацией: от 1 до 17 ммоль/л. Установлено, что сорбционные характеристики механообработанных порошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зависят от параметров механической обработки. Наиболее эффективные сорбенты с максимальной адсорбционной емкостью до 0.43 ммоль/г могут быть получены при использовании максимальных скоростей вращения барабана мельницы. еще одним важным следствием механического воздействия является увеличение скорости адсорбции ионов из водных растворов. Для исходного порошка время контакта, необходимое для установления равновесия, составляло 3-5 часов. Для всех механообработанных порошков данный параметр существенно снижается и не превышает – 15-30 минут. Таким образом, механическая обработка позволяет существенно повысить концентрацию активных адсорбционных центров сорбента, что приводит к увеличению его максимальной адсорбционной емкости и увеличению скорости удаления ионов Со(II) при водоочистке и водоподготовке.

КИНЕТИКА СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

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

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, г. Москва, natashawithyou@gmail.com

Пористые оксидные пленки, формирующиеся на поверхности алюминия в процессе его анодирования в кислых растворах электролитов, благодаря уникальной структуре с узким распределением пор по размеру перспективны для практического применения в различных областях науки и техники. Однако в большом количестве случаев практического использования к термической стабильности данного материала предъявляются высокие требования. Таким образом, целью работы является изучение кинетики структурных и фазовых превращений в анодном оксиде алюминия (АОА) при высоких температурах.

В ходе работы пленки АОА были получены путем анодного окисления алюминия при напряжениях 40 и 120 В в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. По данным ИК-спектроскопии, исходные образцы содержат в своем составе примесные оксалат-анионы, внедряющиеся в структуру материала в процессе анодирования. Отжиг при 800 °С в течение 12 часов приводит к кристаллизации аморфного АОА в смесь η - и θ - фаз Al_2O_3 и полному удалению примесей из структуры. Экспериментально установлено, что кристаллизация АОА является первичным процессом, приводящим к удалению примесей. Также было показано, что процессы дегидратации, кристаллизации и удаления примесей сопровождаются увеличением удельной площади поверхности материала до 61,1 м²/г. Кинетика данных процессов для двух серий пленок АОА, сформированных в условиях "мягкого" и "жесткого" анодирования, была изучена путем проведения термогравиметрических исследований при различных скоростях нагрева (2, 4 и 6 К/мин). В результате анализа полученных данных в программе NETZSCH Thermokinetics процесс удаления примесей был интерпретирован в рамках химической реакции автокаталитического типа. Значения энергий активации процесса составили 320 и 450 кДж/моль для АОА, полученного при 40 и 120 В соответственно. По всей видимости, увеличение скорости разложения оксалатов является следствием увеличения площади удельной поверхности, происходящей в процессе кристаллизации АОА с образованием кристаллитов размером ~ 10 нм.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ АЦЕТОНА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Мальцева А.А.¹, Якимов А.В.¹, Пономарева О.А.^{1,2}, Иванова И.И.^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, ²ИНХС РАН, Москва
e-mail: alinamalts@gmail.com

Изобутилен является сырьем многотоннажных процессов производства метилметакрилата, полимеров и метилтретбутилового эфира. Перспективным способом получения изобутилена является конверсия из ацетона, образующегося при переработке непищевых биомасс и являющегося побочным продуктом кумольного способа получения фенола. В связи с этим актуальной является задача фундаментального изучения этого процесса.

В данной работе приведены результаты кинетического исследования конверсии ацетона. Эксперименты проводили при 500°C, временах контакта от 0,0127 до 0,83 ч на цеолите MOR, модифицированном магнием в количестве 1 мас.%. Построены зависимости выходов для всех продуктов реакции от конверсии сырья при варьировании времени контакта. На основании полученных данных предложена схема превращения ацетона в конечные продукты.

Ацетон в результате альдольной конденсации превращается в диацетоновый спирт, являющийся нестабильным продуктом и претерпевающий дальнейшие превращения в изобутилен, уксусную кислоту и мезитилоксид. Мезитилоксид и уксусная кислота – также нестабильные продукты. Кислота разлагается с образованием CO₂ и метана. Как первичный продукт метан может образовываться также пиролизом ацетона, помимо этого образуется нестабильный кетен H₂CO, который, вероятно, превращается в кокс. Возможно также разложение уксусной кислоты до ацетона, CO₂ и воды. Конденсация трех молекул ацетона может приводить к образованию еще одного нестабильного продукта – мезитилена. В результате вторичных превращений образуются олефины и алканы состава C₂-C₄, алифатические и ароматические углеводороды. Четко выраженный максимум на кривых селективности для ароматических продуктов свидетельствует о том, что они претерпевают дальнейшие превращения, возможно, в продукты уплотнения и кокс. Алканы состава C₂-C₄ являются вторичными стабильными продуктами и образуются в результате реакций метатезиса и перераспределения водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №14-23-00094.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА ИОНОВ ЧЕРЕЗ МИКРОГРАНИЦУ РАЗДЕЛА ФАЗ ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПЕРФОРИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНОЙ

Мартынов Л.Ю., Наумова А.О., Зайцев Н.К.

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

Исследование процесса переноса ионов через границу раздела фаз двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ) представляется актуальной задачей, и до настоящего времени данная область электрохимии остается малоизученной.

С использованием метода циклической вольтамперометрии изучено явление переноса анионов ClO_4^- , ReO_4^- и SCN^- между фазами вода / 2-нитрофенилоктиловый эфир (НФОЭ). Фазы электролитов стабилизированы полимерной мембраной толщиной 15 мкм, в которой с помощью фемтосекундного хром-форстеритового лазера были проделаны 60 микроотверстий диаметром 10 мкм, затем заполненные методом горячего литья токопроводящим гелем на основе НФОЭ и поливинилхлорида.

При переходе ионов между двумя фазами электролитов регистрировались сигмоидальная циклическая вольтамперограмма с двумя ассиметричными пиками, что характерно для микровзаимодействий. Полученные результаты объясняются различными механизмами массопереноса между двумя фазами. Переход иона из водной фазы в органическую фазу происходит за счет сферической диффузии в устье микропор. Обратный переход иона из органической фазы в водную фазу осуществляется за счет линейной диффузией (рис. 1).

Данную особенность электрохимического поведения ионов на микрогранице фаз двух несмешивающихся растворов электролитов планируется использовать для создания новых высокочувствительных сенсоров и для изучения кинетики реакций переноса ионов.

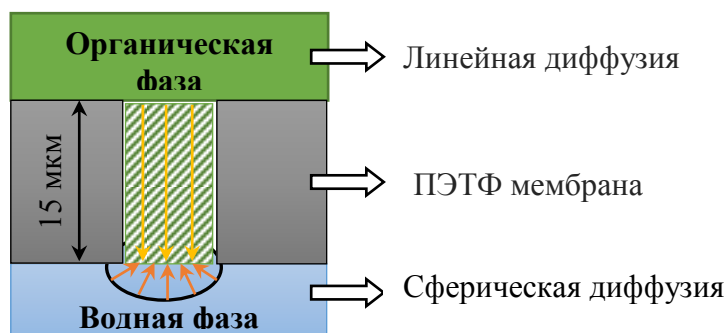


Рис. 1. Схематическая диаграмма перехода иона через полимерную перфорированную мембрану на границе раздела двух фаз

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДОДЕКАНТИОЛА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЙНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

*И. Г. Тарханова¹, С. В. Вержичинская², А. Д. Тройников²,
Е. Р. Сабирзянова², Ю.В. Мин²*

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва,
e-mail: itar_msu@mail.ru

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, e-mail: adtroynikov@gmail.com

Катализаторы на основе иммобилизованных комплексов меди с ионными жидкостями могут быть использованы в радикальных процессах, а именно, в жидкофазном окислении тиолов кислородом воздуха и взаимодействии между алканами и четыреххлористым углеродом. Обе реакции содержат окислительно-восстановительные этапы, характерные для инициирования комплекса металла, что обуславливает возможность использования катализаторов на основе иммобилизованных комплексов меди с ионными жидкостями таких процессах.

Катализатор, активный компонент которого представляет собой ионную жидкость на основе пиридина, содержащую катион двухвалентной меди, иммобилизованную на поверхности перлката, способен окислять меркаптаны до дисульфидов в отсутствие водно-щелочной фазы.

В работе проведено кинетическое моделирование процесса окисления додекантиола в присутствии данного катализатора и сравнение моделей для его аналогов с ионными жидкостями на основе имидазола, нанесенных на силикатные носители. Показано, что в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе меди и ионной жидкости можно говорить о создании общей кинетической модели процесса. Различие в параметрах моделей отражает различную сорбционную способность поверхности минерального носителя и органической составляющей активного компонента катализаторов по отношению к меркаптану и кислороду.

Применение катализатора позволяет обеспечить приемлемую глубину и скорость реакции окисления додецилмеркаптана. Данный катализатор достаточно легко отделим от продуктов реакции, что обеспечивает многократное использование одного образца катализатора без заметного уноса его частиц, что удовлетворяет требованию к устойчивости и прочности носителя.

Однако, несмотря на достаточную стабильность в процессе окисления тиола катализатора иммобилизованного на минеральном носителе перлкат, смываемость активного компонента по-прежнему высока, что не позволяет использовать его в промышленном масштабе.

РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ 5-АМИНО-1,3,6-ТРИМЕТИЛУРАЦИЛА

Насибуллина Р.А., Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, jkupova@anrb.ru

Производные урацила применяют в медицине в качестве препаратов, обладающих широким спектром фармакологической активности. Наряду с этим они проявляют антирадикальные свойства. Установлено, что 5-амино-6-метилурацил является эффективным ингибитором окисления 1,4-диоксана и метилового эфира олеиновой кислоты.

В настоящей работе приводятся результаты исследования кинетических закономерностей инициированного окисления 1,4-диоксана, этилбензола и метилолеата в присутствии 5-амино-1,3,6-триметилурацила (АТМУ). Показана зависимость константы скорости ингибирования от строения пероксильного радикала, из которой следует, что реакционная способность пероксирадикалов увеличивается в ряду: пероксирадикал метилолеата, пероксирадикал этилбензола и пероксирадикал 1,4-диоксана. Для установления причины такого различия проведено теоретическое исследование. Согласно квантово-химическому расчету в приближении G3MP2B3 энергия диссоциации O-H связи (D_{O-H}) в гидропероксиде 1,4-диоксана составляет $370.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В гидропероксиде этилбензола $D_{O-H} = 357.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, в соединении $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{OON})\text{CH}_2\text{CH}_3)$, являющемся аналогом гидропероксида метилолеата, $D_{O-H} = 356.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Отсюда можно предположить, что пероксильные радикалы этилбензола и метилолеата стабильнее пероксирадикалов 1,4-диоксана. Вследствие этого константы скорости взаимодействия пероксильных радикалов этилбензола ($2.1 \cdot 10^5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) и метилолеата ($1.3 \cdot 10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) с АТМУ ниже константы скорости реакции, измеренной для пероксирадикала 1,4-диоксана ($7.8 \cdot 10^5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$).

Несмотря на близкие значения энергии диссоциации O-H связи в гидропероксиде этилбензола и гидропероксиде, являющемся аналогом метилолеата, константа скорости взаимодействия пероксильного радикала этилбензола с АТМУ на порядок выше константы скорости, измеренной для пероксирадикала метилолеата. Такое различие может быть объяснено стабилизацией пероксирадикала метилолеата за счет образования внутримолекулярного π -комплекса между кислородом и двойной связью, понижающей реакционную способность пероксирадикала¹.

¹ Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. Москва. 1973. 279с.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК 4,5-ДИГИДРОКСИМИДАЗОЛИДИН-2-ТИОНА НА СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ СТАЛИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Никулина А.Е.¹, Одышева Л.Е.¹, Лямина Г.В.^{1,2}, Мальков В.С.¹

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Anya_5N@mail.ru

Коррозия металлов и сплавов наносит серьезный ущерб, как промышленному оборудованию, так и окружающей среде. Экономичным и эффективным средством снижения коррозии является применение ингибиторов. В настоящее время разработано большое количество соединений различной природы, обладающих ингибирующим действием. Однако усложняющиеся условия производственных процессов требуют создания новых высокоэффективных ингибиторов. Особую группу таких соединений составляют полифункциональные органические ингибиторы, среди которых наиболее известна тиомочевина. При малых концентрациях (0,05% мас.) степень её защиты составляет 72%. Однако, тиомочевина в кислых средах частично распадается с выделением H_2S , который стимулирует кислотную коррозию стали. Для решения данной проблемы в настоящей работе впервые было предложено использовать устойчивое в кислой среде циклическое производное тиомочевины и глиоксаля – 4,5-дигидроксиимидазолидин-2-тион (ДГИТ).

Целью работы является исследование механизма скорости растворения стали марки Ст3 в присутствии ДГИТ.

Для оценки ингибирующих свойств ДГИТ применяли гравиметрический, объемный методы и метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Результаты гравиметрических испытаний показали, что максимальная степень защиты стали составляет 97% при концентрации ДГИТ в растворе 0,5% масс. По данным объемного метода оптимальная концентрация ингибитора также составляет 0,5% масс. Вид полученных кинетических кривых говорит об устойчивости ДГИТ в кислой среде, без образования сероводорода, стимулирующего скорость коррозии.

Для детализации механизма ингибирования коррозии стали Ст3 были проведены ускоренные коррозионные испытания в режиме циклической вольтамперометрии. Из данных ЦВА определены значения потенциалов и токов коррозии, установлены области пассивации металла, а так же наличие или отсутствие сопутствующих электрохимических процессов.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЛИОКСАЛЯ С ТИОМОЧЕВИНОЙ МЕТОДОМ РАМАН - СПЕКТРОСКОПИИ *in situ*

Одышева Л.Е., Никулина А.Е., Мальков В.С.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г.Томск, e-mail: kalichkina_lyuda@mail.ru

Реакцией взаимодействия глиоксаля и мочевины получают моно - и бициклические гетероциклы, применяемые в разных отраслях промышленности. Механизм данной реакции хорошо изучен и описан в литературе, в отличие от механизма реакции глиоксаля с тиомочевинной. При взаимодействии серосодержащего аналога мочевины с глиоксалем, образуется моноцикл — 4,5-дигидроксиимидазолидин-2-тион (ДГИТ), и не образует бицикл.

Известно, что ДГИТ используются в качестве вулканизирующих агентов и антикоррозионных добавок в смеси металлов. Также 4,5-дигидроксиимидазолидин-2-тион является синтоном в реакциях конденсации уникального продукта тиогликоурилы и его аналогов, являющихся новыми катализаторами в органическом синтезе.

Целью данной работы является изучение реакции взаимодействия тиомочевины и глиоксаля в водной среде, а также влияние смешивающихся с водой растворителей на скорость реакции образования ДГИТ. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния *in situ* была изучена реакция глиоксаля с тиомочевинной в соотношении (1:1), без добавления и с добавками пропанола-2, этилацетата и этанола. Спектры индивидуальных веществ, сравнивали с литературными.

Получены кинетические зависимости изменения интенсивности линии Рамановской спектроскопии расхода тиомочевины и образования 4,5-дигидроксиимидазолидин-2-тиона от времени реакции, для каждого растворителя при температуре 25 °С. Установлено, что механизм реакции получения ДГИТ последовательный. Реакция тиомочевины с глиоксалем в воде без растворителей протекает медленно, в присутствии пропанола-2 и этилацетата скорость реакции образования моноцикла максимальная. Образование эфирных связей при данных условиях реакции не обнаружено. Следует предположить, что спирты в реакцию с ДГИТ не вступают.

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА *IN SITU*

Окатыенко В.Д.¹, Колесник И.В.¹, Напольский К.С.²

¹ Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119992, Москва, Россия
e-mail: vok1995@gmail.com

² Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия

Высокодисперсные частицы палладия и платины, нанесенные на оксид алюминия, в настоящее время являются одной из наиболее эффективных систем полного каталитического окисления углеводородов. При этом палладий находится преимущественно в виде оксида палладия (II), а платина – в виде металла.

Со временем данные катализаторы теряют активность. Это связывают с присутствием остаточных хлорсодержащих соединений, поскольку при нанесении каталитических частиц на носитель наиболее часто используют хлориды и хлоридные комплексы. Механизм процессов, протекающих на катализаторе в ходе его изготовления и работы, в настоящее время изучен не до конца. Таким образом, целью данной работы установление того, какие процессы протекают на катализаторе в ходе его изготовления и работы. Для этого мы использовали КР-спектроскопию в режиме *in situ* как наиболее эффективный метод, позволяющий исследовать очень малые количества вещества в ходе работы катализатора в максимально близких к реальным условиям. КР-спектроскопия высокочувствительна к присутствию соединений, которые могут образовываться в процессе работы катализатора, в том числе, к PdO, α - и β -PdCl₂.

Для исследования катализаторов в режиме *in situ* нами была сконструирована специальная ячейка, позволяющая, измерять спектры КР в заданной атмосфере, с высокой точностью задавать температуру катализатора и оценивать конверсию метана в реакции окисления. Нагревательный элемент в такой ячейке состоял из тонкой платиновой проволоки. Мы провели измерения КР-спектров при различном напряжении (а, следовательно, и температуре катализатора) на воздухе, и в присутствии 2,5 об. % CH₄. Согласно полученным данным, единственной фазой, которую удалось детектировать при помощи КР-спектроскопии, является PdO. Было установлено, что положение полос в КР спектре линейно зависит от температуры, а сдвиг составляет 4,4 см⁻¹/100°.

