

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

XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике

Сборник трудов

(18-21 марта 2019 г.)

УДК 544.4
ББК 24.5

XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Сборник трудов. Под редакцией Мельникова М.Я., Верной О.И., Москва: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 2019. – 170 с.

ISBN 978-5-91556-506-6

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

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

Школа-симпозиум организована при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 19-03-20004).

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

XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике

Сборник трудов

(18-21 марта 2019 г.)

2019 год

ОРГКОМИТЕТ

Председатель – д.х.н. профессор М.Я. Мельников

Зам. председателя – д.х.н. профессор Б.Р. Шуб

Ученый секретарь – к.х.н. О.И. Верная

Члены оргкомитета: – к.х.н. А.В. Богданов, к.х.н. И.Н. Кротова, к.х.н. Д.А. Помогайло.

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель – профессор М.Я.Мельников

Зам. председателя – академик А.Л. Бучаченко

Члены программного комитета:

Академик С.М.Алдошин, академик А.А.Берлин, академик А.Л.Бучаченко, академик М.П.Егоров, академик В.В.Лунин, академик В.И.Минкин, профессор В.А.Надточенко, профессор А.Х.Воробьёв, профессор Б.Р. Шуб д.х.н. И.Г.Тарханова, д.х.н. Т.Н.Ростовщикова, д.х.н. Е.Н.Голубева, д.х.н. Т.И.Шабатина, к.х.н. Н.А. Чумакова, к.х.н. М.И. Шилина,

Школа-симпозиум организована при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 19-03-20004).

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

Консолидированные пористые порошковые наноматериалы

^{1,2}Алымов М.И., ²Зеленский В.А., ²Гнедовец А.Г., ¹Уваров В.И.

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, alymov@ism.ac.ru

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, malymov@imet.ac.ru

Методы порошковой металлургии позволяют получать пористые материалы с регулируемой пористостью, размером и формой пор, и свойствами [1]. К настоящему времени разработаны методы синтеза металлических нанопорошков, позволяющие получать нанопорошки различных металлов [2].

Пористый никель применяется во многих технических приложениях, таких как гетерогенный катализ, в теплообменных аппаратах, твердотельных топливных элементах. В последние годы активно развиваются методы их получения способами порошковой металлургии с использованием временных наполнителей пор – порообразователей. При этом последовательно проводится процессы прессования смесей порошков металла и порообразователя, удаления порообразователя и спекания металлических порошков. Особый интерес представляют материалы, имеющие мультимодальное распределение пор по размерам, иначе – материалы с иерархической пористостью. методами порошковой металлургии в процессе спекания-испарения В работе [3] впервые синтезирован проницаемый высокопористый материал на основе нанопорошка никеля, обладающий ярко выраженной иерархической структурой и содержащий поры трех пространственных масштабов: макропоры, соединяющие их окна-перешейки и межчастичные микропоры в стенках макропор.

Исследовано влияние морфологии частиц никелевых нанопорошков на свойства пористых образцов [4]. Получены пористые металлокерамические каталитически активные мембраны, содержащие в поверхностных слоях пор наночастицы никеля и кобальта размером 10 – 20 нм [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-00337-а, и Президиума РАН, программа 34П. Исследования методами электронной микроскопии проведены с привлечением средств государственного задания № 007-00129-18-00.

- [1] Металлические порошки и порошковые материалы: справочник. / Коллектив авторов; под редакцией М.И. Алымова и Ю.В. Левинского. – М.: Научный мир, 2018. – 610 с.
- [2] Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Алымов М.И. Критические явления и размерные эффекты в автоволновых процессах с экзотермическими реакциями. - Саратов: Издательство «КУБиК», 2019. - 338 с.
- [3] Gnedovets A.G., Zelenskii V.A., Ankudinov A.B., Alymov M.I. // Doklady Chemistry. 2019. V. 484. Part 2. p. 64.
- [4] Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Алымов М.И., Рубцов Н.М., Трегубова И.В., Петракова Н.В. // Физика и химия обработки материалов. 2018. № 4. С. 42.
- [5] Uvarov V.I., Loryan V.E., Uvarov S.V., Shustov V.S., Tsodikov M.V., Fedotov A.S., Antonov D.O., Alymov M.I. // Inorganic Materials: Applied Research. 2018, V. 9, Issue 2, p. 329.

**Биметаллические катализаторы сплавного типа для нейтрализации
отходящих газов бензиновых двигателей**

¹Ведягин А.А.