ВЛИЯНИЕ ГЛИОКСАЛЯ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СШИВОК В КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОМ ОЛИГОМЕРЕ

Перминова Д.А., Мальков В.С.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, vyatkinadasha@gmail.com

Карбамидоформальдегидные олигомеры (КФО) применяются в качестве связующих для производства древесных композиционных материалов, поскольку обладают хорошей адгезией к древесине. Основным недостатком таких материалов – высокое содержание формальдегида, который является канцерогеном. Эта проблема решается в использовании модификаторов и дополнительного количества карбамида при производстве карбамидоформальдегидной смолы. А это в свою очередь сказывается на реакционной способности и скорости отверждения олигомера, вследствие чего снижается производительность производственного процесса и эксплуатационные характеристики материалов. Таким образом, изучение скорости отверждения КФО имеет важное промышленное значение.

Целью настоящей работы является исследование влияния глиоксаля, как сшивающего агента, для КФО, а также процесса образования трехмерных поперечных сеток.

С помощью метода вибрационной вискозиметрии показана жизнеспособность клеевых композиций на основе КФО, глиоксаля и катализатора отверждения, в качестве которого выступает сульфат аммония. Полученные реокинетические кривые имеют симбатный характер и индукционный период, который снижается с увеличением содержания глиоксаля. Таким образом, закономерно снижается время гелеобразования КФО. Снижение рН клеевой композиции при добавлении глиоксаля, может быть обусловлено взаимодействием иона аммония и глиоксаля с выбросом протона, ускоряющего отверждение карбамидоформальдегидного олигомера. Для доказательства сшивающей способности глиоксаля исследован процесс отверждения КФО *in situ* с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. При анализе спектров, наблюдается появление широкой полосы низкой интенсивности, которая характеризует образование поперечных метилэнэфирных мостиков, имеющих сродство к глиоксалу.

Работа поддержана грантом по конкурсу, проводимому Министерством образования и науки Российской Федерации. ХД № 02.G25.31.0048.

СИНЕРГИЗМ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ АМИН + ЭПОКСИД СТИРОЛА + *p*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА

Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, plv@icp.ac.ru

В полярных средах (343 К) система эпоксид стирола (ЭС) + *n*-толуолсульфокислота (ТСК) инициирует быстрое радикально-цепное окисление легкоокисляемых субстратов стирола, изопропанола (случай тройных систем - ТрС). В их отсутствие, на фоне доминирующего гетеролитического (95%) превращения эпоксида реализуется маршрут нецепного окисления кислородом двойной (ДС) эпоксидно-кислотной системы с накоплением бензальдегида и пероксида водорода [1]. Предполагается образование в ДС радикальных активных частиц (фенилметиленов), в атмосфере O₂ поглощающих кислород и разрушающих гидропероксиды в отсутствие O₂ [2].

В ходе поиска ловушки для квазирадикальной частицы, участвующей в окислении кислородом интересующей нас системы ЭС + ТСК, обнаружено, что первичные ароматические амины, в том числе широко используемые антиоксиданты радикальных реакций окисления, в полярных растворителях ацетонитриле и в БУХ (90% об. трет.бутанола + 10% о. хлорбензола), добавленные к окисляющейся ДС_(ЭС+ТСК) ускоряют поглощение кислорода, а не подавляют его. Кинетическое исследование эффекта проводилось методами волюмометрии и ВЭЖХ. Показан общий характер явления ускорения окисления для систем с различными аминами, эпоксидами, кислотами: α -нафтиламином, анилином, *n*-, *o*-, *m*-аминофенолами, эпоксидом стирола, *n*-Cl-, *n*-F-фенилоксиранами, ТСК, ледяной уксусной кислотой. В тройных системах амин + эпоксид + кислота выявлен синергизм действия компонентов. По сравнению с двойной системой ЭС + ТСК, в ТрС скорости окисления возрастают в 2 – 3 раза.

Амины снижают выход продукта окисления бензальдегида и предотвращают накопление фенилуксусного альдегида, продукта катализированного кислотой превращения эпоксида стирола.

Литература:

1. Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. 369-373.
2. Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 2012. Т. 49. № 3. 362-370.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИД – ПОЛИЭТИЛЕН

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

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова»,
г. Москва, mariapdz@mail.ru

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

С каждым годом все популярнее становится изучение биоразлагаемых полимерных материалов и композиций на их основе. Важную роль играет изучения кинетики деструкции таких материалов. В зависимости от задач, которые стоят перед исследователями, выбираются различные методы. Так, если необходимо определить температуру начала разложения вещества, в качестве метода исследования можно использовать дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). С помощью ДСК возможно определять важные показатели, такие как: температура плавления, степень кристалличности, энтальпия процессов, температура начала разложения вещества.

В работе исследовались композиции полилактид (ПЛА) – полиэтилен с разным процентным соотношением компонентов. ПЛА – термопластичный биополимер, получаемый из возобновляемого сырья. Процесс термодеструкции изучали при разных скоростях сканирования.

Определено, что параметры процесса зависят от динамики нагрева: при 8°/мин T максимума пика деструкции составляет около 345 °С, а при 16°/мин - 360 °С. Следует отметить, что на T плавления компонентов скорость сканирования не оказывает такого влияния. Также, в работе рассчитаны теплофизические характеристики и энергия активации термодеструкции.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ДИЦИКЛОГЕКСИЛАДИПИНАТА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Портнова Ю.В., Мартыненко Е.А., Глазко И.Л., Леванова С.В.

Федеральное государственное бюджетное общеобразовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО СамГТУ), Самара, E-mail: kinterm@samgtu.ru

Циклогексильные эфиры моно- и дикарбоновых кислот являются побочными продуктами реакции окисления циклогексана. От их содержания в циклогексаноне, являющегося промежуточным продуктом в производстве капролактама и полиамида-6, напрямую зависит качество целевых продуктов.

Как показывает практика, даже сложная система очистки не позволяет получать циклогексанон высокого качества и одной из причин этого является неполное удаление сложноэфирных примесей.

В данной работе рассмотрен процесс щелочного гидролиза дициклогексиладипината, как одного из наиболее трудноомыляемых эфиров, в присутствии катализаторов межфазного переноса и установлено влияние на процесс гидролиза следующих факторов: состава и структуры катализатора межфазного переноса, его концентрации, типа и концентрации гидролизующего агента.

Были получены кинетические характеристики для реакции щелочного гидролиза дициклогексиладипината в условиях межфазного катализа: определены порядки реакций по реагентам, по катализатору, наблюдаемые константы скорости в изученном температурном интервале и энергия активации.

На основе полученных экспериментальных данных рекомендованы оптимальные параметры проведения стадии щелочного гидролиза сложных эфиров в условиях межфазного катализа, которые позволяют удалить сложные эфиры на 90-96 % и повысить качество товарных циклогексанона и капролактама до мировых стандартов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО "СамГТУ" (код проекта: 1015).

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОД-ЦЕНТРИРОВАННЫХ РАДИКАЛОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА ПРОИЗВОДНЫХ СИРЕНЕВОГО АЛЬДЕГИДА

Потанова Н.В., Фенин А.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, fmkfenin@bk.ru

В работах [1,2] методом ЭПР в опытах *in vivo* показано образование спиновых аддуктов углерод-центрированных радикалов (УЦР) и спиновых ловушек. Эти данные показывают принципиальную возможность протекания в биологических системах реакций различных антиоксидантов с УЦР. Для определения возможности протекания данной реакции необходимо определять константы скорости данных реакций. Определение константы скорости является сложной задачей, которая может быть решена с использованием метода конкурирующего акцептора. Для акцептора необходимо, чтобы было возможным легко обнаруживать само соединение либо продукт его взаимодействия с радикалом.

Нами было предположено использовать в качестве акцепторов-индикаторов основания Шиффа получаемые реакцией производных 4-гидроксibenзальдегида с аминами. Данные соединения являются флуоресцентными, что позволяет легко определять изменение их концентрации.

В данной работе было использовано основание Шиффа из сиреневого альдегида и нафтиламина. Обработка кинетической зависимости интенсивности флуоресценции от времени облучения с использованием программы KINET (МГУ им. М.В. Ломоносова) позволило оценить константы скорости взаимодействия полученного соединения с α -гидроксиалкильными радикалами метанола, этанола и изо-пропанола в величины $19; 4,4; 3 \cdot 10^4$ моль \cdot л $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$.

Таким образом, полученное соединение может быть использовано для исследования акцептирующей активности антиоксидантов по отношению к УЦР.

Литература:

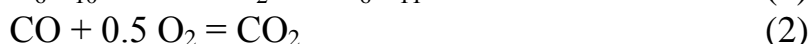
1. Reinke L. A. et al. Spin-trapping studies of hepatic free radicals formed following the acute administration of ethanol to rats: *in vivo* detection of 1-hydroxyethyl radicals with PBN //Free Radical Biology and Medicine. – 1991. – Т. 11. – №. 1. – С. 31-39.
2. Yue Qian S. et al. A novel protocol to identify and quantify all spin trapped free radicals from *in vitro/in vivo* interaction of HO \cdot and DMSO: LC/ESR, LC/MS, and dual spin trapping combinations //Free radical biology and medicine. – 2005. – Т. 38. – №. 1. – С. 125-135.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО В СО₂ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ PdBr₂ – CuBr₂ – ТГФ – Н₂О

Путин А.Ю., Галицкий К.Ю., Брук Л.Г.

Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, г. Москва, e-mail: putinalekse@yandex.ru

В каталитической системе PdBr₂ – CuBr₂ – ТГФ – Н₂О при 30°C и 1атм. газовой смеси СО и О₂ протекает процесс гидрокарбокислирования циклогексена (1), сопряжённый с окислением СО (2).



В работе [1] изучена кинетика и предложен механизм сопряжённого процесса, включающий образование и превращения гидридных комплексов палладия. Установлено, что в реакционном растворе в условиях сопряжённого процесса гидрокарбокислирования алкенов присутствует карбонильный комплекс палладия(II). Медь в этих условиях находится, в основном, в виде соединений меди(I) [2].

В данной работе кинетика и механизм окисления СО изучены вне сопряжённого процесса в той же системе. Для обеспечения устойчивости системы и воспроизводимости результатов для исследования кинетических закономерностей реакции окисления СО в СО₂ были выбраны следующие условия: [PdBr₂] = 0.002М, [CuBr₂] = 0.015М, [Н₂О] ~ 0.3М. Установлено, что скорость образования СО₂ возрастает с увеличением парциальных давлений СО и О₂. Добавление *n*-толуолсульфокислоты в систему практически не изменяет скорость процесса.

Проведено выдвигание гипотез о механизме. В рамках каждого механизма выведен ряд уравнений при использовании различных допущений. Лучше всех использованных уравнений экспериментальные данные описывает кинетическая модель, выведенная на основе «слитного» механизма.

Таким образом, наиболее вероятным механизмом реакции окисления СО в СО₂ является «слитный» механизм, в котором кислород непосредственно принимает участие в образовании оксида углерода(IV).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 14-03-00052.

Литература:

1. Букина Е.Ю. Научные основы синтеза карбоновых кислот гидрокарбокислированием алкенов в сопряжении с окислением оксида углерода(II): дис. ... канд. хим. наук: М.:МИТХТ, 2011. 213 с.
2. Путин А.Ю., Букина Е.Ю., Кацман, Е.А. и др.//Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. №3. С. 480.

МЕТОД РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ В ПРИМЕНЕНИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 333 К

Разживина И. А.¹, Шевченко В. П.², Коробков В.И.¹, Бадун Г. А.¹

¹ Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова.
Химический Факультет. Кафедра Радиохимии. Москва

² Российская Академия Наук. Институт Молекулярной Генетики. Москва
E-mail: irina.razjivina@yandex.ru

Явление спилловера водорода изучается при помощи разнообразных методов, основанных преимущественно на взаимодействии реакционных частиц водорода с катализатором, подложкой или акцепторами. В настоящей работе в качестве инструмента изучения спилловера используется тритий как радиоактивный индикатор взаимодействия реакционного водорода с различными водородсодержащими акцепторами: фенилбензоат натрия (ФБНа), полиэтилен, полиэтилентерефталат, капрон.

Активацию спилловера в системе смесь водорода и трития (давление от 4,2 Па до 19 кПа) – 5 % Pd/C – органическое вещество проводили нагреванием реакционного сосуда до 333 К в течение 5-25 минут. ФБНа наносили как непосредственно на 5 % Pd/C, так и на стенки реакционного сосуда. Полимерные пленки закрепляли внутри сосуда на расстоянии 2-12 см от катализатора, помещенного в стеклянную чашечку на дне реактора. После проведения реакции и извлечения из реакционного сосуда препараты очищали, ФБНа анализировали методами ТСХ и ВЭЖХ. Для определения распределения трития на пленках использовали автордиографию. На всех этапах работы измеряли радиоактивность препаратов при помощи жидкостного сцинтилляционного счета.

Из соотношения гидрированного продукта и меченого исходного вещества получили, что на твердой подложке может реализовываться как электрофильный механизм изотопного обмена трития и водорода (на 5% Pd/C), так и радикальный (в отсутствие 5% Pd/C). Распределение радиоактивности по полимерным пленкам свидетельствует о спилловере трития через газовую фазу с сохранением реакционной способности.

ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА СОРБЦИЮ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ

Рычкова С.А., Виноградов А.Е., Вирясов М.Б., Ланин С.Н., Шаталов И. А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,
svetlanrychkov@yandex.ru

С целью повышения интенсивности технологических процессов применяют воздействие на них различных физических факторов, в частности ультразвуковые колебания – акустические колебания с частотой выше 20 кГц. Исследования в области ультразвуковой кавитации и акустических течений позволяют оптимизировать процессы, протекающие при распространении ультразвука в жидкой фазе. Воздействие источника ультразвуковых колебаний способствует более активному перемешиванию жидкости, интенсификации процессов массопереноса на границе раздела фаз и ускорению сорбции из раствора [1].

В данной работе проводилось исследование кинетики сорбции жирорастворимых витаминов (Д₃ и Е) на поверхности сорбента Strata Traditional C18-E (Phenomenex, США) при воздействии ультразвука с использованием метода твердофазной экстракции. Было оценено влияние ультразвука различной мощности (33, 44, 55, 66, 77, 88, 99 и 110 Вт) на адсорбцию и десорбцию жирорастворимых витаминов растворами *i*-пропанол-Н₂О в различных объемных соотношениях (100:0, 90:10, 80:20 и 70:30).

Исследовано влияние температуры, ультразвука и совместное влияние этих параметров на сорбцию жирорастворимых витаминов. Показано, что ультразвуковая обработка и уменьшение объемного содержания Н₂О в растворе позволяют увеличить скорость десорбции витаминов Д₃ и Е. Наибольшее увеличение скорости десорбции жирорастворимых витаминов с поверхности сорбента наблюдалось при совместном воздействии ультразвука и температуры на сорбционную систему.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00595 и Научной Школы 14.120.14.3171-НС

Литература:

1. Шарапова А.В. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. №1. С. 109-111.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ГЕМАТИТА В ВАКУУМЕ КАК МЕТОД АКТИВАЦИИ ЖЕЛЕЗО-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Смирнова А.Н., Киселев А.Е., Ильин А.А., Кудин Л.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, alena_mega93@mail.ru

Для осуществления большинства каталитических промышленных процессов проводят на катализаторах, которые требуется активировать технологическим газом для формирования каталитически активной фазы. В частности, катализаторы на основе оксида железа для конверсии СО водяным паром подвергаются восстановлению смесью СО + Н₂ с целью получения магнетита, который является основным каталитически активным компонентом. Однако, глубокая модификация анионной подрешетки в этом случае не происходит, а также исчезает большая часть структурных дефектов при перестройке решетки гематита. В результате этого каталитически активные центры не способны развить весь потенциал, определяемый энергетическими характеристиками основного атома Fe²⁺ и его комплекса с находящимися рядом атомами. Таким образом, целью данной работы является изучение активации катализаторов K₂O·nFe₂O₃ (n = 1, 3, 6, 9 мол. долей) методом термической диссоциации гематита в вакууме как способа модификации анионной подрешетки.

Кинетика восстановления гематита изучалась при помощи определения давления пара атомарного К в изотермических условиях (Т = 1050, 1100 и 1150 К) масс-спектрометрическим методом. Получаемые кинетические кривые представляли собой классические сигмоидные кривые, характерные для топохимических реакций. Кинетический анализ базируется на том, что при изменении состава конденсированной фазы (Fe₂O₃ восстанавливается до Fe₃O₄) давление пара легколетучего компонента (протор К₂O) изменяется пропорционально. Рентгеноструктурным анализом подтверждено, что состав твердой фазы пропорционален давления пара К при соответствующем времени активирования. Установлено, что скорость восстановления с ростом Т возрастает в 2 – 2,5 раза, а применение механоактивации на стадии синтеза ускоряет процесс в 6 – 7,5 раз относительно наиболее малоактивного образца. Особо стоит отметить, что при вакуумном отжиге достигается максимальное удаление атомов О из анионной подрешетки магнетита, что, наряду с действием атома щелочного металла, значительно понижает энергию перехода свободного валентного электрона активного центра Fe²⁺ для осуществления каталитического акта, понижая энергию активации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-31545

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПОДЛОЖКИ НА АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Шамсиев Р.С., Соколов И.Е.

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), г. Москва, Shamsiev.R@gmail.com

Изучение процессов, протекающих с расщеплением связи углерод–углерод в насыщенных молекулах является одной из актуальных задач катализа. Примером такого процесса является каталитическая деоксигенация карбоновых кислот.

Методом функционала плотности РВЕ с использованием скалярно-релятивистского подхода и полноэлектронного базиса L11, изучено влияние природы носителя катализатора на активационный барьер разрыва С–С связи в молекуле пропановой кислоты с формированием частицы -COOH. В качестве катализатора рассматривался кластер Pd₉, нанесенный на модели различных подложек – оксида алюминия (Pd₉-Al), угля (Pd₉-C) и диоксида кремния (Pd₉-Si). В качестве моделей подложек выбраны электронейтральные молекулярные структуры: Al₁₅O₄₀H₃₁ (Al), C₅₄H₁₈ (C) и Si₁₈O₂₉F₁₂(OH)₂ (Si).

Анализ полученных активационных параметров стадии разрыва С–С связи в C₂H₅COOH на изолированном кластере палладия и нанесенном на подложки позволяют выстроить следующий ряд, согласно увеличению свободной энергии активации: Pd₉ << Pd₉-C < Pd₉-Si < Pd₉-Al. Причем, если разница между значениями свободной энергией активации на моделях Pd₉ и Pd₉-C отличается заметно (на 9.1 ккал/моль), то для остальных моделей разница не более 0.3 ккал/моль.

Результаты были получены в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 2014/114.

РАВНОВЕСИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОГО АРГОНА С ПАРОМ КАК КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ДИНАМИКА КЛАСТЕРА НА ОСНОВЕ РЕШЁТЧНОЙ КВАЗИДИМЕРНОЙ МОДЕЛИ

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

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

В рамках квазихимического приближения модели решёточного газа в леннард-джонсовской системе на примере твёрдого и жидкого аргона находящихся в равновесии с паром изучены основные термодинамические свойства подобных систем – внутренняя и свободная энергия, теплоёмкость и энтропия.

Конденсированная фаза представлена в виде ансамбля кластеров аргона, начиная с димера, атомы которых совершают колебательное движение в узлах деформируемой ГЦК решётки содержащей вакансии.

Рассмотрено несколько способов учёта колебаний атомов конденсированной фазы в состоянии термодинамического равновесия решёточной системы от полного спектра гармонических колебаний идеального кристалла до одноузельных локальных колебаний отдельных атомов в фиксированном вакансионном окружении.

Главной проблемой подобных расчётов является установление математической связи между базовыми параметрами модели – решёточной концентрацией частиц и параметром решётки (реальной кристаллической в случае твёрдой фазы и модельной в случае жидкой фазы).

В результате обработки изотермы состояния найдены отдельные свойства фаз (их плотность) и построена кривая расслаивания, показывающая соотношение плотностей отдельных фаз двухфазной системы. При этом, все равновесные свойства существенно зависят от вида записи вклада в свободную энергию, относящегося к колебательному движению частиц.

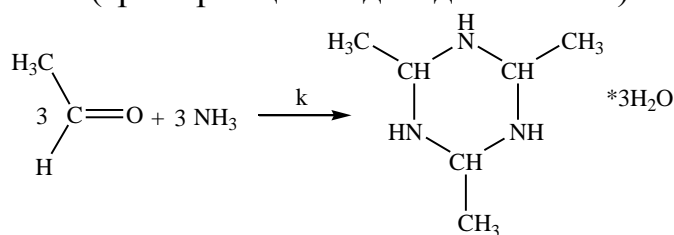
Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 14-03-00886а).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА И АММИАКА

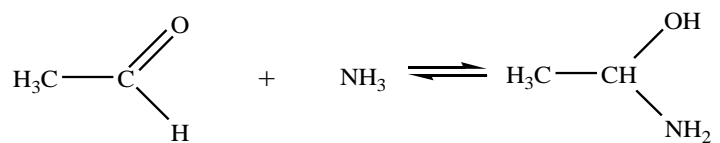
Тугульдурова В.П., Мальков В.С., Водянкина О.В.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, tuguldurova91@mail.ru

Реакции аммиака и аминов с карбонильными соединениями лежат в основе синтеза ряда ценных гетероциклических соединений, но до сих пор являются недостаточно изученными с точки зрения химической кинетики и механизмов реакций. Поэтому цель настоящей работы – изучение кинетических закономерностей реакции взаимодействия ацетальдегида с аммиаком, и синтез продукта этой реакции – тригидрата 2,4,6-триметил-1,3,5-гексагидротриазина (тримера ацетальдегида-аммиака):



С целью определения модели такой кинетической зависимости ацетальдегида и, исходя из литературных данных, предложено несколько механизмов реакции образования тримера ацетальдегида-аммиака. Все предложенные механизмы и кинетические модели на их основе проверены путем сопоставления полученных экспериментальных данных и рассчитанных теоретических кривых согласно квазистационарному приближению. Обнаружено, что кинетика процесса взаимодействия ацетальдегида с аммиаком определяется равновесием первой стадии реакции – реакции образования α -аминоэтанола:



В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты на уровне теории B3LYP/6-311++G** для оптимизации предложенных структур, а также для поиска стационарных точек на поверхности потенциальной энергии, приводящего к локализации основных и переходных состояний молекул, что позволяло провести оценку осуществимости предполагаемых механизмов.

КООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА С ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀

Устименко К.А.^{1,2}, Конарев Д.В.²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
491926011@mail.ru;

² Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка.

В данной работе был проведен синтез координационных соединений фуллерена C₆₀ с кобальтом Co(η^2 -C₆₀)(L)(C₆H₅CN)·C₆H₄Cl₂ (**1,2**) L = 1,2-бис(дифенилфосфино)этан и 1,1-бис(дифенилфосфино)ферроцен [1] и {Co(Ph₃P)(C₆H₅CN)}₂(μ_2 - η^2 , η^2 -C₆₀)₂·2C₆H₄Cl₂ (**3**) [2].

Большинство металлов (Ni, Pt, Pd) образуют координационные комплексы с фуллереном C₆₀ с квази-плоскоквдратным окружением металла и координационным числом 4, например Ni(dppf)(η^2 -C₆₀) [3]. Целью нашей работы было получение координационных комплексов с парамагнитными металлами, например нульвалентным кобальтом, который имеет электронную конфигурацию d⁹, и, соответственно, обладает спином S = 1/2. Однако при проведении синтеза с Co(L)Br₂ по той же методике, что и для других металлов, координационные комплексы не образуются. Оказалось, что для получения комплексов C₆₀ с кобальтом необходимо добавление бензонитрила, который повышает координационное число Co в комплексе до 5 (в **1** и **2**) и 6 (в **3**).

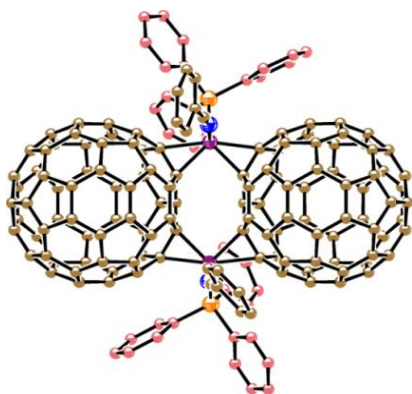


Рис. 1. Вид на структуру комплекса **3**.

В исходной смеси Co(L)Br₂, цинковой пыли и фуллерена C₆₀ в растворителе *o*-дихлорбензоле в присутствии нескольких капель бензонитрила происходит одновременное восстановление двухвалентного кобальта до нульвалентного состояния и его координация по η^2 -типу на 6-6 связь в молекуле C₆₀ и координация молекулы бензонитрила на Co. Образуются мооядерные комплексы **1** и **2** с координационным окружением кобальта в виде искаженной четырехугольной пирамиды. Из тех же

исходных соединений только с трифенилфосфином в качестве лиганда (L) образуется димерный комплекс **3** (рис. 1) с окружением в виде искаженной пятиугольной пирамиды.

Таким образом, впервые были получены координационные комплексы фуллерена C₆₀ с парамагнитным металлом – нульвалентным кобальтом. В работе обсуждается их структура, оптические и магнитные свойства.

Литература:

1. D.V. Konarev, S.I. Troyanov, K.A. Ustimenko, et al., *Inorg. Chem.* 2013, 52, 13934 – 13940.
2. D.V. Konarev, S.I. Troyanov, K. A. Ustimenko, et al., *Organomet.* 2013, 32, 4038–4041.
3. Balch, A. L.; Olmstead, M. M. *Chem. Rev.* 1998, 98, 2123–2165.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА(II) КИСЛОРОДОМ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ PdCl₂ - CuCl₂/γ-Al₂O₃. НОВЫЕ ДАННЫЕ.

Устюгов А. В., Титов Д. Н., Оноджа О. Л., Брук Л. Г.

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

Низкотемпературное окисление монооксида углерода (CO) представляет интерес как с теоретической точки зрения, так и с точки зрения практики решения экологических проблем. Среди низкотемпературных гетерогенных катализаторов, используемых для проведения этой реакции, наиболее перспективной группой являются нанесённые металлокомплексные катализаторы на основе соединений палладия и меди.

Ранее, на основе физико-химических [1] и кинетических [2] исследований, была проведена предварительная дискриминация гипотез о механизме реакции на простейшем уровне.

В данной работе получены новые данные о кинетических закономерностях процесса, а также проведена дальнейшая систематическая дискриминация гипотез о механизме реакции на различных уровнях сложности. Разработана адекватная структурная кинетическая модель низкотемпературного окисления монооксида углерода, позволяющая описать зависимость скорости образования CO₂ от парциальных давлений реагентов в широких диапазонах их варьирования. Показано, что для реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода на катализаторе PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ наиболее вероятными являются механизмы «слитного» типа, в которых диоксид углерода образуется при взаимодействии поверхностных комплексов Pd(I) и Pd(II), включающих монооксид углерода и воду, с поверхностным комплексом Cu(I), координирующим кислород.

Работа выполнена при финансовой поддержке Московского правительства и РФФИ, гранты 11-03-00118-а, 14-03-00052.

1. Титов, Д.Н. Состояние активных компонентов на поверхности катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода PdCl₂+CuCl₂/γ-Al₂O₃ / Д.Н. Титов, А.В. Устюгов, О.П. Ткаченко, Л.М. Кустов, Я.В. Зубавичус, А.А. Велигжанин, Н.В. Садовская, И.В. Ошанина, Л.Г. Брук, О.Н. Темкин // «Кинетика и катализ» - 2012. – Т. 53, № 2. – С. 272-284.
2. Устюгов, А.В. Кинетика окисления оксида углерода(II) кислородом воздуха на катализаторе PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ / А.В. Устюгов, Л.Г. Брук, Д.Н. Титов, А.С. Колина // XXX Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике: тез. докл., пансионат «Березки», Московская область, Россия, 19-22 ноября 2012. – Москва, - 2012. – С. 36.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ: РАЗЛОЖЕНИЕ АММИАКА

Харитонов В.А., Гришин М.В., Слуцкий В.Г., Шуб Б.Р.

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

Возрастающий интерес к борорганическим наночастицам (БОН) и пленкам на их основе связан с потенциально чрезвычайно широким спектром их применения. В том числе рассматривается возможность создания катализаторов на основе карборанов и БОН.

В данной работе размеры, форма и электронная структура единичных борорганических наночастиц (БОН), были определены зондовыми методами. Было установлено существование БОН различных типов с качественно разной электронной структурой, имеющих соответственно металлический либо полупроводниковый тип проводимости.

На основе данных о структуре и электронных свойствах каждого типа частиц, а также с учетом литературных данных, было показано, что до 95% БОН состоят из частично дегидрированных бор-углеродных икосаэдров, входящих в состав молекул карборана $C_2B_{10}H_{12}$, из которого синтезируются БОН. В свою очередь, оставшиеся 5% БОН состоят из обедненных углеродом продуктов разрушения бор-углеродных ядер карборановых молекул, что является причиной существенного отличия их электронных свойств.

С целью изучения химических свойств БОН первого типа, была выбрана модельная реакция взаимодействия с аммиаком. Были подготовлены многослойные покрытия на основе БОН, нанесенных на подложки из высокоупорядоченного пиролитического графита (ВУПГ), оксида алюминия и кремния. Состав газовой фазы контролировался средствами масс-спектрометрии, состояние покрытия БОН контролировалось средствами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии.

Было установлено, что при взаимодействии аммиака с поверхностью БОН происходит его распад на водород и азот. Данные туннельной спектроскопии свидетельствуют о сохранении электронного строения БОН в течение эксперимента. При этом наибольший выход азота по отношению к аммиаку в газовой фазе наблюдается при нанесении БОН на ВУПГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований – гранты № 14-03-31068, 12-03-00121, 12-03-00176, 13-03-00391, 14-03-00156.

ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАННЫХ И ПОРОШКОВЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ПО ДАННЫМ СПИНОВЫХ pH ЗОНДОВ И МЕТОК

Хатмуллина Л.Ф.¹, Степанова Д.П.¹, Ковалева Е.Г.¹, Молочников Л.С.²

¹ Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, liliya.hatmullina.91@mail.ru, darya.st.91@mail.ru, e.g.kovaleva@bk.ru

² Уральский Государственный Лесотехнический Университет, Екатеринбург, lsmolochnikov@gmail.com

Известно, что на каталитические и адсорбционные свойства твердофазных материалов, включая наноструктурированные неорганические оксиды и системы, оказывают влияние как химическая природа раствора, так и специфические условия, возникающие в фазе и на их поверхности. Данная работа посвящена исследованию электроповерхностных характеристик чистых и модифицированных органическими и неорганическими функциональными группами наноструктурированных и пористых оксидов алюминия в виде порошков и мембран с помощью pH-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) как спиновых pH зондов и меток.

Обнаружено, что локальные значения кислотности среды (pH^{loc}) в приповерхностных растворах и внутри пор исследуемых образцов отличаются от pH внешних растворов на 0.5 - 3.2 единицы. В порах образцов мезопористого α - и γ - Al_2O_3 , модифицированного ионами F^- и SO_4^{2-} , были зарегистрированы меньшие pH^{loc} по сравнению с pH внешнего раствора вследствие преобладания кислотных центров в структуре оксидных материалов. Установлено, что поверхность всех чистых оксидов алюминия в γ - фазе заряжена положительно, а α - фазе – отрицательно. Осаждение отрицательно-заряженных фосфолипидов на поверхности мембранных и порошковых Al_2O_3 в α - и γ - фазах приводит к сдвигу кривых титрования НР вправо относительно кривых для немодифицированных образцов, т.е. к более отрицательному и менее положительному поверхностному заряду, соответственно. С увеличением диаметра пор нанопористых проницаемых мембран на основе анодного оксида алюминия (ААО) в γ - фазе с 30 до 70 нм кривые титрования сдвигаются вправо, приближаясь к кривой титрования раствора НР. Наоборот, для α -фазы ААО мембран увеличение диаметра пор выше 26 нм не приводит к изменению кислотных свойств и заряженности поверхности. Из сдвига кривых титрования НР в водном растворе и ковалентно-связанного с поверхностью наноструктурированного γ - Al_2O_3 был вычислен электрический потенциал поверхности в месте локализации НР, равный + 34.8 мВ.

Проведенные исследования являются необходимой базой в достижении понимания того, как электростатические характеристики поверхности и локальная кислотность среды оказывают влияние при синтезе на структуру поверхности, а также на каталитические и адсорбционные свойства исходных и модифицированных нанопористых и наноструктурированных оксидных материалов.

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

ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОЗОНА НА ИНЕРТНЫЕ ТОНКОВОЛОКНИСТЫЕ ФИЛЬТРЫ

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

Научно-исследовательский физико-химический институт имени
Л.Я.Карпова, Москва, tsytata@gmail.com

Актуальна задача применения тонковолокнистых фильтрующих материалов в химически агрессивных газовых средах, в том числе содержащих повышенные концентрации озона. В связи с этим необходимо изучение особенностей воздействия озона на перспективные материалы. В работе рассмотрено взаимодействие озона с малоактивными фильтрующими материалами на основе полипропилена ФППП-160, полиакрилонитрила ФПАН-10-3,0, сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом ФПФ42-10-3,0 и боросиликатного стекловолокна.

При высоких концентрациях озона (% об.) исследованные материалы показали себя инертными, но при низких концентрациях (мкг/м^3) все образцы в начале опытов разлагали подаваемый на них озон. Воздействие озона на полипропилен приводит к окислению боковых СН_3 -групп с образованием карбонильных и карбоксильных соединений и незначительной локальной деструкции фильтра, центрами которой являются дефекты поверхности. В случае фторопласта изменений структуры не обнаружено, установлено, что волокна имеют очень развитую поверхность, на которой происходит окисление озоном наружных СН_2 -групп. В спектрах образцов ФПАН-10-3,0 и боросиликатного стекловолокна изменений после обработки озоном не обнаружено. Результаты работы показали, что установленные особенности взаимодействия материалов с озоном, проявляющиеся при его низких концентрациях, связаны не только с их химическим составом, но определяются также способом изготовления материала, наличием изначальных дефектов поверхности и особенностями хранения материала.

Работа поддержана РФФИ, проект 12-03-1129-а.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (МУНТ) НА СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ Co/МУНТ

Черняк С.А., Сулова Е.В., Иванов А.С., Егоров А.В., Савилов С.В.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва,
madseryi@mail.ru

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются материалом, обладающим уникальными свойствами, такими как высокая тепло- и электропроводность, высокая удельная поверхность. Всё это позволяет использовать данный материал в самых разных областях науки и техники. Осаждение на поверхность МУНТ частиц металлов и их оксидов делает возможным варьирование физико-химических свойств материала. Для эффективного закрепления таких частиц на поверхности МУНТ используется функционализация МУНТ кислородсодержащими группами.