¹ФГБУН Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, vedyagin@catalysis.ru

Поскольку общее количество автомобилей с двигателями внутреннего сгорания растет с каждым годом, разработка новых систем каталитической очистки выхлопных газов с улучшенной эффективностью становится все более актуальной. Как известно, выбросы бензиновых двигателей содержат оксиды азота, несгоревшие углеводороды и оксид углерода. Применяемая, в этом случае, система очистки является каталитическим блоком, состоящим из кордиерита с сотовой структурой и покрытым каталитически активной композицией, в состав которой входит вторичный носитель (Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2) и нанесенные благородные металлы (Pt, Pd, Rh). Эти системы известны как трехмаршрутные катализаторы (TWC), поскольку они обеспечивают одновременное окисление CO и углеводородов наряду с восстановлением оксидов азота [1, 2].

В ходе проведенных исследований было установлено, что присутствие донорных центров на поверхности носителя Al_2O_3 в случае катализаторов с низкими нагрузками палладия способствует стабилизации частиц Pd^{2+} [3]. С другой стороны, вода, хемосорбированная на поверхности носителя, играет важную роль, влияя на условия стабилизации активных центров и их каталитические свойства [4].

Биметаллические катализаторы Pd-Rh/ γ - Al_2O_3 , в свою очередь, привлекают большое внимание благодаря своей повышенной стабильности и устойчивости к высокотемпературной дезактивации [5-8]. Палладий и родий являются частично смешиваемыми металлами, и приготовление их твердого раствора довольно сложно. В наших исследованиях мы использовали в качестве предшественника координационные соединения, содержащие оба металла. Образование твердых растворов было подтверждено рентгеноструктурным анализом во всех случаях [5]. Важным фактором, влияющим на активность и стабильность катализаторов Pd-Rh/ γ - Al_2O_3 , является соотношение металлов, поскольку оно существенно влияет на прочность взаимодействия металлов [6]. В случае образца Pd:Rh (3:2), когда взаимодействие является наиболее сильным, не наблюдалось заметной агломерации частиц палладия или диффузии ионов родия в объем оксида алюминия.

Другим важным фактором, который следует отметить, является фазовая трансформация носителя [7, 8]. Согласно результатам форсированного термического старения образцы на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуются относительно низкой каталитической активностью. Тем не менее, было обнаружено, что фазовые превращения носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в высокотемпературной области (выше 800 °C) не имеют решающего значения с точки зрения дезактивации биметаллических Pd-Rh катализаторов. Исследование образцов после старения при 1000 °C комплексом физико-химических методов показало, что взаимное закрепление палладия и родия наряду со стабилизацией частиц на донорных центрах оксида алюминия являются ключевыми факторами, определяющими долговременную активность и стабильность биметаллических катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии №14.581.21.0028 от 23 октября 2017 г. (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58117X0028), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

- [1] Twigg M.V. // Appl. Catal. B-Environ. 2006. V. 70. P. 2.
- [2] Heck R.M., Farrauto R.J. // Appl. Catal. A-Gen. 2001. V. 221. P. 443.
- [3] Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Rogov V.A., Medvedev D.A., Mishakov I.V. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 1865.
- [4] Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Rogov V.A., Kriventsov V.V., Mishakov I.V. // Catal. Today. 2018. V. 307. P. 102.
- [5] Vedyagin A.A., Plyusnin P.E., Rybinskaya A.A., Shubin Y.V., Mishakov I.V., Korenev S.V. // Mater. Research Bull. 2018. V. 102. P. 196.
- [6] Vedyagin A.A., Stoyanovskii V.O., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Slavinskaya E.M., Mishakov I.V. // J. Alloys Compnd. 2018. V. 749. P. 155.
- [7] Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Kenzhin R.M., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Mishakov I.V. // Top. Catal. 2017. V. 60. P. 152.
- [8] Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Mishakov I.V. // Catal. Today. 2017. V. 293–294. V. 73.

**Кинетические особенности реакций термического разложения,
протекающих в твердой фазе**

Волкова Н.Н.

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

Реакционная способность твердых веществ определяется совокупностью химических и физических факторов. Механизм и кинетика реакций в твердой фазе зависят от особенностей надмолекулярной (в полимерах) и кристаллической структур образцов (объем элементарной ячейки, локальные дефекты и дислокации, межфазные границы, механические напряжения и т.д.), и от их фазовых превращений.

С помощью метода ЯМР показано, что скорость термодеструкции пропорциональна времени спин-спиновой релаксации полимера, то есть молекулярной подвижности полимерных цепей. Для неоднородных по молекулярной подвижности полимеров характерен очаговый механизм термораспада и окисления. С помощью локального ЯМР показано, что существует масштабный эффект термостабильности: например, в полиэпоксидных пленках разной толщины поверхностный слой отличается большей плотностью, меньшей молекулярной подвижностью, и, как следствие, более высокой термостабильностью. Внутренний слой менее плотный и менее стабильный. Чем тоньше пленка, тем меньше доля внутреннего слоя, тем термостабильнее полимер.