В данной работе рассмотрено влияние степени функционализации поверхности МУНТ на стабилизацию и морфологию частиц металлического кобальта в композитах Co/МУНТ. Такие композиты могут быть использованы в создании покрытий с варьируемой тепло- и электропроводностью, а также в качестве катализаторов процессов гидрирования.

Установлено, что при повышении содержания кислорода на поверхности МУНТ после обработки их азотной кислотой нанесённые на полученный материал частицы кобальта становятся более устойчивыми к спеканию в процессе гидрирования СО. Так, при содержании кислорода на поверхности МУНТ 8,2 ат.% (определено методом РФЭС) средний размер частиц не менялся в течение 70 ч гидрирования, тогда как при содержании 5,3 ат.% он увеличивался почти в два раза за то же время. Обнаружено, что стабильность работы катализатора также повышается с увеличением содержания поверхностного кислорода в МУНТ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В ДЕОКСИГЕНАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Шамсиев Р.С.

Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), г. Москва, Shamsiev.R@gmail.com

Деоксигенация жирных кислот в углеводороды вызывает в настоящее время повышенный интерес в связи с тем, что она может служить основой для получения биотоплива из возобновляемого растительного сырья. На примере стеариновой кислоты [1] установлено, что в присутствии палладиевых катализаторов, нанесенных на γ -Al₂O₃ при температуре 350°C, в основном, протекают реакции декарбокислирования и декарбонилирования кислот до углеводородов. Проведенные ранее квантово-химические исследования [2] позволили установить, что стадией, определяющей скорость процесса в целом, является разрыв С–С связи с формированием частицы -COOH. В настоящей работе проведено квантово-химическое моделирование этой стадии в молекуле пропановой кислоты на различных биметаллических частицах типа “core-shell”. В качестве моделей были выбраны 34-х ядерные кластеры, в которых оболочкой выступает палладий (15 атомов), а ядром – атомы Ni, Pd, Pt, Cu, Ag или Au. Предварительно были определены наиболее энергетически выгодные электронные конфигурации металлических кластеров.

Расчеты, выполненные в методе функционала плотности (DFT-PBE) с использованием псевдопотенциала SBK, показали, что на частице Cu₁₉Pd₁₅ разрыв связи углерод-углерод в молекуле пропановой кислоты протекает с наименьшим активационным барьером ($\Delta^\ddagger G^\circ_{623} = 34.1$ ккал/моль). Это позволяет ожидать большую активность медно-палладиевых частиц в деоксигенации карбоновых кислот.

*Результаты были получены в рамках Государственного задания
Министерства образования и науки Российской Федерации № 2014/114.*

Литература:

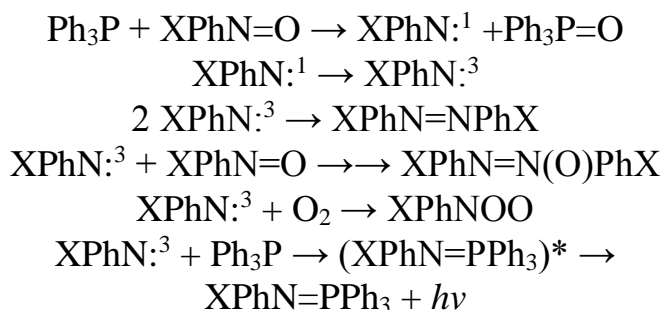
1. Беренблум А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А., Подоплелова Т.А., Флид В.Р. *Нефтехимия*, 2010, Т.50, № 4, С.317.
2. Беренблум А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я. *Нефтехимия*, 2011, Т.51, № 5, С.342.

ПРЕДПОЛАГАЕМЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЭМИТТЕРА ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В РЕАКЦИИ НИТРОЗОБЕНЗОЛА И ЕГО ПАРА-ПРОИЗВОДНЫХ С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ.

Шамукаев В.А., Терезулова А.Н., Сафиуллин Р.Л.

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа, ShamukaevVA@gmail.com

Авторами впервые обнаружена хемилюминесценция (ХЛ) в видимой области с максимумом около 570 нм (что соответствует энергетическому переходу ≈ 210 кДж/моль), сопровождающая реакцию дезоксигенирования нитрозобензолом ароматических фосфинов. ХЛ так же наблюдается и в случае *пара*-производных нитрозобензола. Проведенный анализ зависимости максимальной интенсивности ХЛ от концентраций реагирующих веществ и кислорода, содержащегося в реакционной среде, показал, что максимальная интенсивность ХЛ прямо пропорциональна квадрату концентрации фосфина, обратно пропорциональна концентрации кислорода, а при увеличении концентрации нитрозосоединения выходит на постоянный уровень. Исходя из этих наблюдений, был предложен механизм реакции, кинетическое моделирование которого адекватно описывает экспериментально полученные зависимости максимальной интенсивности ХЛ от концентрации реагентов и кислорода.



Согласно данному механизму, за образование эмиттера ХЛ ответствен фосфинимин, образующийся в результате взаимодействия ароматического фосфина с фенилнитреном. 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 нашей работе двумя независимыми методами – кинетической спектрофотометрии и ХЛ изучены кинетические закономерности реакции дезоксигенирования нитрозобензолов фосфинами.

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

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4- ДИОКСАНА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Шарипова Г.М.¹, Ахатова Г.Р.¹, Герчиков А.Я.¹, Сахибгареева М.В.²

¹ ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», Уфа, Россия

² ООО "УфаНИПИнефть", Уфа, Россия

gulnaz-sharipova@list.ru

С целью детального анализа кинетики и восстановления механизма сложных химических реакций, в настоящей работе применен программный комплекс для решения обратной задачи химической кинетики методами условной глобальной оптимизации. В качестве конкретного примера исследован ранее экспериментально изученный механизм ингибированного окисления 1,4- диоксана производными урацила.

В результате решения прямой и обратной задач химической кинетики были восстановлены значения констант скорости всех элементарных стадий. Найденные значения констант скорости удовлетворительно описывают экспериментальные данные в рамках предлагаемого механизма реакции; в частности, в результате решения прямой кинетической задачи теоретические кинетические кривые поглощения кислорода удовлетворительно совпадают с экспериментом (рис.1)

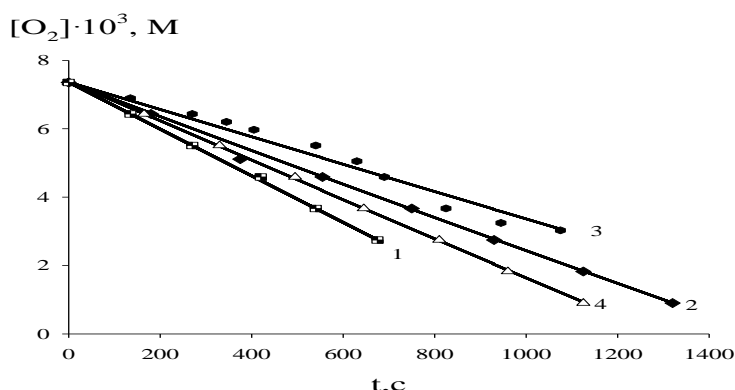


Рис.1 Типичные кинетические кривые расходования кислорода при окислении 1,4-диоксана в присутствии 5-амино-6-метилурацила (точки - экспериментальные значения, линия - расчетные значения) $[InH], M=0,0$ (1), $0,75 \cdot 10^{-4}$ (2), $1,75 \cdot 10^{-4}$ (3), $5 \cdot 10^{-4}$ (4); 348 К.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

МРТ-ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

С.П. Бабайлов¹, Е.Н. Заполоцкий¹, А.Е. Акулов², М.П. Мошкин², И.В. Коптюг³

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

²Институт цитологии и генетики СО РАН,

³Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск

babajlov@niic.nsc.ru

Магниторезонансная томография (МРТ) широко используется в клинической практике для визуализации структуры и функции органов. В ряде случаев совершенно необходимо повышение контрастности изображений, получаемых МРТ, с целью увеличения чувствительности и эффективности МРТ-диагностики. Ранее для этого были разработаны контрастные реагенты, включающие в свой состав парамагнитные катионы гадолиния (Gd^{3+}). Однако, комплексы других лантанидов (Ln, отличных от Gd) преимущественно остаются неиспользуемыми в качестве зондов для спектроскопии ЯМР и МРТ. В настоящем исследовании экспериментально показана на модельных комплексах Ln возможность решения взаимосвязанных задач по определению молекулярного строения, динамики и парамагнитных свойств в водных растворах, а также в геле-образных средах [1]. Установлено, что благодаря существенной температурной зависимости лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) эти соединения могут быть использованы в качестве ЯМР- и МРТ-термосенсорных контрастных реагентов для контроля локальной температуры в жидкой фазе. Предложенный подход экспериментально апробирован *in vitro* и *in vivo* с применением как ЯМР спектрометров, МРТ микро-томографа, так и сверх-высокопольного томографа (500 МГц) для мелких животных.

Дальнейшие исследования в перспективе могут дать новую МРТ-методику, основанную на лантанидных термо-контрастирующих реагентах, по диагностике ряда заболеваний, включая воспаления и онкологию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00386-а).

Литература:

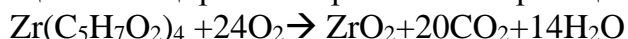
1. Babailov, S.P. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2008**, *1*, 1.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА 0.3%Ni/ZrO₂-Al₂O₃ В ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИИ ХЛОРБЕНЗОЛА

Васильев К.А., Локтева Е.С.

Лаборатория катализа и газовой электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, l_1pro_vk@list.ru

Гидродехлорирование (ГДХ) является одним из наиболее перспективных методов переработки хлорорганических соединений, поскольку оно позволяет избежать образования более вредных веществ. Al₂O₃ неустойчив в реакционной среде и, в отличие от ZrO₂, способен образовывать трудно восстанавливаемые шпинели при взаимодействии с Ni; поэтому в работе предпринята попытка нанесения ZrO₂ на оксид алюминия с целью использования выгод от применения обоих носителей. В настоящей работе мезопористый ZrO₂-Al₂O₃ получали при взаимодействии оксида алюминия и ацетилацетоната циркония с последующим прокаливанием при 600°C в течение 2 ч или при 1000°C в течение 3 ч. Разложение ацетилацетоната циркония протекало по реакции:



Исследование образцов ZrO₂-Al₂O₃(600) и ZrO₂-Al₂O₃ (1000) методом РФА показало, что прокалывание при 600°C приводит к образованию преимущественно моноклинного ZrO₂, а при 1000°C образуется смесь тетрагональной и кубической фаз ZrO₂, что обеспечивает более развитую поверхность. Образец ZrO₂-Al₂O₃ (1000) был охарактеризован методом низкотемпературной адсорбции азота (методами ВЕТ и ВЖН). Его S_{уд.} составила 101 м²/г, диаметр пор 10 нм.

Катализатор 0.3%Ni/ZrO₂-Al₂O₃ был приготовлен на основе образца ZrO₂-Al₂O₃ (1000) методом пропитки по влагоемкости. Исследование 3%Ni/ZrO₂-Al₂O₃ методом СЭМ в сочетании с энергодисперсионным анализом показало, что Ni равномерно распределен на мезопористом носителе. По данным РФЭС, обработка предшественника 0.3%Ni/ZrO₂-Al₂O₃ водородом при 350°C не приводит к восстановлению NiO до металлического состояния: после обработки Ni присутствовал в катализаторе в форме гидроксида, по-видимому, в результате взаимодействия с поверхностными ОН-группами. Следовательно, нанесение ZrO₂ не предотвращает окисления Ni при взаимодействии с носителем. Тем не менее, катализатор оказался активным в реакции ГДХ хлорбензола с образованием бензола в газовой фазе в проточной системе с непрерывной подачей субстрата при соотношении хлорбензол:H₂ = 1:50. Реакцию проводили в интервале температур от 100°C до 350°C. Конверсия хлорбензола в интервале температур 100°C - 300°C возрастала с увеличением температуры до 55%. При температуре 350°C конверсия хлорбензола в бензол составила 85%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант РФФИ 13-03-00613) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (НШ-3171.2014.3).

МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

Газеева Д.Р., Галимов Д.И., Булгаков Р.Г.

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, gazeevadilara@mail.ru

Главной проблемой при изучении ингибирующего действия фуллеренов на процессы окисления является установление элементарной реакции, ответственной за этот эффект. Литературные данные, касающиеся этой проблемы, весьма противоречивы. В первую очередь, это связано с тем, что состав продуктов взаимодействия фуллеренов с радикальными интермедиатами окисления ранее не исследовался. В этой связи, главной целью данной работы явилось установление механизма ингибирования фуллереном C₆₀ процесса окисления органических соединений путем идентификации спектральными методами анализа продуктов взаимодействия фуллерена с ключевыми интермедиатами (R[•], RO[•], RO₂[•]) окисления модельного субстрата - кумола.

Обычно факт вовлечения фуллерена в процесс ингибированного окисления углеводородов доказывается по уменьшению количества поглощенного кислорода в присутствии фуллерена. Нами найдено более наглядное подтверждение участия фуллерена в этом процессе. Методом ВЭЖХ установлено, что при иницированном АИБН окислении кумола в присутствии C₆₀ наблюдается существенное уменьшение концентрации C₆₀. Так, при [C₆₀]₀ = 2·10⁻⁴ моль·л⁻¹ концентрация C₆₀ уменьшается на 50% через 26 мин, а через 2 часа фуллерен C₆₀ практически полностью расходуется. В случае же [C₆₀]₀ = 4·10⁻⁴ моль·л⁻¹ расход фуллерена за 1 час составляет всего лишь 30%, а за 2 часа – 40%. Кроме того, в спектрах ВЭЖХ наблюдается появление новых пиков продуктов реакции. После хроматографического разделения реакционной смеси нами выделено три основных продукта окисления фуллерена: моно- и диэпоксид C₆₀(O)₁₋₂, а также 4-бис(2-фенилпропан-2-ил)перокси[60]фуллерен C₆₀(OOC(CH₃)₂Ph)₂, который с помощью масс-спектрометрии в условиях ESI-ионизации охарактеризован как молекулярный ион [(Ph(CH₃)₂COO)₂C₆₀H⁺ + CH₃CN + H₂O] с m/z 1082. Строение биспероксида фуллерена C₆₀ подтверждают также данные ЯМР ¹³C, ¹H и ИК-спектроскопии.

Таким образом, путем хроматографического разделения и анализа продуктов взаимодействия фуллерена C₆₀ с радикальными интермедиатами окисления кумола, установлено, что ингибирование фуллереном C₆₀ процессов жидкофазного окисления органических соединений осуществляется за счет присоединения к каркасу C₆₀ пероксильных радикалов RO₂[•].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ «14-03-97050-р_поволжье_а».

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА АДсорбЦИИ ВОДОРОДА НА ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

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

ИХФ РАН, Москва

В настоящей работе методами компьютерного моделирования в приближении DFT исследовалась система Au_XH_Y (X=12-13, Y=1-12).

Было установлено:

1. Энергия связи E атома водорода составляет -2.18, -2.31, -2.20 эВ для вершины, ребра и грани нанокластера, соответственно.
2. При последовательной адсорбции на вершинах кластера взаимодействие с водородом приводит к заметному локальному искажению исходной атомной структуры наночастицы (высокая подвижность атомов золота в кластерах при адсорбции отмечалась, например, и в работе [1]).

Число атомов водорода, N	1	2	4	6	8	10	12
Энергия связи, E _{св} (эВ)	-2,18	-2,04	-1,90	-1,89	-1,90	-1,92	-1,96

3. Системы с водородом внутри кластера, как правило, нестабильны. Обнаруженные устойчивые конфигурации, например, H в центре Au₁₂, имеют большее значение полной энергии, чем системы аналогичного состава с адсорбированным водородом, т.е. метастабильны.
4. Адсорбция водорода приводит к существенному изменению локальной плотности состояний в окрестности уровня Ферми системы (см. Рис.1).

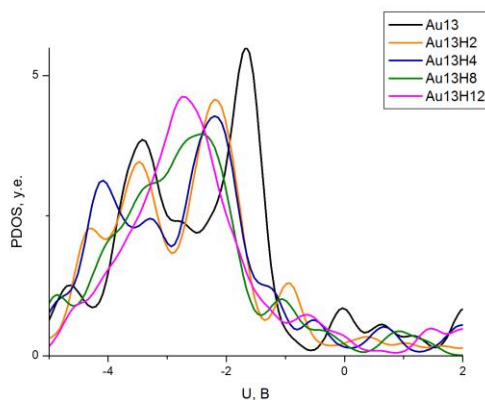


Рис. 1 Зависимости локальной электронной плотности от напряжения для атома золота при разном числе адсорбированных атомов водорода.

В совокупности с пространственной локализацией соответствующих волновых функций это позволяет объяснить наблюдающиеся в СТМ-СТС эксперименте [2] особенности вольтамперных зависимостей туннельного тока в наноконтакте, содержащем наночастицу золота, выдержанную в атмосфере водорода. Необходимо отметить, что подобный механизм увеличения сопротивления наноконтакта СТМ, содержащего кластер золота (за счет рассеяния на локализованных состояниях) был предложен ранее в работе [3].

Расчеты проведены с использованием ресурсов МСЦ РАН.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (12-03-00176, 13-03-00391, 14-03-00156, 14-03-90012).

Литература:

1. L. Barrio et al //THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **125**, 164715 (2006).
2. «Адсорбционные свойства наночастиц» М. В. Гришин, А. К. Гатин, Н. В. Дохликова, А. А. Кирсанкин, В. А. Харитонов, Б. Р. Шуб, Известия Академии наук. Серия химическая, 2013, № 7
3. В.Д.Борман и др.// Письма в ЖЭТФ, т.86, вып.6, стр.450

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С НАНОКЛАСТЕРАМИ ЗОЛОТА

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

ИХФ РАН, Москва.