Большое значение имеют внутренние напряжения химических связей. Так, при дегидратации кристаллогидратов ацетилендикарбоксилатов переходных металлов наступает критическое уменьшение молекул воды в комплексе, приводящее к резкому разрушению напряженной структуры кристаллов. При этом происходит разрыв напряженных химических связей и образование химически активных фрагментов.

Особую сложность представляет исследование кинетики разложения сложных энергетических конденсированных систем (ЭКС) из-за необходимости учитывать плавление, сублимацию, диспергирование, изменение размеров частиц компонентов ЭКС. Активационные параметры разложения сложных систем можно рассчитать с помощью кинетической модели полихроматических реакций.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме: "Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем", № гос. регистрации 008920140019.

Начальные стадии адсорбции дейтерия на наночастицах золота

Гришин М.В.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва,
mvgrishin68@yandex.ru

В реакциях гидрирования, в которых важную роль играет диссоциативная адсорбция молекулярного водорода и взаимодействие образующегося атомарного водорода с поверхностью частиц, широко применяются наночастицы золота. Цель настоящей работы состояла в определении мест адсорбции дейтерия, изотопа водорода, на поверхности наночастиц золота, а также анализ динамики заполнения поверхности наночастиц адсорбатом по мере увеличения экспозиции.

Наше исследование включало проведение экспериментов с использованием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и квантово-химическое моделирование адсорбции атомов дейтерия на кластере золота, находящемся в контакте с двумя наночешуйками графена, которые имитировали край террасы графита. Наночастицы наносили на поверхность пиролитического графита методом пропитки. Морфологию и электронное строение поверхности образцов на уровне единичных наночастиц, а также результаты их взаимодействия с молекулярным дейтерием (D_2) определяли посредством топографических и спектроскопических измерений на СТМ [1].

Согласно результатам анализа топографических изображений и спектроскопических данных, наночастицы золота, имеющие округлую форму с латеральными размерами 4–8 нм при высоте 1.5–2.0 нм, распределены на графите таким образом, что большинство их входит в состав скоплений, группирующихся на дефектах поверхности графита (краях террас), однако встречаются и изолированные наночастицы. Наночастицы золота практически не содержат примесей.

Экспозиция образца в атмосфере, содержащей дейтерий, вызывает значительное возмущение локальной электронной плотности наночастиц. При этом на зависимостях туннельного тока от напряжения для наноконтактов СТМ, включающих атомы дейтерия, появляется участок нулевого тока (запрещенная зона) [2]. Этот эффект позволил детектировать адсорбированные на поверхности образца атомы дейтерия. Установлено, что при малых экспозициях предпочтительным местом адсорбции дейтерия является интерфейс между наночастицей золота и ВОПГ (подложкой). По мере увеличения экспозиции и заполнения центров адсорбции на интерфейсе атомы дейтерия могут распространяться на всю поверхность наночастиц. Результаты квантово-химических расчетов качественно соответствуют нашим экспериментальным результатам.

Работа поддержана РФФИ (гранты №№ 17-03-00275 и 18-03-00060).

- [1] Scanning Tunnelling Microscopy I. General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces / Eds. Guntherodt H.-J., Wiesendanger R. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 280 p.
- [2] Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кулак А.И., Николаев С.А., Шуб Б.Р. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. С. 539.

Мультиплетная теория катализа А.А.Баландина: историческая веха или действующая парадигма?

¹Локтева Е.С.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, e.lokteva@rambler.ru

Российский ученый А.А.Баландин в 1920-х годах одним из первых в мире начал разработку теории гетерогенного катализа. По мере развития науки о катализе он постоянно видоизменял и совершенствовал свою теорию, например, дополнил принцип геометрического соответствия принципом энергетического соответствия. На основе принципов, заложенных в мультиплетную теорию катализа, возникли и получили дальнейшее развитие новые представления о механизмах каталитического действия, в первую очередь гетерогенных катализаторов гидрирования. А.А.Баландин постоянно работал над усовершенствованием предложенного подхода к объяснению и предсказанию каталитического действия гетерогенных катализаторов, и многие выдающиеся химики в России и в мире считают себя его последователями. Неразрывная связь каталитических свойств гетерогенных катализаторов со структурой и энергетическими свойствами их поверхности, обоснованная А.А.Баландиным на современном ему уровне знаний, послужила основой для дальнейшего развития представлений о катализе усилиями М.Будара, М.Темкина, Дж. Хориути, Г.Эртла и многих других. В лекции будут представлены данные об исторических аспектах теории А.А.Баландина и анализ их применимости на современном уровне развития науки о катализе.

Теоретические представления, предложенные и развитые А.А.Баландиным, послужили основой для создания практически важных процессов гидрирования и дегидрирования, которые позволили в промышленных масштабах получать мономеры для искусственного каучука.

Настоящий ученый-исследователь, А.А.Баландин благодаря работе смог преодолеть трудные повороты судьбы, всегда был полезен своей стране.

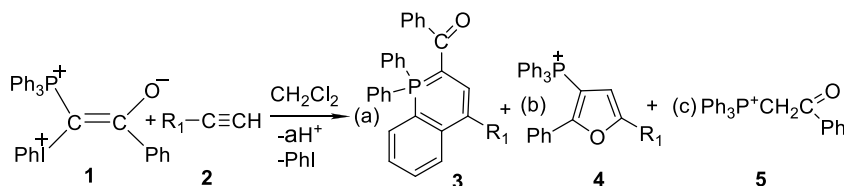
- [1] Баландин А.А. К теории гетерогенных каталитических реакций. Модель гидрошенизационного катализа. // Журн. Росс. Физ.-хим. об-ва. Ч. химич. 1929. Т.61. Вып. 6. С. 909
- [2] Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Часть I. Структурные факторы в катализе. Изд-во МГУ. 1963. 104 с.
- [3] Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Часть II. Энергетические факторы в катализе. Изд-во МГУ. 1964. 244 с.
- [4] Баландин А.А. Современное состояние теории гетерогенного катализа. М.: Изд-во Наука. 1968. 202 с.
- [5] Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Часть III. Теория гидрогенизации. Классификация каталитических органических реакций. Теория сложных реакций. Структурная алгебра в химии. М.: Изд-во МГУ. 1970. 476 с.
- [6] Клабуновский Е.И., Соловьев Ю.И. Алексей Александрович Баландин. 1898-1967. К 100-летию со дня рождения. М.: Наука. 1998. 184 с.
- [7] Алексей Александрович Баландин (Материалы к библиографии ученых СССР. Сер. химических наук, вып. 28). М.: Изд-во АН СССР, 1958. 73 с.

Как детальное исследование кинетики органической реакции меняет представление о ее механизме: взаимодействие смешанных фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами

Некипелова Т.Д.

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, г. Москва,
nekip@sky.chph.ras.ru

В настоящее время смешанные фосфониево-иодониевых илиды, соединения с несколькими реакционными центрами, широко исследуются с целью синтеза на их основе труднодоступных и новых гетероциклических соединений. При взаимодействии смешанных фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами при комнатной температуре без катализаторов с препаративными выходами образуются важные гетероциклические соединения: фосфорсодержащие гетероциклы **3** и замещенные фураны **4** (схема, противоион BF_4^- опущен). Соотношение целевых продуктов и их выходы зависят от строения илида и ацетилена и их концентраций. При этом реакция для одних пар реагентов протекает только при облучении, а для других – сразу после их смешения.



Предложенный ранее механизм образования целевых продуктов включал отщепление PhI с образованием карбокатиона, из которого в параллельных реакциях образуются конечные продукты [1]. В результате комплексного исследования кинетики реакции методами ^{31}P и ^1H ЯМР и ЭПР установлен радикальный механизм реакции, показано, что образование целевых гетероциклов происходит в независимых процессах, причем фуран **4** образуется в радикальной паре, о чем свидетельствует ХПЯ (эмиссия) в спектрах ^{31}P и ^1H ЯМР, а фосфинолин **3** – из вторичных радикальных интермедиатов [2]. В лекции также будут рассмотрены следующие вопросы: (1) почему реакция происходит только в CH_2Cl_2 при концентрации илида >0.01 М [3], (2) чем обусловлен автокатализ реакции [4] и (3) пути повышения выхода целевых продуктов.

Работа выполнена в рамках Гос. задания (тема № 1201253303).

- [1] Matveeva E.D., Podrugina T.A., Taranova M.A., Borisenko A.A., Mironov A. V., Gleiter R., Zefirov N.S. // *J. Org. Chem.* 2011. V. 76. P. 566.
- [2] Некипелова Т.Д., Каспаров В.В., Коварский А.Л., Воробьев А.Х., Подругина Т.А., Виноградов Д.С., Кузьмин В.А., Зефилов Н.С. // *Докл. АН.* 2017. Т. 474. № 6. С. 707.
- [3] Levina I.I., Klimovich O.N., Bormotov D.S., Vinogradov D.S., Kononikhin A.S., Dement'eva O.V., Senchikhin I.N., Podrugina T.A., Nikolaev E.N., Kuzmin V.A., Nekipelova T.D. // *J. Phys. Org. Chem.* 2018. V. 31, P. e3844.
- [4] Некипелова Т.Д., Подругина Т.А., Виноградов Д.С., Демьянов П.И., Кузьмин В.А. // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. С. 45.