В результате исследования системы Au_xH_y методами компьютерного моделирования в приближении DFT было обнаружено заметное локальное искажение исходной атомной структуры наночастицы при последовательной адсорбции водорода на вершинах кластера. Такое существенное изменение локальной плотности состояний в окрестности уровня Ферми системы может объяснить увеличения сопротивления наноконтакта СТМ, содержащего кластер золота.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДИМЕРИЗАЦИИ НБД В ПРИСУТСТВИИ Ni(НБД)(C₅H₅)

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

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

Проведенные исследования [1], касающиеся роли парамагнитных комплексов никеля(I) в процессе димеризации норборнадиена (НБД), продемонстрировали, что путь реакции, где роль каталитической частицы играет гидридный комплекс Ni(НБД)(H), едва ли вносит существенный вклад в общий механизм димеризации в силу как кинетических, так и термодинамических характеристик ключевых элементарных стадий с его участием.

В качестве альтернативной каталитической системы с участием парамагнитных комплексов Ni(I) в настоящей работе рассмотрен процесс димеризации НБД, протекающий на бис(циклопентиенил)никеле (никелоцене, Ni(η^5 -C₅H₅)₂). Как показали наши расчеты, реакция диспропорционирования между Ni^{II}(η^5 -C₅H₅)₂ и Ni⁰(НБД)₂ с образованием 2 молекул Ni^I(НБД)(η^5 -C₅H₅) термодинамически весьма выгодна. Квантово-химическое моделирование димеризации НБД проведено с использованием метода DFT, обменно-корреляционного функционала PBE и базисов гауссового типа TZ2P.

Механизмы образования пентациклических димеров *экзо-транс-экзо* и *экзо-транс-эндо* близки. На стадиях присоединения второй молекулы НБД к Ni(НБД)(η^5 -C₅H₅) и формирования первой C–C связи с образованием металлоциклического интермедиата определяется стереостроение продукта. Структурной особенностью циклопентадиенильного лиганда в этом механизме является его способность изменять тип координации с η^5 на η^2 . На финальной стадии каталитического цикла образуется вторая C–C связь в металлоциклическом интермедиате и элиминируется продукт. Лимитирующей стадией маршрута образования *экзо-транс-эндо* димера является распад металлоциклического интермедиата, а в случае маршрута образования *экзо-транс-экзо* димера – формирование первой C–C связи.

*Результаты были получены в рамках Государственного задания
Министерства образования и науки Российской Федерации № 2014/114.*

Литература:

1. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. // Журн. орг. хим. 2013. Т.49, № 3. С. 358.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ РАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ

Елисеева С.М., Галимов Д.И., Булгаков Р.Г.

Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа. E-mail: *EliseevaSM@yandex.ru*

Соединения двухвалентных лантанидов обладают рядом уникальных свойств, благодаря чему находят широкое практическое применение. Особенно большое значение на практике получили соединения двухвалентного европия, которые используются при изготовлении люминесцентных ламп и красок, оптических отбеливателей бумаги и т.д. Получение соединений Eu^{2+} является длительным и энергозатратным процессом (6-24 ч при температуре 600-800 °С). В связи с этим разработка новых экономически выгодных способов получения Eu^{2+} с изучением их люминесцентных свойств является актуальной задачей.

В данной работе для синтеза растворимого комплекса двухвалентного европия $\text{EuCl}_2 \cdot (\text{TГФ})_2$ нами был применен свой оригинальный подход, который заключался в применении доступных и дешевых исходных соединений - кристаллогидрата $\text{EuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.01 ммоль) и Bu^i_2AlH (0.4 ммоль), используемого в качестве восстанавливающего агента. Реакцию проводили в среде ТГФ (1 мл) в атмосфере аргона при 298 К. Полное восстановление Eu^{3+} до Eu^{2+} в реакции достигается за ~10 минут. Состав выделенного комплекса $\text{EuCl}_2 \cdot (\text{TГФ})_2$ был установлен с применением метода элементного анализа (С, Н, О), метода Фольгарда (Cl^-) и комплексометрического титрования (Eu^{2+}). С помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии был установлен факт координации молекул ТГФ к иону $\text{Eu}(\text{II})$. Восстановление Eu^{3+} до Eu^{2+} также подтверждается существенным отличием спектров ФЛ полученного гомогенного раствора ($\lambda_{\text{em}} = 465 \text{ нм}$) от спектров ФЛ исходных кристаллогидратов ($\lambda_{\text{em}} = 586, 594, 613 \text{ нм}$).

Таким образом, в модельной реакции $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Bu^i_2AlH в среде ТГФ в течение 10 минут при комнатной температуре и атмосферном давлении получен новый ярко люминесцирующий двухвалентный комплекс европия $\text{EuCl}_2 \cdot (\text{TГФ})_2$. Отметим, что данный метод позволяет получать растворимые комплексные соединения двухвалентного европия, используя в качестве исходных соединений как неорганические соли $\text{EuL}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$), так и хелатные соединения европия ($\text{L} = \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{асас}, \text{dpm}, \text{fod}$ и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-00537-А).

ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА В РЕАКТОРЕ С ПЕРЕМЕШИВАЮЩИМ УСТРОЙСТВОМ

*Зиганшина А.С.¹, Шакиров Р.А.¹, Набиев Р.Р.¹,
Терещенко К.А.¹, Улитин Н.В.¹, Захаров В.П.²*

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, aygul.ziganshina.89@mail.ru

² Башкирский государственный университет, г. Уфа

Каталитические системы на основе соединений титана широко используются при синтезе полибутадиена (ПБ) в реакторах объемного смешения. Существующие на данный момент кинетические модели рассматриваемого процесса не позволяют учесть ряд факторов, связанных с неравномерностью полей концентраций и температур, которые неизбежно возникают в реальном реакторе. Поэтому целью работы стало создание макрокинетической (то есть рассматривающей взаимовлияющие процессы химического превращения и теплообмена с учетом гидродинамики) модели процесса синтеза ПБ (катализатор – $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$, растворитель – толуол, температура – 298 К) в реакторе объемного смешения.

Макрокинетическая модель была образована системой кинетических уравнений, системой уравнений Навье-Стокса и уравнениями К-ε модели турбулентности, а затем реализована в CFD-пакете² ANSYS FLUENT. Первым шагом реализации стало САД-построение геометрии реактора, пространство внутри которого было разбито на элементарные контрольные объемы. На втором шаге в каждом элементарном объеме совместно решались кинетические уравнения, система уравнений Навье-Стокса и уравнения К-ε модели турбулентности. Расхождение между экспериментальными и рассчитанными по макрокинетической модели значениями молекулярных масс ПБ составило 8%.

Таким образом, была разработана адекватная экспериментальным данным макрокинетическая модель полимеризации бутадиена в реакторе объемного смешения. Разработанная макрокинетическая модель в дальнейшем будет модифицирована с учетом влияния физического (турбулентного, ультразвукового) воздействия на каталитический комплекс и на реакционную массу в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-4973.2014.8 и гранта РФФИ № 14-03-97027.

² CFD-программный пакет – это программный пакет вычислительной гидродинамики (CFD, или Computational Fluid Dynamics – с англ. вычислительная гидродинамика).

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАПРЕТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛКИЛОКСИБЕНЗОЛОВ С АФК: $^{1,3}\text{O}_2$, OH^\bullet , HO_2^\bullet и H_2O_2

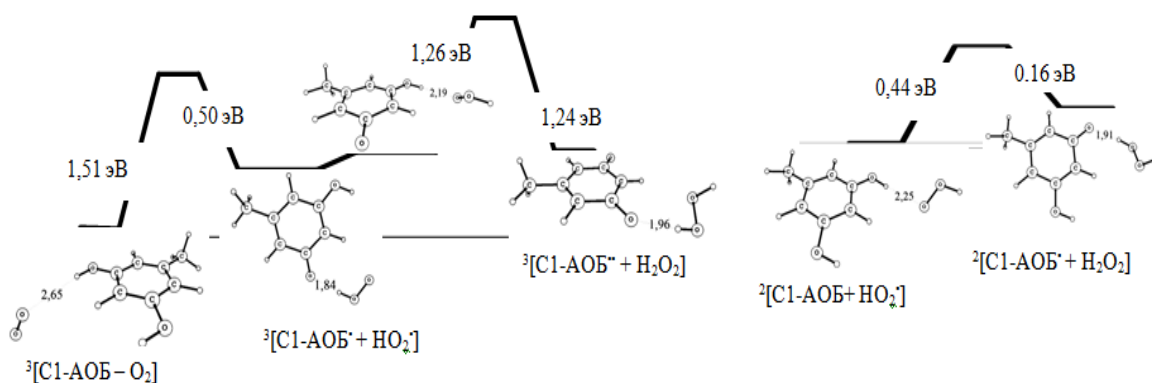
Казаева А.Н.

Оренбургский государственный университет, Оренбург, kazaevaan@mail.ru

Одним из приоритетных направлений современной биологии и медицины является поиск и исследование новых соединений, способных выступать в роли антиоксидантов. В качестве подобных веществ, способных к взаимодействию с разнообразными активными формами кислорода (АФК) можно рассматривать небольшие молекулы микробного и растительного происхождения – алкилоксибензолы – синтезируемые некоторыми растениями, грибами или микроорганизмами в ответ на изменяющиеся условия окружающей среды, такие как инфекция, повреждения тканей, или действие неблагоприятных физических или химических веществ. Имеются данные, что алкилоксибензолы могут вызывать расщепление ДНК с образованием АФК, при этом активность АОБ в этих процессах возрастает в присутствии кислорода. Вопрос о возможности АОБ оказывать ингибирующее действие на генерацию активных форм кислорода (АФК) является в настоящее время дискуссионным.

Методами ROHF, DFT/B3LYP, MCSCF и MRCI определены геометрические параметры, электронные и спиновые характеристики основного и возбужденных состояний комплексов C1-АОБ, C6-АОБ и их феноксильных радикалов с кислородом, OH^\bullet , HO_2^\bullet и H_2O_2 .

Сравнение активационных барьеров, полученных при расчете энергетических профилей прямых и обратных реакций взаимодействия алкилоксибензолов с АФК, выявило наличие анти- и прооксидантных свойств у АОБ и его устойчивого феноксильного радикала по отношению к различным АФК.



БИОМОРФНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕДИ, ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ В ОКИСЛЕНИИ СО

Каплин И. Ю., Белосевич А.В., Голубина Е.В., Локтева Е.С.

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

Катализаторы на основе оксида церия, обладающего высокой емкостью по кислороду, в сочетании с оксидами других металлов, проявляют значительную каталитическую активность в окислении СО и устойчивы к спеканию.

В настоящей работе исследовали возможность получения смешанных оксидных систем на основе церия и циркония с добавлением и без добавления оксида меди биотемплатным методом. В качестве темплата применяли сосновые опилки. Каталитические свойства полученных образцов исследовали в реакции окисления СО импульсным микрокаталитическим методом в интервале температур 150–400°C и сравнивали с показателями образца, полученного классическим темплатным способом с использованием в качестве темплата цетилтриметиламмонийбромида (СТАВ).

По данным СЭМ и низкотемпературной адсорбции азота, оксидные системы сохраняют структуру, характерную для биотемплата. При сравнении каталитической активности двух образцов, приготовленных пиролизом сосновых опилок ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ и $\text{CuO}-\text{Ce}_{0,44}\text{Zr}_{0,56}\text{O}_2$) было установлено, что добавление меди приводит к повышению степени превращения СО при низких температурах. Так, при 150°C конверсия в присутствии $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ составила 0%, в то время как на $\text{CuO}-\text{Ce}_{0,44}\text{Zr}_{0,56}\text{O}_2$ конверсия составила 51%. Медьсодержащие образцы, приготовленные классическим темплатным (№1) и биотемплатным (№2) методами, оказались сходными: в температурном интервале 200 – 400°C значения конверсии СО в присутствии образца №1 ($\text{CuO}-\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_2$) и образца №2 ($\text{CuO}-\text{Ce}_{0,44}\text{Zr}_{0,56}\text{O}_2$) близки. Так, при 250°C и 300°C конверсия составила соответственно 62,31% и 66,32% на первом образце, 63,61% и 65,45% на втором образце.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант РФФИ 13-03-00613) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (НШ-3171.2014.3).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРИНЦИП ПРЕДВИДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Киселев А.Е., Смирнова А.Н., Ильин А.А., Кудин Л.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, fulleren@inbox.ru

На сегодняшний день не существует универсальной теории катализа, с помощью которой можно с достаточной точностью определить каталитические свойства твердого тела в конкретной реакции. Тем не менее, огромное количество работ посвящено решению проблемы априорного подбора катализаторов, однако предлагаемые корреляции каталитических свойств и параметров твердого тела (работа выхода электрона, природа поверхностных центров и их концентрация, и т.д.) дают приблизительные закономерности в относительно узких диапазонах изменяющихся свойств твердого тела. В соответствии с этим целью данной работы является определение корреляционных соотношений каталитических свойств и энергетических параметров твердого тела на примере расчета термодинамических характеристик испарения компонентов катализатора $K_2O \cdot nFe_2O_3$ ($n = 1, 3, 6, 9$ мол. долей).

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучены процессы испарения промотора K_2O с прекурсора $K_2O \cdot nFe_2O_3$ и активированного катализатора $K_2O \cdot mFe_3O_4$ ($m = 2/3n$), а энтальпии процессов испарения рассчитаны по II-му закону термодинамики. Для соответствующих образцов катализаторов определены константы скорости реакции конверсии CO водяным паром в интервале температур 280–400°C.

Энтальпия испарения промотора с прекурсора характеризует энтальпию разложения ферритного комплекса, поэтому не может быть сопоставлена с каталитическими свойствами, поскольку не является непосредственно каталитически активной фазой. Напротив, энтальпия испарения промотора с активированного контакта непосредственно определяется энергией взаимодействия оксида калия и магнетита, поэтому на основании анализа экспериментальных данных можно сформулировать термодинамический принцип предвидения каталитического действия твердого тела: повышение энергии электростатического взаимодействия щелочного промотора с активным компонентом ведет к снижению эффективности промотирования и, соответственно, понижению активности твердого тела. Несмотря на достаточно высокую степень корреляции принцип требует тщательной и детальной проработки на более широком количестве соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-31545

СПОСОБЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ Pd/C КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПИРОЛИЗОМ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК В ПРИСУТСТВИИ СОЛИ ПАЛЛАДИЯ

Клоков С.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Антонова М.В., Маслаков К.И.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, LES@kge.msu.ru

В работе предложен малостадийный способ синтеза палладийсодержащих катализаторов на углеродном носителе, который заключается в пропитке древесных опилок раствором соли палладия с последующим пиролизом в инертной атмосфере. Методами ПЭМ, СЭМ, РФЭС и низкотемпературной адсорбции азота подтверждено сохранение пористой структуры опилок в полученном углеродном материале и показано равномерное распределение Pd в таких катализаторах. Pd присутствует преимущественно в восстановленном состоянии в виде однородных нанометровых частиц и проявляет высокую активность в реакции парофазного гидрохлорирования хлорбензола. Однако удельная поверхность полученных катализаторов составляла всего 7 м²/г.

С целью развития удельной поверхности катализаторов использованы два подхода: продолжительное (3 суток) замачивание опилок в растворе нитрата палладия до проведения пиролиза и замачивание с обработкой ультразвуком. Пиролиз проводили при 435°C в атмосфере азота.

Предварительное замачивание опилок позволяет существенно увеличить удельную поверхность катализатора: с 7 до 135 м²/г. Дополнительная обработка ультразвуком позволяет увеличить удельную поверхность катализаторов ещё на 10% (со 135 до 148 м²/г). Методами СЭМ и ПЭМ подтверждено равномерное распределение Pd, а также присутствие и равномерное распределение содержащихся в древесине щелочных и щелочно-земельных металлов (K, Ca, Mg) в полученных катализаторах.

Полученные катализаторы обеспечивают эффективное гидрохлорирование хлорбензола и 1,3,5-трихлорбензола.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №14-33-00018).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА ТРАНСФОРМАЦИЮ ЦИКЛОПРОПАНОВОГО КОЛЬЦА

Коблова Л.Б., Тигиева Л.В., Газзаева Р.А.

Северо-Осетинский государственный университет имени К.Л. Хетагурова,
Владикавказ, Россия, lara_koblova@mail.ru

В ряду функционально замещенных изоксазолов, бензоксазинов и фуроксанов выявлено большое число биоактивных веществ, что стимулирует постоянно растущий интерес к исследованиям в области синтеза и биотестирования этих соединений. На основе доступных арилциклопропанов нами синтезирован широкий ряд функциональных изоксазолов и изоксазолинов.

В продолжение наших исследований в области химии арилциклопропанов представляло интерес изучить поведение циклопропанов в условиях реакции нитрозирования при использовании различных катализаторов. Оказалось, что природа катализатора существенно влияет на ход реакции. Например, при использовании триэтилбензиламмоний хлорида замещенные арилциклопропаны практически количественно трансформировались в производные изоксазола, и фуроксана в случае *гем*-метоксициклопропанов. Использование кислот Льюиса, например хлоридов цинка и титана существенно усложняет ход реакции. Наряду с упомянутыми гетероциклами, были выделены замещенные пиримидины. Работы в этом направлении продолжаются.

Контроль за ходом реакции осуществляли методами ТСХ-, УФ-спектроскопии и фотоколориметрически.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке научных исследований в Республике Северная Осетия-Алания (проект 15рк-3-2014).

Литература:

- 1 Газзаева Р.А., Шабаров Ю.С., Сагинова Л.Г. Замещенные фенилциклопропаны в синтезе 2-изоксазолинов. // ХГС, **1984**, № 3, с. 309-313.
2. Газзаева Р.А., Хасанов М. И., Мочалов С.С., Зефирова Н.С. 4Н-3,1-Бензоксазины из орто-аминоацилбензолов. // ХГС, **2007**, №6, с. 941-954.

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛФЕНИЛКАРБИНОЛА ОЗОНовОЗДУШНОЙ СМЕСЬЮ

Колбасюк А.О., Бушуев А.С., Галстян Г.А.

Институт химических технологий Восточнoукраинского национального университета имени В. Даля (г. Рубежное) E-mail: bas131982@mail.ru

Ацетофенон (АФ), который образуется при окислении метилфенилкарбинола (МФК), является ценным реагентом в синтезе синтетических смол, отдушек и слезоточивых средств. Благодаря этому создание новых технологических методов его получения с использованием экологически чистого окислителя – озона, является весьма перспективным.

Проведенные нами исследования жидкофазного окисления МФК озono-воздушной смесью показали, что при температуре до 15 °С озон окисляет субстрат преимущественно по боковой цепи с выходом АФ 95 %. Озонолиз ароматического кольца в данном случае не превышает 5 %. Повышение температуры приводит к снижению селективности окисления МФК до АФ в результате его дальнейшего окисления до бензойной кислоты (БК). Бензальдегид (БА), который образуется в качестве промежуточного продукта окисления АФ до БК, был идентифицирован в качестве «следов».

В результате проведенных исследований определены эффективные константы скорости для исходного МФК с озоном и продуктами его дальнейшего окисления по боковой цепи (табл. 1).

Таблица 1. Эффективные константы скорости реакции озона с МФК и продуктами его окисления при 10°С

Вещество	$[ArCH_3]_0 \cdot 10^2$	$[O_3]_0 \cdot 10^4$	$k_{эф}$,
	л/моль		л/(моль·с)
МФК	1,5 – 10	11,2 – 6	0,75
АФ	5 – 20	1,5 – 7	0,065
БА	3,5 – 10	1 – 5,5	0,925

Установлено, что при температуре до 15 °С озон в реакции с МФК расходуется по нецепному механизму, тогда как при более высоких температурах наряду с нецепным становится заметным цепной механизм его расходования.

Таким образом, в результате проведенных исследований была изучена макрокинетика процесса и предложена химическая схема превращений, которая согласуется с полученными экспериментальными данными.

О ФОТОНИКЕ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗИДОВ

Комарова К.Г.^{1,4}, *Сакипов С.Н.*¹, *Плотников В.Г.*^{1,3},
Смирнов В.А.^{2,3}, *Алфимов М.В.*^{1,3}

¹Центр фотохимии РАН, Москва, kgvladi@gmail.com

²Институт проблем химической физики РАН, Московская область,
Черноголовка

³Томский государственный университет, Томск

⁴Московский инженерно-физический институт НИЯУ МИФИ, Москва

Ароматические азиды широко используются в различных областях: записи информации, фотолиитографии, модифицировании полимеров. Это обусловлено легкостью фотоотщепления молекулы азота с образованием нитренов, которые вступают в последующие реакции. Значительно менее исследованы люминесцентные и фотохимические свойства ароматических азидов в зависимости от их строения и размеров π -системы.

В настоящей работе [1] с использованием квантово-химических методов проведен расчет энергии электронно-возбужденных состояний ряда ароматических азидов (рис. 1). Показано, что с ростом числа π -электронов системы происходит изменение относительного положения синглетных и триплетных состояний A' и A'' типа. Как и для других классов гетероароматических молекул возможно существование пяти типов относительного положения этих состояний. На этой основе дано объяснение зависимости люминесцентных и фотохимических свойств молекул ароматических азидов от их химического строения.

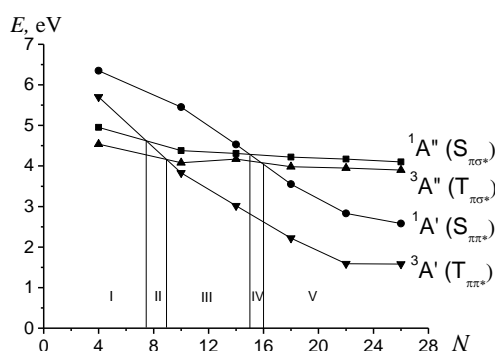


Рис. 1. Зависимость энергии нижних синглетных и триплетных состояний различной симметрии молекул ароматических азидов от числа π -электронов N . Вертикальные линии разделяют диапазоны различных типов относительного положения возбужденных состояний.

Литература:

1. К. Г. Комарова, С. Н. Сакипов, В. Г. Плотников, В. А. Смирнов, М. В. Алфимов// Химия высоких энергий. 2014. Т. 48, № 6.

ОБЪЕДИНЕННЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ СИЛАН/ВОДОРОД/Jet-A В ВОЗДУХЕ

Кривопалова Е.В.

ФГУП ЦАГИ им. Н.Е.Жуковского, г.Жуковский, shashlova08@mail.ru

Для создания эффективно работающего гиперзвукового реактивного двигателя со сверхзвуковой скоростью потока в камере сгорания необходимо разработать способы, позволяющие увеличить скорость горения топлива в камере сгорания. Также на начальном этапе разгона гиперзвукового летательного аппарата требуется обеспечить стабильную работу двигателя при более низких скоростях и температурах потока. Углеводородные топлива воспламеняются более медленно, чем водород в одинаковых условиях. Это приводит к проектированию более длинных камер сгорания тем самым увеличения веса транспортного средства. Один из способов уменьшения времени реакции - использование химически активной добавки силана (SiH_4), который также является эффективным горючим.

В работе представлены результаты расчетного исследования с помощью программы CHEMKIN процесса воспламенения топливовоздушной смеси, содержащей три вида топлив (силан/водород/керосин марки Jet-A).

Три отдельных опубликованных кинетических механизма для горения водорода, силана и Jet-A в воздухе были редуцированы до 20, 24, 16 элементарных химических реакций соответственно. Комбинированная модель горения представляет собой отдельные реакции, взятые из исходных механизмов, которые хорошо воспроизводят экспериментальные данные по конечным температурам (T_k) и временам задержки воспламенения (τ). Начальными условиями была выбрана - температура 1000K и давление 1атм, что соответствует режиму сверхзвукового горения. Также рассматривались четыре случая при стехиометрическом соотношении топлива к окислителю (ϕ) – 2.0, 1.4, 0.9, 0.5.

Для реакции горения силана в воздухе были получены следующие значения при $\phi=2.0$ ($T_k=2530\text{K}$, $\tau=1.5\text{E}-5\text{c}$), при $\phi=1.4$ ($T_k=2670\text{K}$, $\tau=1.0\text{E}-5\text{c}$), при $\phi=0.9$ ($T_k=2430\text{K}$, $\tau=1.5\text{E}-5\text{c}$), при $\phi=0.5$ ($T_k=2030\text{K}$, $\tau=4.0\text{E}-5\text{c}$). Параметры реакции горения водорода в воздухе при $\phi=0.9$ ($T_k=2600\text{K}$, $\tau=1.8\text{E}-4\text{c}$).

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ

Маерле А.А., Московская И.Ф., Романовский Б.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра физической химии, Москва
aaangelina@yandex.ru

Один из основных факторов, определяющих эффективность молекулярно-ситовых катализаторов, - дисперсность активного компонента. В связи с этим нами были протестированы Fe-содержащие материалы различной дисперсности, полученные на основе соединений железа как прекурсоров и микро- и мезопористых молекулярных сит как носителей, в модельных реакциях окисления СО и метанола.

Во всех экспериментах активность катализатора в режиме подъёма и снижения температуры не изменялась, т.е. на "кривых зажигания" гистерезис не наблюдался. Этот результат свидетельствует о стабильности работы катализатора и об отсутствии агрегации оксидных частиц в процессе катализа. В таблице представлены данные по окислению СО.

Таблица Окисление СО на нанесенных Fe-содержащих образцах

Образец	Прекурсор	% Fe	T ₁₀	T ₅₀	УКА
Fe ₂ O ₃ /NaY	Fe ₃ (CO) ₁₂	0,12	260	320	43
Fe ₂ O ₃ /MCM-41	Fe(acac) ₃ +Fe(OH) ₃	9,0	325	375	2,5
Fe ₂ O ₃ /NaY	Fe ₃ (CO) ₁₂ +Fe(OH) ₃	9,1	360	430	0,5
Fe ₂ O ₃ /NaY	Fe ₃ (CO) ₁₂	0,40	350	>450	1,0
Fe ₂ O ₃ /MCM-41	Fe ₃ (CO) ₁₂	0,85	450	>450	0,3
Fe ₂ O ₃ /MCM-41	Fe(acac) ₃	3,0	450	>450	0,2

T₁₀ и T₅₀ – температура 10 и 50%-ной конверсии СО, °С; УКА – удельная каталитическая активность (моль/час·г) при 350°С

Высокая каталитическая активность образца с минимальным содержанием железа является типичным проявлением "размерных эффектов". Аналогичная закономерность была получена и в реакции окисления метанола.

Таким образом, определяющими факторами каталитической активности нанесенного оксида железа в реакции окисления СО, как и в реакции полного окисления метанола, являются дисперсность частиц оксида и их локализация.

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

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ГЕКСИНА-1 НА НАНОЧАСТИЦАХ МЕДИ

Митина Е.Г., Филимонов Н.С.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный университет», г. Самара, ktyfvbn@mail.ru

С помощью метода газовой хроматографии была исследована кинетика каталитической реакции гидрирования гексина-1 на катализаторе, содержащем наночастицы меди. Катализатор представлял собой наночастицы меди размером от 70 до 100 нм, нанесенные на инертрон AW-DVCS.

Реакцию гидрирования проводили в статическом режиме, в газовой фазе при температурах 80, 90 и 100 °С в избытке водорода. Состав реакционной смеси в ходе реакции контролировали с помощью метода газовой хроматографии. По площадям пиков гексина-1 на хроматограммах в разные моменты времени протекания реакции были рассчитаны константы скорости при разных температурах и энергия активации реакции, значения которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Т, К	$k_{\text{ср}}, \text{мин}^{-1}$	E^{\ddagger} (кДж/моль)
353	$5,24 \cdot 10^{-2}$	24,5
363	$6,42 \cdot 10^{-2}$	
373	$8,20 \cdot 10^{-2}$	

Сравнение рассчитанной энергии активации с литературными данными по энергиям активации гидрирования непредельных углеводородов на катализаторах, содержащих массивные компактные металлы, показало, что на катализаторе, содержащем наночастицы меди, она значительно меньше

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-03-00465\14

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА С ИЗОПРЕНОМ В РЕАКТОРЕ ОБЪЕМНОГО СМЕШЕНИЯ

Набиев Р.Р., Терещенко К.А., Улитин Н.В.

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

Синтез бутилкаучука (БК – сополимер изобутилена с изопреном) в реакторах объемного смешения (катализатор – $AlCl_3$, растворитель – CH_3Cl) является основным способом получения данного сополимера. До настоящего времени не было проведено системного рассмотрения взаимосвязанных процессов теплообмена и химического превращения с учетом гидродинамики реактора при синтезе БК. Исходя из этого цель работы – выявление закономерностей макрокинетики процесса синтеза БК для определения принципов регулирования его молекулярно-массовых характеристик. Для этого использовали метод модульного моделирования.

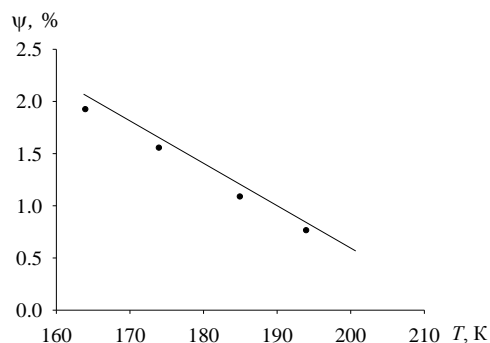


Рис. 1. Экспериментальные [1] и рассчитанные по макрокинетической модели синтеза БК зависимости ненасыщенности ψ БК от T ; $[A]_0 = 6.63 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[M_1]_0 = 5.07$ моль/л; $[M_2]_0/[M_1]_0 = 0.04$, где $[A]_0$, $[M_1]_0$, $[M_2]_0$ – начальные концентрации катализатора, изобутилена и изопрена, соответственно; T – температура

Сначала разработали модуль расчета кинетики процесса синтеза БК. При этом кинетические константы нашли из литературы или определили из решения обратной кинетической задачи. Затем разработали модули определения полей концентраций температур и скоростей потоков, в основу которых легли фундаментальные законы сохранения импульса и энергии и принцип неразрывности. Поля концентраций и скоростей в рамках данного модуля определяли путем численного решения дифференциальных уравнений модели по сетке. Адекватность модульной макрокинетической модели подтвердили сравнением экспериментальных и рассчитанных по модели молекулярно-массовых характеристик БК (рис. 1).

Таким образом, разработана модульная макрокинетическая модель процесса синтеза БК (катализатор – $AlCl_3$, растворитель – CH_3Cl). Данная модель способна выступить в качестве основы автоматизированной системы управления технологическим процессом получения БК.

Литература:

1. Ю.А. Сангалов, Полимеры и сополимеры изобутилена: фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. Гилем, Уфа. 2001. 384 с.

РЕШЕНИЯ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ДЛЯ ПРОЦЕССА ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ

*Набиев Р.Р.¹, Улитин Н.В.¹, Захаров В.П.²,
Терещенко К.А.¹, Зиганишина А.С.¹, Шакиров Р.А.¹*

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, nabievrafit@mail.ru

² Башкирский государственный университет, г. Уфа

В промышленности сополимер бутадиена с изопреном (СКДИ) получают в реакторах смешения на катализаторах Циглера-Натта, традиционных в ионно-координационных процессах полимеризации. На сегодняшний день накоплено множество экспериментальных данных о процессе синтеза СКДИ, но в тоже время нет их теоретической интерпретации. По этой причине целью работы стала разработка модели кинетики процесса получения СКДИ (катализатор – $TiCl-Al(i-C_4H_9)_3$, растворитель – толуол).

Особенностью процесса синтеза СКДИ является то, что в системе присутствует несколько типов активных центров (АЦ). В работе составили пятицентровую кинетическую схему процесса синтеза СКДИ, в которую вошли реакции роста цепей, передачи цепей на мономеры и алюминийорганическое соединение ($Al(i-C_4H_9)_3$), дезактивации АЦ. Реакцию инициирования считали мгновенной. На основе кинетической схемы с применением метода производящих функций разработали модель кинетики процесса получения СКДИ. Решением обратной кинетической задачи нашли константы скоростей реакций перекрестного роста цепей и реакций с участием изопрена, остальные константы скоростей реакций взяли из литературы [1, 2]. Адекватность модели кинетики процесса синтеза СКДИ доказали сравнением экспериментальных и рассчитанных ММХ СКДИ.

Таким образом, разработали модель кинетики синтеза СКДИ, которая в режиме советника позволит усовершенствовать процесс синтеза СКДИ и получать СКДИ с требуемыми ММХ.

Литература:

1. В.М. Янборисов, Формирование молекулярно-массового распределения при полимеризации диенов в присутствии полицентровых каталитических систем, Уфимская государственная академия экономики и сервиса, Уфа. 2012. 115 с.
2. Т.С. Усманов // В сб. матер. III Всерос. школы-семинара "Обратные задачи химии" Бирск. 2003. С. 45.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ЗОЛОТА И МЕДИ НА АКТИВНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

С.А. Николаев, Н.А. Чумакова, И.Н. Кротова*

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

Методами ионного обмена и/или пропитки получены композиты Au/Al₂O₃, Cu_xO_y/Al₂O₃, Cu_xO_y/Au/Al₂O₃, Au/Cu_xO_y/Al₂O₃, (Au+Cu_xO_y)/Al₂O₃ с весовым содержанием Au и Cu равным 0.7 и 0.3 %, соответственно. Степени окисления нанесенных на Al₂O₃ металлов изучены методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса. Активность Au-, Cu- и Au-Cu композитов измерена в реакции окисления СО. Наиболее значимые результаты исследования приведены ниже.

Основным электронным состоянием золота в Au/Al₂O₃ является Au⁰. Основным электронным состоянием меди в Cu_xO_y/Al₂O₃ является Cu²⁺. В Au-Cu катализаторах зафиксирован перенос электронов с CuO на Au⁰, в результате чего Au⁰ окисляется до оксида Au_xO_y (0<x<1), а CuO восстанавливается до Cu₂O. Интенсивность переноса электронов с Au⁰ на CuO зависит от порядка нанесения металлов в биметаллических катализаторах и изменяется в ряду: Cu_xO_y/Au/Al₂O₃ > Au/Cu_xO_y/Al₂O₃ > (Au+Cu_xO_y)/Al₂O₃. Каталитическая активность моно- и биметаллических систем изменяется в ряду: Cu_xO_y/Au/Al₂O₃ > Au/Cu_xO_y/Al₂O₃ > (Au+Cu_xO_y)/Al₂O₃ > Cu_xO_y/Al₂O₃ > Au/Al₂O₃. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что наибольшую активность в окислении СО проявляют нанесенные оксиды Au_xO_y и Cu₂O.