Формирование 3D каркасов и фазовые переходы углеродных нанотрубок в зависимости от параметров искрового плазменного спекания

Суслова Е.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва,
suslova@kge.msu.ru

Углеродные наноматериалы (УНМ) широко используются в катализе, адсорбции, медицине, в качестве материалов электродов устройств накопления и хранения энергии. Для практического использования УНМ особенно важны компактизированные образцы. При компактизации методом искрового плазменного спекания (ИП-спекания) возможно получать 3D-каркасы УНМ без потери их свойств – микро- и мезопористости, высокого значения удельной площади поверхности, а также проводимости.

В настоящей работе ИП-спекание углеродных нанотрубок (УНТ) проводили в интервале температур 1000-1800 °С и давлений 10-22 МПа, время процесса 15 мин. Полученные материалы исследовали методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, КР спектроскопией, термогравиметрического анализа, РФА, сорбтометрией, определены плотности полученных образцов. При всех режимах спекания происходила консолидация образцов, плотность их увеличивалась, а суммарный объем пор уменьшался с увеличением как давления, так и температуры ИП-спекания. Образцы УНТ, по данным КР и РФА, графитизировались. При 1300 °С и 22 МПа в образце УНМ появлялась аморфная фаза углерода.

Таким образом, при анализе большого количества экспериментальных данных, полученных как в настоящей работе, так и описанных в литературе, можно заключить, что при ИП-спекании происходит формирование 3D-каркаса из УНТ с одновременным совершенствованием графитовой структуры, либо фазовый переход с образованием наноалмазов [1].

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда,
проект РНФ 18-13-00217.*

- [1] Zhang F., Adam M., Ahmed F., Otterstein E., Burkel E. // *Diamond Rel. Mat.* 2011. V. 20. P. 853.

Каталитическая химия карбоциклических соединений на основе норборнадиена

Флид В.Р.

МИРЭА - Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, vitaly-flid@yandex.ru

Напряженные карбоциклические соединения – интересные и перспективные объекты в органической химии углеводов и их производных. Применение каталитических методов и подходов позволяет получать на их основе уникальные структуры с заданными свойствами при помощи весьма ограниченного количества технологических стадий. Особенность таких реакций связана с возможностью использования дополнительной энергии напряжения, заключенной в молекуле, что является важным для решения вопросов селективности различного уровня.

Перспективными представителями таких соединений являются норборнадиен (НБД) и его производные [1]. Каталитические процессы с их участием открывают широкие возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводов. Эффективное использование и сочетание разнообразных синтетических приемов, таких как циклодимеризация, содимеризация, метатезис и аллилирование широкого круга норборненов и норборнадиенов, позволяет разработать уникальную стратегию получения насыщенных и ненасыщенных карбоциклических структур.

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере реакций гомодимеризации и аллилирования НБД и норборненов, содимеризации НБД с эфирами акриловой кислоты и метилвинилкетонем показана возможность регулирования скоростью и селективностью различного уровня, в том числе осуществлять энантиоселективные синтезы. Исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы.

Установлены факторы, влияющие на направления реакций. Селективность и количество циклов зависят от состава каталитической системы и эффективного заряда на металле. Разработаны новые технологичные гетерогенные катализаторы для реакций с участием НБД. Проведено сопоставление эффективности применения гомогенных металлокомплексных и гетерогенных катализаторов, выявлены общие черты и различия в реакционных механизмах.

Выполнено квантово-химическое моделирование никель-катализируемых процессов с участием НБД. Теоретические подходы позволили осуществить молекулярный дизайн каталитических систем, детализировать механизмы, предсказать наиболее вероятные маршруты реакций и оптимизировать условия их протекания.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 18-13-00415).

[1] Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. // *Успехи химии*. 2018. Т 87. С. 1169.

Ферментативные реакции: от молекулярного моделирования до стационарной кинетики Михаэлиса-Ментен

^{1,2}Хренова М.Г.