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

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА В СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНА В ЭТИЛЕН

С.А. Николаев, Е.В. Голубина, Д.А. Пичугина

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

Методом ионного обмена из щелочного раствора HAuCl_4 получены наночастицы золота, осаждённые на носители различной природы: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO . Размер иммобилизованных частиц Au определен методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Каталитическая активность наночастиц Au измерена в гидрировании ацетилена в этилен при $84\text{ }^\circ\text{C}$. Наиболее значимые результаты исследования приведены ниже.

Согласно данным ПЭМ, средний размер частиц Au, осажденных на поверхность Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , равен 2.5, 8, 9 и 10 нм, соответственно. Активность Au частиц изменяется от 36 до 28 ч^{-1} при переходе от частиц Au, осажденных на Al_2O_3 , к частицам Au, осажденным на оксид титана. Из данных ПЭМ видно, что в том же порядке происходит укрупнение частиц Au: с 2.5 до 8 нм. Причина высокой активности малых частиц золота явление известное и заключается в росте доли высокорекреационных атомов с низким координационным числом, расположенных на ребрах и углах малых кластеров золота. Интересным оказался тот факт, что практически одинаковые частицы золота (8-10 нм), осажденные на оксиды циркония, цинка и титана обладают различными каталитическими свойствами: частицы Au, нанесенные на ZrO_2 и ZnO , не проявляют активности; в то время как активность на частицах Au, нанесенных на TiO_2 , измерима и равна 28 ч^{-1} . По всей видимости, появление активности у относительно больших частиц золота, нанесенных на оксид титана, является следствием формирования специфических центров на периферии фаз Au- TiO_2 .

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (№ МК-92.2013.3)

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ НА ТОК, ОГРАНИЧЕННЫЙ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ЗАРЯДОМ, В СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Бабенко С.Д., Балакай А.А., Москвин Ю.Л., Новиков Д.В., Пивень Н.П.

Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Российской академии наук, Черноголовка, babenko@binp.ac.ru

Наиболее надёжным методом определения подвижности носителей заряда в сопряженных полимерах для фотовольтаических устройств является метод измерения токов, ограниченных пространственным зарядом (SCLC). В настоящей работе изучены переходные характеристики токов, ограниченных объёмным зарядом, в системе, содержащей поли(3-гексилтиофен), РЗНТ. На диод структуры ИТО/МоО₃(25нм)/РЗНТ(350 нм)/Al(100нм) подавались прямоугольные импульсы напряжения с амплитудой $U_a = 0.2-2.6$ В и длительностью 500 мкс. Вольтамперные характеристики (ВАХ) хорошо согласуются с конечными точками переходных характеристик ($t=100$ мкс). При больших значениях напряжения на диоде установлено относительно слабое влияние ловушек на стационарные ВАХ. Величина встроенного потенциала, определяющего напряжение, при котором начинают выполняться условия модели Мотта-Герни, составила $V_{bi} = 0.98$ В, подвижность равна $\mu = 6 \cdot 10^{-4}$ см²/В·с, проводимость $G_p = 1.2 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻². В диапазоне 0.2-0.8 В для переходных характеристик SCLC имеет место линейная зависимость начального тока J_v от величины предельного потенциала $J_v(t \rightarrow 0) = G_p \cdot U_{cell}(t)$, с импульсной проводимостью $G_p = 1.5 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻², близкой к стационарной проводимости. Наличие проводимости указывает на присутствие в объёме полимера заряженных акцепторных состояний с плотностью на единицу поверхности $n_A \cdot d = 1.5 \cdot 10^{11}$ см⁻², обусловленных допированием полимера МоО₃. Большая длительность переходного тока при напряжениях ниже встроенного потенциала указывает на процесс зарядки поверхностных состояний. Определена зависимость величины поверхностного заряда от напряжения на диоде, составляющая в пределе больших напряжений величину $Q_p = 150$ нК/см².

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛАНИНА И МЕХАНИЗМОВ СВЯЗЫВАНИЯ АТОМА ЦИНКА С АМИНОКИСЛОТАМИ

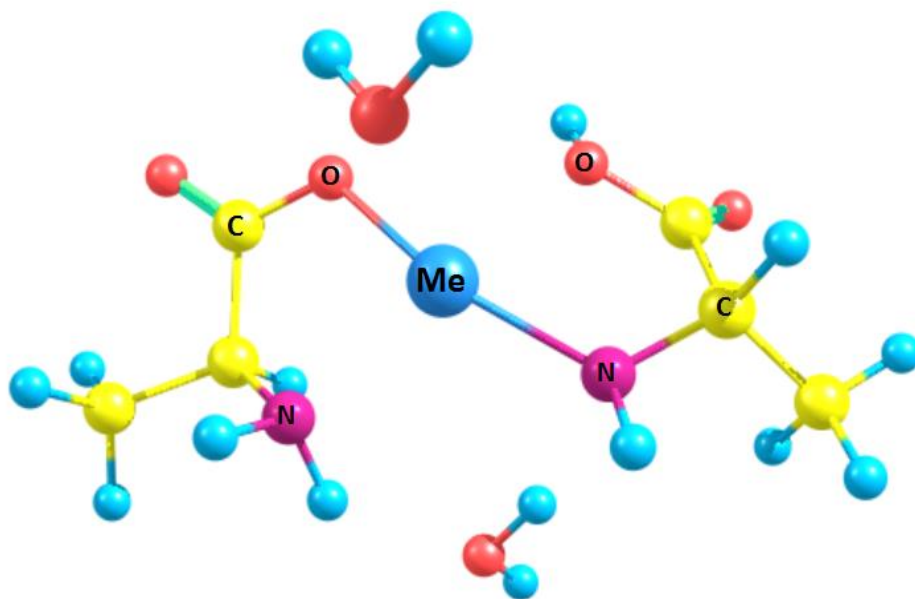
Пешков С. А., Дюсенов А. И.

Оренбургский государственный университет, Россия, Оренбург,
Darvin156@mail.ru

В настоящее время имеются экспериментальные и теоретические работы, где рассматриваются проблемы связывания металлов с некоторыми аминокислотами и отдельными белками (Е. М. Siegbahn, L. Rulisek, Z. Havlas, Фридман Я.Д., Дж.У. Усубалиев, Сабиров В.Х.).

В настоящей работе методами функционала плотности DFT, с использованием комбинированного функционала B3LYP/6-31G(d,p), проведены расчеты геометрической структуры различных конформаций межмолекулярных комплексов Ala-Ala и комплексов аланина (Ala) с металлами – Co, Zn. При исследовании комплексов Ala-Ala с кадмием использовался базис B3LYP/3-21G(d,p). Рассчитаны такие кинетические параметры как барьеры активации реакций взаимодействия металлов с бимолекулярными комплексами аминокислот. Проанализированы изменения электронных и колебательных спектров в комплексах.

Показано, что все металлы связываются с карбоксильной группой (-COOH) и аминной группой (-NH₂) внутри бимолекулярного комплекса Ala-Ala.



ВЛИЯНИЕ РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛА НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА μ_2 -S-ТИПА НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

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

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

Исследована кинетика разложения – реакция выделения NO –трех нитрозильных комплексов железа (НКЖ) μ_2 -S-типа:

(I) - $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-SC}_4\text{H}_3\text{N}_2)_2(\text{NO})_4]$,

(II) - $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2(\text{NO})_4]\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$,

(III) - $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-SC}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2(\text{NO})_4]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Было установлено, что в зависимости от редокс-потенциалов этих НКЖ наблюдаются различные механизмы их распада.

По нашим данным, редокс-потенциалы НКЖ **(II)**-**(III)** лежат в следующем диапазоне:

$$+ 0.01 \text{ В} < E_0 \text{ (II)} < + 0.24 \text{ В}$$

$$- 0.29 \text{ В} < E_0 \text{ (III)} < +0.01 \text{ В}$$

В случае НКЖ **(I)** ($E_0 < -0.8$) происходит необратимый гидролиз и быстрое разложение с выделением NO, сопровождающееся образованием продуктов дальнейшего превращения NO.

В случае НКЖ **(II)** и **(III)** гидролиз не происходит, а наблюдается диссоциативное выделение в среду и NO, и тиолатного лиганда.

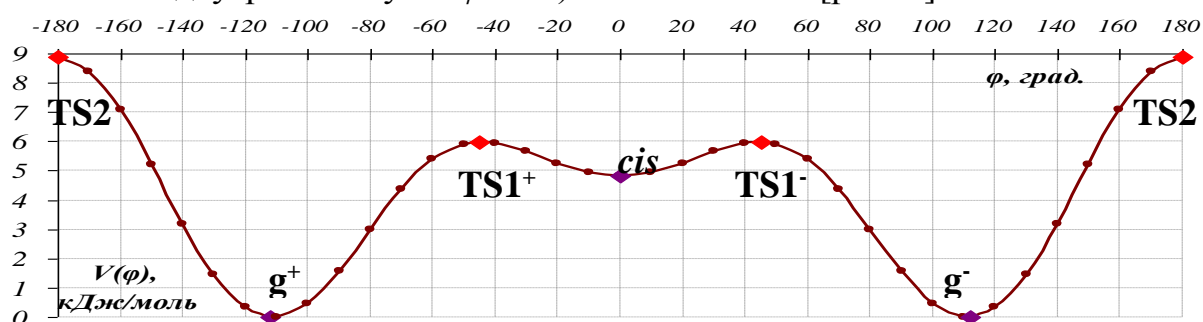
Дано объяснение различий в кинетике и в механизме распада **(I)**-**(III)**.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-03-00549) и Программы Президиума РАН “ Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов»

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ ЭТИЛДИТИОЛА

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

ФБГОУ ВПО Тверской государственный университет, Тверь, a002186@mail.ru

Нами было рассмотрено вращение около связей C-S в молекуле 1, 2-этилдитиола (HS-(CH₂)₂-SH), изучены конформеры и переходные состояния (TS). Оптимизация структур при повороте фрагментов молекулы вокруг связи C-S на каждые 10° осуществлялась с помощью программы GAUSSIAN 03 методом B3LYP. Исходная цис-форма HS-(CH₂)₂-SH (с начальным значением двугранного угла $\varphi = 0^\circ$) обозначена *cis* [рис. 1].



P

Рисунок 1:

Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения в SH-(CH₂)₂-SH вокруг связи C-S. Показаны минимумы (1, g^+ и g^-) и переходные состояния (TS1⁺, TS1⁻ и TS2).

Поворот вокруг связи C-S приводит к двум зеркально симметричным *гош* конформерам g^+ , g^- . Переходные состояния между конфигурациями 1 и g^+ , 1 и g^- , g^+ и g^- , обозначены соответственно TS1⁺, TS1⁻ и TS2.

Наличие глобальных минимумов (конформации g^+ и g^-) потребовало рассмотрения поворота вокруг второй связи C-S. Потенциальная функция $V(\varphi)$ этого внутреннего вращения изображена на рис. 2.

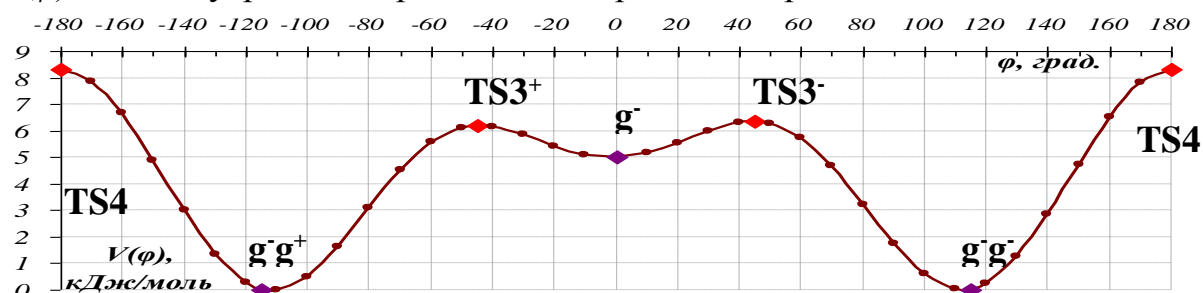


Рисунок 2:

Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения вокруг второй связи C-S в g^- . Показаны минимумы (g^- , g^-g^+ и g^-g^-) и переходные состояния (TS3⁺, TS3⁻ и TS4).

Квантово-химический расчёт показывает существование равновесных структур g^-g^- , g^+g^- , g^-g^+ и g^+g^+ в виде отдельных конформаций и в равных соотношениях.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Бурматова О.В., Сальникова К.Е.

Тверской государственной технической университет, г. Тверь,
ksenia666-93@mail.ru

Одним из эффективных и экологически чистых способов получения биотоплива и ценных продуктов является применение липазокатализируемой реакции переэтерификации растительных масел в сверхкритическом диоксиде углерода (с кCO_2).

Применение энзиматического катализа в нестандартных средах открывает новые возможности химического синтеза, в том числе это касается и исследований активности различных ферментативных систем в сверхкритических средах.

В данном исследовании были проведены кинетические эксперименты и рассчитаны значения активностей, синтезированных биокатализаторов на основе липазы. Липазная активность фермента выражалась в ед/г. Наибольшая активность биокатализатора на основе нативной липазы как при атмосферном давлении, так и в условиях сверхкритического диоксида углерода наблюдалась при 40 °С. Активность нативного фермента составила 200 ед./мг, а иммобилизованного фермента 250 ед./мг. Активность биокатализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTS}/\text{Glu}/\text{Lip}$ достигала максимума при 50 °С (160 ед./мг в условиях атмосферного давления и 195 ед./мг при проведении переэтерификации в сверхкритических условиях), а для биокатализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}/\text{Lip}$ – при 60 °С (155 ед./мг в условиях атмосферного давления и 189 ед./мг при проведении переэтерификации в сверхкритических условиях).

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований оптимальных условий реакции переэтерификации в среде сверхкритического диоксида углерода.

ЖИДКОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАНОЛА

М.А.Рубин, В.В. Смелкова, А.В. Быков

Тверской государственной технической университет, Кафедра биотехнологии и химии, г. Тверь, valera-st-2014@yandex.ru

Работа посвящена жидкофазному синтезу метанола. По сравнению с газофазным синтезом в таком процессе может быть обеспечено более благоприятное состояние равновесия системы, что позволяет значительно повысить равновесную концентрацию метанола в реакционной смеси. Такой процесс проводят в присутствии инертного высококипящего растворителя, который в условиях процесса находится в жидкой фазе.

Проведен ряд опытов с применением промышленного медьсодержащего катализатора газофазного синтеза метанола MEGAMAX 700 (Sudchemi). Все эксперименты проводились в среде додекана, с использованием 0,5 г катализатора и 12,5 мл растворителя. Исследовалось влияние температуры, давления, состава и скорости газового потока, на скорость образования метанола в области низких давлений. Были определены оптимальные условия синтеза метанола: температура 240°C, давление 20 атмосфер, соотношение $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2) = 4$, скорость газового потока 400 мл_н/мин. Скорость образования метанола при этих условиях составила более 700 г метанола/(кг кат-ра*ч). При этом селективность процесса по метанолу достаточно высока и составляет более 98%. Основной зарегистрированный побочный продукт синтеза – метан.

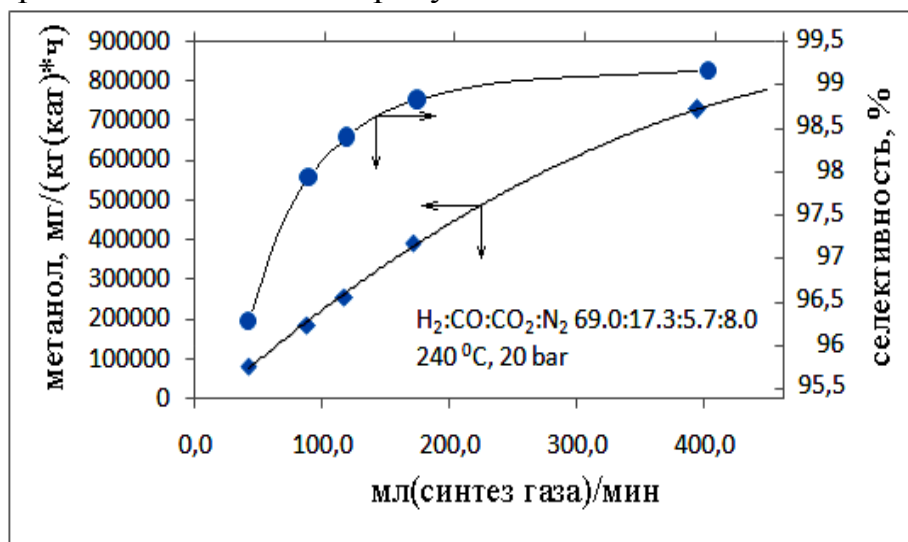


Рисунок - Зависимость скорости образования метанола от скорости газового потока.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ

Стригина В.А., Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Скворцов А.С., Матвеева В.Г.

Тверской Государственный Технический Университет, каф. Биотехнологии и химии, Тверь, e-mail: vstrigina@yandex.ru

Использование возобновляемого природного ресурса – биомассы (биоразлагаемые фракции продуктов, отходы и остатки от сельского хозяйства, лесного хозяйства и смежных отраслей, а также биоразлагаемые фракции промышленных и бытовых отходов) способствует снижению зависимости от нефтяных ресурсов и повышению ответственности за окружающую среду. Кроме того, общедоступность биомассы является движущей силой развития технологий, использующих производные фурфурола. Большой интерес к фурановым соединениям может стимулировать разработку новых процессов каталитической конверсии фурфурола и его производных, которые в будущем могут снизить стоимость их производства, а, следовательно, увеличить масштабы производства. Это приведет к запуску на рынке выгодных альтернативных видов топлива для двигателей с искровым зажиганием, представляющие собой перспективную замену обычного бензина [1].

Исследовалась реакция каталитического гидрирования фурфурола в среде H_2 на палладийсодержащих катализаторах, нанесенных на различные углеродные носители, при давлении 60 атм, в диапазоне температур от 343 до 473 К. На использованных катализаторах фурфуриловый спирт (ФС) и тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС) являются основными продуктами. Максимальная конверсия была получена на 5% Pd/актив.С катализаторе при температуре 453 К и давлении 60 атм и составила 15.72% при 87% селективности.

Таблица 1 – Конверсия и селективность ФС и ТГФС в процессе каталитического гидрирования фурфурола при $T = 453$ К и $P_{H_2} = 60$ атм

Катализатор	Конверсия, %	Селективность ФС, %	Селективность ТГФС, %
2% Pd/актив. уголь	5.7	100	-
5% Pd/ актив. уголь	15.7	87	8
2% Pd/графит	4.9	83	15
5% Pd/ графит	9.8	9	0.4

Литература:

1. Tong X., Ma Y., Li Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugar to furan derivatives by catalytic processes. Applied Catalysis A: General, Elsevier 2010, 385.

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТА БИНАРНОЙ ИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАМКАХ ТЕОРИИ ЦЕПЕЙ МАРКОВА

Терещенко К.А., Набиев Р.Р., Улитин Н.В.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, nucleurmind@yandex.ru

Молекулярно-массовые характеристики (ММХ) полимеров обычно теоретически рассчитывают методами моментов и производящих функций из систем уравнений, описывающих кинетику процессов синтеза полимеров. В то же время среднечисловую (M_n), среднемассовую (M_w) молекулярные массы и коэффициент полидисперсности (K_D) полимеров можно рассчитать по известным аналитическим формулам, полученным в рамках статистического подхода, для типовых молекулярно-массовых распределений (ММР). Но эти формулы не позволяют рассчитать ММХ сополимеров. Поэтому целью работы стало определение аналитического вида формул для расчета ММХ сополимера на примере бинарного сополимера, полученного ионной сополимеризацией.

В кинетическую схему процесса включили реакции инициирования (i), роста (p) и мономолекулярного обрыва активных цепей (t), а также реакции передачи активных цепей на молекулы мономеров (tr). Сополимер, получаемый по такой кинетической схеме, имеет ММР Флори, поэтому для расчета ММХ сополимера необходимо знать лишь статистический параметр Френкеля (λ). λ в данной работе был найден в рамках теории цепей Маркова. В конечном итоге формулы приняли вид

$$\lambda = \frac{1}{m} \frac{\left(k_{p12}k_{tr22} \left(\frac{[M_2]}{[M_1]} \right)^2 + \left(k_{p12}k_{tr21} + k_{p21}k_{tr12} + \frac{k_{p12}k_{t2}}{[M_1]} \right) \frac{[M_2]}{[M_1]} + k_{p21} \left(k_{tr11} + \frac{k_{t1}}{[M_1]} \right) \right)}{k_{p12} \frac{[M_2]}{[M_1]} \left(k_{p21} + k_{p22} \frac{[M_2]}{[M_1]} \right) + k_{p21} \left(k_{p11} + k_{p12} \frac{[M_2]}{[M_1]} \right)},$$

$$m = \frac{m_1([M_1]_0 - [M_1]) + m_2([M_2]_0 - [M_2])}{[M_1]_0 - [M_1] + [M_2]_0 - [M_2]}, \quad M_n = \frac{1}{\lambda}, \quad M_w = \frac{2}{\lambda}, \quad K_D = 2.$$

Здесь в индексах кинетических констант k первая цифра показывает тип мономерного звена на конце активной цепи, вторая цифра – тип мономера (первый мономер – 1, второй мономер – 2); m_i – молекулярная масса мономера i -го типа; M_i – мономер i -го типа; $[...]$ и $[...]_0$ – концентрация и начальная концентрация вещества, соответственно.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА ИМИДАЗОЛИДОВ 1-АДАМАНТИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Тырина Е. В., Курбатова С. В.

Самарский государственный университет, г. Самара, tireka@mail.ru

Выбранные нами в качестве объектов исследования имидазолиды 1-адамантилкарбонновых кислот представляют собой реакционноспособные субстраты для синтеза потенциальных биологически активных веществ. Использование их в реакциях синтеза осложнено возможным протеканием конкурирующих процессов гидролиза в водных и водно-органических растворах. В связи с этим, исследование кинетики гидролиза исследуемых соединений в водно-ацетонитрильной смеси, используемой и в качестве среды при осуществлении синтеза представлялось весьма целесообразным и интересным.

В ходе работы были рассчитаны константы гидролиза исследуемых имидазолидов 1-адамантилкарбонновых кислот. Их значения в целом весьма незначительны и лежат в пределах 10^{-3} - 10^{-7} , изменяясь в зависимости от строения вещества и состава водно-ацетонитрильной смеси.

Основными различиями в строении исследованных соединений является наличие или отсутствие заместителя в имидазольном кольце и наличие или отсутствие метиленового звена между адамантилом и остальным фрагментом молекулы. Если адамантильное ядро непосредственно связано с карбонильным атомом углерода, то эффективный положительный заряд на последнем возрастает в результате влияния эффекта клетки. Введение метиленового звена между адамантильной и карбонильной группами приводит к уменьшению реакционной способности соответствующих соединений не только за счет возрастания степени пространственного влияния заместителя на реакционный центр, но и вследствие ослабления электроноакцепторного влияния адамантильного каркаса, обусловленного эффектом клетки. Введение же заместителей в ароматический фрагмент молекулы производного адамантана оказывает иное действие. При гидролизе исследованных нами имидазолидов 1-адамантилкарбонновых кислот сказываются оба этих эффекта.

СИНТЕЗ БУТИЛКАУЧУКА В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ

Улитин Н.В., Терещенко К.А., Набиев Р.Р.

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

Процесс получения бутилкаучука (БК) обладает рядом сложностей. Из-за высокой скорости процесс практически полностью протекает в месте впрыска катализатора в реактор, что, наряду с высокой экзотермичностью процесса, формирует факельный характер распределения температур по реактору. Все это является причиной снижения молекулярной массы БК и ухудшения прочностных свойств материалов на его основе. Перечисленные проблемы могут быть решены за счет турбулизации реакционного потока путем изменения геометрии реактора, так как используемые в промышленности реакторы смешения для синтеза БК нельзя признать конструктивно оптимальными. В настоящее время для кинетически быстрых полимеризационных процессов широко используются трубчатые турбулентные реакторы. Поэтому целью данной работы стала разработка макрокинетической модели взаимовлияющих процессов химического превращения и теплообмена (с учетом гидродинамики), протекающих в трубчатом турбулентном реакторе цилиндрического типа.

Макрокинетическую модель составили: система кинетических уравнений (описывает процесс химических превращений), система уравнений Навье-Стокса и система уравнений К-ε модели турбулентности (описывают теплообмен и гидродинамику реактора). Из литературных источников установили полный набор реакций, которые составили кинетическую схему процесса синтеза. Кинетическую схему формализовали в виде системы кинетических уравнений. Используя аппарат производящих функций, эту систему преобразовали в систему уравнений относительно моментов молекулярно-массового распределения БК. Далее построили САД-модель турбулентного реактора, а затем с использованием метода контрольных объемов пространство внутри САД-модели реактора разбили на элементарные контрольные объемы. В каждом элементарном объеме решали макрокинетическую модель. Таким образом рассчитывали поля температур, импульсов и концентраций реагирующих веществ в реакторе при заданных начальных условиях процесса.

Адекватность разработанной макрокинетической модели подтверждали сравнением экспериментальных и рассчитанных по ней ММХ БК.

Результаты исследования могут стать основой новых конструктивных решений при создании малогабаритных трубчатых реакторов для быстрых процессов синтеза полимеров.

РАССМОТРЕНИЕ ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ КИНЕТИКИ

*Улитин Н.В.¹, Янборисов В.М.², Шиян Д.А.¹, Буракова А.О.¹,
Терещенко К.А.¹, Колесов С.В.³*

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

² Уфимский государственный университет экономики и сервиса, г. Уфа

³ Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа

Из-за уникального сочетания высокой оптической прозрачности и ударостойкости полиметилметакрилат (ПММА) широко применяется в светотехнике, медицине, авиа- и машиностроении как органическое стекло. Для достижения высокого качества органических стекол необходимо обеспечить получение ПММА с требуемыми молекулярно-массовыми характеристиками (ММХ). Сложность управления ММХ ПММА обусловлена наличием в процессе его синтеза диффузионно ограничиваемых реакций, что приводит к неконтролируемому росту скорости и степени полимеризации ПММА. Проблема эффективного управления ММХ ПММА может быть решена при помощи математического моделирования кинетики процесса полимеризации метилметакрилата (ММА). Создание требуемой для этого математической модели и стало целью данной работы.

Кинетическая схема процесса полимеризации ММА содержит все характерные для радикальной полимеризации реакции, в том числе обрыв активных цепей рекомбинацией и диспропорционированием, ограничиваемый диффузионно. По кинетической схеме составили математическую модель, описывающую конверсию ММА и ММХ ПММА в процессе его синтеза. Температурные зависимости неизвестных кинетических констант роста цепи, диспропорционирования и рекомбинации рассчитывали по экспериментальным конверсионным кривым ММА, а температурную зависимость константы передачи цепи на ММА – по экспериментальным данным о ММХ ПММА. Для учета диффузионных ограничений константы реакций бимолекулярного обрыва цепи содержали в своем выражении множитель, зависящий от конверсии ММА.

Разработанная модель кинетики процесса радикальной полимеризации ММА позволяет управлять ММХ ПММА, и с ее помощью возможно оптимизировать технологический режим производства органического стекла.

**ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ
ПО ПРОЦЕССУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА
(КАТАЛИЗАТОР – $\text{NdCl}_3 \times n(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})/\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ -ПИПЕРИЛЕН)
В РАМКАХ КИНЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА**

Захаров В.П.¹, Широких Е.Б.², Терещенко К.А.², Улитин Н.В.²

¹ Башкирский государственный университет, г. Уфа

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, zhenja_92@inbox.ru

С наступлением текущего экономического спада в отрасли синтетических каучуков (в частности, изопренового) повышение качества продукции – реальный способ преодолеть кризисную ситуацию. Способом повышения качества синтетического изопренового каучука (СКИ) является применение перспективных технологий его синтеза (например, на неодимовых каталитических системах) и внедрение методологии управления молекулярно-массовыми характеристиками (ММХ) СКИ и его свойствами, зависящими от ММХ. Простейший вариант создания такой методологии – математическое моделирование кинетики процесса синтеза СКИ. Поэтому целью работы стало моделирование кинетики процесса полимеризации изопрена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \times n(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})/\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ -пипериллен (растворитель – изопентан, температура – 25°C).

Считая инициирование мгновенным, составили кинетическую схему процесса: рост цепи, передача цепи на мономер и алюминийорганическое соединение (АОС), гибель активных центров (АЦ), переход типов АЦ друг в друга. На основе схемы с применением закона действующих масс и метода производящих функций получили кинетическую модель процесса, описывающую конверсионные кривые изопрена и ММХ СКИ.

В модели были неизвестны все кинетические константы. Для их определения решили обратную кинетическую задачу (ОКЗ). На первом этапе ОКЗ по экспериментальным данным о временной динамике АЦ и конверсионным кривым изопрена рассчитали кинетические константы реакций роста цепи, перехода типов АЦ друг в друга и гибели АЦ. На втором этапе ОКЗ по экспериментальным зависимостям ММХ СКИ от времени определили кинетические константы реакций передачи цепи на молекулы изопрена и АОС. Затем при помощи модели оценили влияние начальных концентраций катализатора и мономера на ММХ СКИ – полученные результаты совпали с известными экспериментальными данными.

Можно полагать, что разработанная модель станет основой для создания методологии управления ММХ СКИ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-33-50025.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАЛИНА И МЕХАНИЗМОВ СВЯЗЫВАНИЯ АТОМОВ Zn, Co, Cd С АМИНОКИСЛОТАМИ

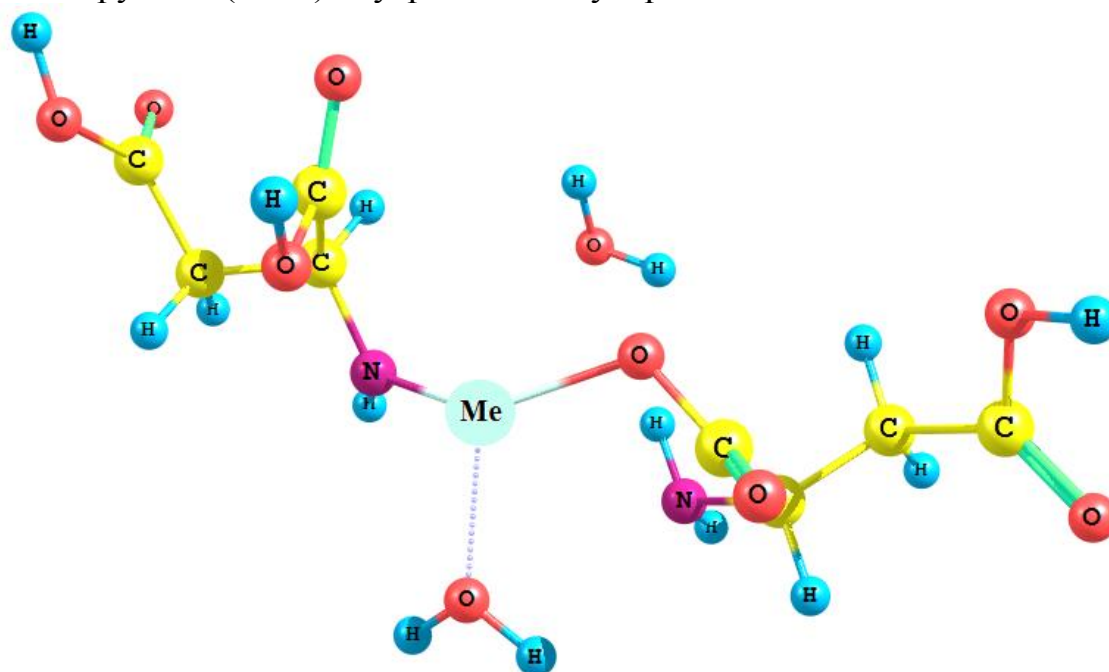
Щепин А. С., Бакалова М. Е.

Оренбургский государственный университет, Россия, Оренбург,
thisiscaster@gmail.com

В настоящее время имеются экспериментальные и теоретические работы, где рассматриваются проблемы связывания металлов с некоторыми аминокислотами и отдельными белками (Е. М. Siegbahn, L. Rulisek, Z. Havlas, Фридман Я.Д., Дж.У. Усубалиев, Сабиров В.Х.).

В настоящей работе методами функционала плотности DFT, с использованием комбинированного функционала B3LYP/6-31G(d,p), проведены расчеты геометрической структуры различных конформаций межмолекулярных комплексов Val-Val и комплексов валина (Val) с металлами – Co, Zn. При исследовании комплексов Val-Val с кадмием использовался базис B3LYP/3-21G(d,p). Рассчитаны такие кинетические параметры как барьеры активации реакций взаимодействия металлов с бимолекулярными комплексами аминокислот. Проанализированы изменения электронных и колебательных спектров в комплексах.

Показано, что все металлы связываются с карбоксильной группой (-COOH) и аминогруппой (-NH₂) внутри бимолекулярного комплекса Val-Val.



СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ ОЛОВСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА ВЕА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ТВЁРДОГО ТЕЛА *in situ*

Якимов А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,
alex.yakimov.20@yandex.ru

Оловосодержащий цеолит со структурным типом ВЕА (SnBEA) – эффективный гетерогенный катализатор ряда окислительно-восстановительных процессов, таких как реакции Байера-Виллигера и Меервейна-Пондорфа-Верлея-Оппенауэра, используемых при переработке непищевых биомасс [1, 2]. Кроме того, благодаря тому, что атомы олова, встроенные в структуру цеолита, образуют слабые Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) [3], SnBEA показывает высокую каталитическую активность и селективность в реакции изомеризации глюкозы во фруктозу [4], которая является важной стадией в многостадийном синтезе эфиров молочной кислоты.

В данной работе был исследован гидротермальный синтез SnBEA методом спектроскопии ЯМР твёрдого тела *in situ* на ядрах ^1H , ^{29}Si и ^{119}Sn . На основании полученных данных были выделены следующие основные этапы формирования структуры оловосодержащего цеолита ВЕА:

1) Индукционный период, во время которого происходит образование зародышей цеолита ВЕА;

2) Кристаллизация цеолита SnBEA, которая состоит из двух этапов:

- Формирование основного кремнистого каркаса цеолита;

- Встраивание атомов олова в структуру цеолита ВЕА;

На основании данных спектроскопии ЯМР на ядрах ^{119}Sn было показано, что формирование оловянных центров происходит после начала формирования цеолитной структуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).

Литература:

1. Renz M., Blasco T., Corma A., Fornes V., Jensen R., Nemeth L. // Chem. Eur. J. 2002. V.8. P.4708-4717.
2. Corma A., Domine M., Valencia S. // J. Catal. 2003. V.215. P.294-304.
3. Boronat M., Concepción P., Corma A., Renz M., Valencia S. // J. Catal. 2005. V.234. P.111-118.
4. Moliner M., Román-Leshkov Y., Davis M. // PNAS 2010. V.107. P.6164-6168.