¹ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, [e-mail: khrenova.maria@gmail.com](mailto:khrenova.maria@gmail.com)

²МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

В докладе будут обсуждаться примеры изучения механизмов ферментативных реакций с последующим сопоставлением с экспериментальными данными. Зачастую экспериментальное изучение таких процессов сводится к определению кинетики реакции в стационарных условиях Михаэлиса-Ментен. Это предполагает наличие большого избытка субстрата по сравнению с ферментом. В качестве результата получают два параметра – каталитическая константа k_{cat} , определяющая эффективную скорость процесса, и константа Михаэлиса K_M , имеющая отношение к связыванию фермента с субстратом. Гораздо более дорогостоящие и сложные в реализации эксперименты, так называемые измерения в режиме единичного каталитического цикла, позволяют определить большее число кинетических параметров, в ряде случаев даже константы скоростей всех элементарных стадий. Ещё большей детализации можно достичь при проведении молекулярного моделирования: полное описание последовательности всех элементарных стадий позволяет составить наиболее полную кинетическую схему. На примере практически важных задач определения механизмов гидролиза цефалоспориновых соединений металло-бета-лактамазой, гуанозинтрифосфата белковым комплексом Ras-GAP и процесса созревания фитохрома *miRFP670* с двумя возможными ковалентными аддуктами будет продемонстрировано как можно сопоставлять данные расчетов и эксперимента.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-29-13006)

- [1] Grigorenko B. L., Khrenova M. G., Nemukhin A. V. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 23827.
- [2] Khrenova M. G., Kulakova A.M., Nemukhin A. V. // *Org. Biomol. Chem.* 2018. V. 16. P. 7518.
- [3] Khrenova M. G., Nemukhin A. V. // *J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 122. P. 1378.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Моделирование взаимодействия цианидных комплексов меди и карбеноподобных центров промышленных углеродных сорбентов методами квантовой химии

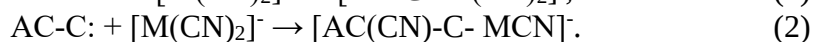
¹Агафонов А.А., ¹Андреева Ю.А., ¹Пичугина Д.А., ²Воробьев-Десятовский Н.В.

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, andrew.a.agafonov@gmail.com

²ЗАО «Полиметалл Инжиниринг», Санкт-Петербург

Активные угли (АУ) используются в качестве сорбентов в промышленных процессах извлечения благородных металлов из цианидных растворов и пульп [1,2]. Механизм сорбции цианидных комплексов металлов на поверхности АУ не известен, что препятствует созданию эффективных технологий извлечения металлов сорбционными методами. Сложность в исследовании сорбции цианидных комплексов металлов на поверхности активных углей обусловлена неоднородностью поверхности сорбента. В докладе представлены результаты квантово-химического моделирования взаимодействия $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ с карбенами, моделирующими активный центр АУ. Расчет проводился методом DFT, PBE в программе Природа.

Рассмотрено два механизма взаимодействия $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ с АС-С: - присоединение комплекса металла (1) или замещение CN- лиганда на карбеновый лиганд (2):



В качестве модели активного центра АУ рассмотрен ароматический карбен АС-С: (рис. 1а), оптимизированные структуры продуктов реакции (1) и (2) для $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ показаны на рисунке 1б и 1в. Для реакций (1) и (2) были рассчитаны изменение энергии и изменение стандартной энергии Гиббса при 298К. Установлено, что взаимодействие $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ с АС-С: проходит по первому механизму ($\Delta_r G^0 = -10$ ккал/моль). Для $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ первая стадия образования $[\text{АС-С-Cu}(\text{CN})_2]^-$ более выгодна ($\Delta_r G^0 = -25$ ккал/моль). Комплекс $[\text{АС-С-Cu}(\text{CN})_2]^-$ может превращаться в $[\text{АС}(\text{CN})\text{-C-CuCN}]^-$ с последующим окислением меди.

Таким образом, показано, что цианидные комплексы меди будет связываться с карбеновыми центрами АУ, препятствуя сорбции цианидных комплексов золота.

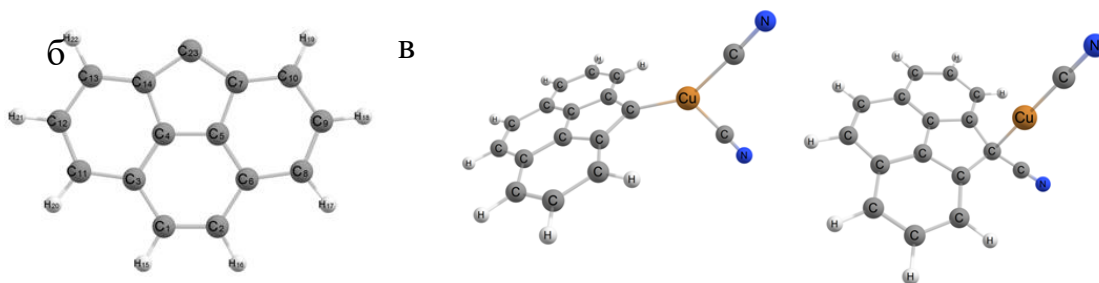


Рисунок 1. Оптимизированные структуры АС-С:, $[\text{АС-С-M}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{АС}(\text{CN})\text{-C-MCN}]^-$.

- [1] Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение //Л.: Химия. – 1984. – С. 126-137.
- [2] Меретуков М. А. Активные угли и цианистый процесс //М.: Руда и металлы. – 2007.

Металлсодержащие иммобилизованные ионные жидкости в окислительной десульфуризации – эксперимент и квантово-химические расчеты

¹Али-заде А.Г., ¹Иванин И.А.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, alializade11@gmail.com

Ужесточение требований к содержанию серы в моторных топливах стимулирует поиск новых путей очистки углеводородного сырья от сернистых соединений и совершенствование существующих технологий процессов обессеривания. Одним из перспективных направлений является применение иммобилизованных ИЖ для окислительного обессеривания нефтяного сырья. Целью настоящей работы является установление природы активности производных железа и меди, являющихся примером Фентоновских катализаторов пероксидного окисления серосодержащих соединений.

Получены имидазольные и алкиламмониевые ИЖ с Cu(I) и Fe (III) – содержащими анионами, иммобилизованных на силихроме. Состав и структура катализаторов исследованы физико-химическими методами (РФЭС, РФЛС, хроматомасс-спектрометрия в технике ПАЛДИ, элементный анализ, СЭМ-ЭДА). Полученные образцы протестированы в пероксидном окислении серосодержащих соединений углеводородного сырья метилфенилсульфида и производных тиофена, а также в десульфуризации дизельной фракции. При использовании Cu-содержащих композиций степень удаления серы составила более 90%, Fe-содержащих – более 95%.. Образцы сохраняют свою активность в 5 последовательных циклах указанных каталитических реакций. Проведены квантово-химические расчеты геометрической структуры и энергии образования π -комплексов тиофена с анионными хлоркомплексами меди (I). На основе квантово-химических расчетов и экспериментальных данных был предложен механизм каталитической реакции, который предполагает участие супероксид-ионов и гидроксохлоридных комплексов меди. Вклад гидроксильных радикалов в окисление тиофена, вероятно, зависит от нуклеарности комплексов меди в катализаторе.

Синтез бутадиена из пропилена и формальдегида на гетерополиокислотных катализаторах

Артюшевский Н.А., Коц П.А.

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

Бутадиен является важным промышленным продуктом и широко используется для получения различных каучуков и пластиков. Поскольку потребление бутадиена и стоимость сырья возрастают, интерес представляют альтернативные методы получения бутадиена из возобновляемых источников. Таким методом может быть конденсация пропилена и формальдегида по реакции Принса.

Гетерополиокислоты (ГПК) являются сильными кислотами Брёнстеда как в чистом виде, так и при нанесении на инертный носитель [1]. Показано, что такие системы являются эффективным катализатором реакции Принса [2], однако её механизм и закономерности протекания на данном катализаторе не установлены. Таким образом, целью исследований является разработка эффективного гетерополиокислотного катализатора синтеза бутадиена, определение оптимальных условий проведения процесса, а также закономерностей его протекания.

В ходе работы были синтезированы и исследованы катализаторы на основе ряда ГПК ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) на различных носителях (SiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , материалов SBA-15 и MCM-41). Оказалось, что каталитическая активность ГПК в синтезе бутадиена из пропилена и формальдегида изменяется в следующем ряду $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$. Установлено, что зависимость выхода бутадиена от содержания ГПК изменяется от 0,3 до 25 мг/(г_{кат}*ч) и имеет максимум, соответствующий массовой доле ГПК около 55%. При этом селективность по бутадиену практически не зависит от количества активного компонента и составляет около 65 атомных %. Кроме того, показано, что активность катализатора зависит от носителя, и наиболее предпочтительно использовать материалы на основе SiO_2 , поскольку катализаторы на их основе менее склонны к дезактивации.

Также исследована зависимость съёма бутадиена и селективности от температуры. Показано в интервале температур 194-358 °С съём бутадиена изменяется от 3 до 25 мг/(г_{кат}*ч), а селективность его образования от 43 до 65 атомных %. При этом и съём бутадиена, и селективность его образования имеют максимум при температуре 275 °С.

Также по данным термопрограммируемой десорбции аммиака установлено, что катализаторы на основе ГПК содержат как сильные, так и слабые кислотные центры (десорбция происходит в температурном интервале 200-600 °С). Доказано, что каталитической активностью обладают лишь сильные центры. По данным ИК-спектроскопии молекул зондов установлено, что в зависимости от содержания ГПК количество кислотных центров Бренстеда и Льюиса изменяется от 50 до 500 и от 20 до 40 мкмоль/г соответственно.

[1] Misono M. // *Chemical communications*. 2001. V. 13. P. 1141.

[2] Sushkevich V., Ordonsky V., Ivanova I. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 6354.

Моделирование задержек самовоспламенения метановоздушных смесей с добавками лёгких алканов

¹Арутюнов А.В.

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, aarutyunovv@gmail.com

Наличие в попутных нефтяных газах (ПНГ) значительного количества гомологов метана с низкой устойчивостью к детонации делает их непригодными для использования в качестве топлива. Для экономической оценки эффективности применения существующих, а также новых способов снижения концентрации гомологов метана в топливе необходимо знать предельно допустимое их содержание. Одной из важнейших и наиболее информативных характеристик, определяющих детонационную стойкость газовых смесей, является время задержки их самовоспламенения. В работе приводятся результаты расчета задержек самовоспламенения бинарных и тройных стехиометрических метановоздушных смесей с добавками алканов C₂-C₅, полученных компьютерным моделированием с использованием детальной кинетической модели NUI Galway [2].

Получено удовлетворительное согласие результатов компьютерного моделирования с ранее полученными экспериментальными данными [3]. Подтверждена экспериментально обнаруженная возможность изменения относительного промотирующего эффекта различных алканов в разных температурных интервалах. Теоритически подтверждено наличие синергетического эффекта промотирования при добавлении к метану двух различных алканов. Представлены аналитические формулы для времени задержки самовоспламенения в рассматриваемых смесях в диапазоне начальных температур $800 \leq T_0$ (K) ≤ 1000 и мольных долей добавленного алкана $1 \leq \alpha_{C_nH_{2n+2}}$ (%) ≤ 20 ($1 < n < 6$).

Выражение для времени задержки самовоспламенения в двойных смесях:

$$\tau = A \exp(B/T_0) \gamma X^v \quad (1),$$

Выражение для времени задержки самовоспламенения в тройных смесях:

$$\tau = A \exp\left(\frac{B}{T_0}\right) \gamma (X_{F2} + X_{F3})^v \quad (2).$$

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00858)

- [1] Solov'yanov A A 2015 Problems of Oil Associated Gas Utilization in Russia *Neftegazokhimiya* **No. 1** 12–16
- [2] Combustion Chemistry Center at NUI Galway: Database Mechanism of Natural Gas (including C5) Oxidation.
http://c3.nuigalway.ie/media/researchcentres/combustionchemistrycentre/files/mechanismdownloads/nc5_49_mech.dat
- [3] Troshin, K.Ya., A.V. Nikitin, A.A. Belyaev, A.V. Arutyunov, A.A. Kiryushin, and V.S. Arutyunov. Experimental determination of self-ignition delays of mixtures of methane with light alkanes. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. In press.
- [4] Belyaev A A, Nikitin A V, Toktaliev P D, Vlasov P A, Ozerskiy A V, Dmitruk A S, Arutyunov A V and Arutyunov V S 2018 Analysis of Literature Models of Oxidation Of Methane at Moderated Temperatures *Combustion and Explosion* **11** 19-26

ЭПР спектроскопия парамагнитных центров в оксиде графита

¹Аствацатуров Д.А., ¹Воробьев А.Х.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, ASTVaaaa@yandex.ru

Углеродные материалы, в частности, оксид графита привлекают к себе интерес исследователей как с практической, так и с фундаментальной точек зрения. Оксид графита представляет собой слоистый материал, получающийся окислением графита в кислой среде. Известно, что оксид графита содержит парамагнитные центры и обладает собственным сигналом ЭПР, отличающимся от сигнала ЭПР исходного графита. Свойства этих центров в настоящее время изучены недостаточно, а их химическая природа в литературе описывается гипотетически. Целью данной работы является установление природы парамагнитных центров в оксиде графита путем анализа данных ЭПР спектроскопии и квантово-химического расчета.

В настоящей работе изучался оксид графита, полученный по методике Броуди (B-GO). Полученный образец вакуумировался до давления $5 \cdot 10^{-3}$ торр. Спектры ЭПР регистрировались в X-диапазоне (Bruker EMX Plus) и Q-диапазонах (Bruker Elexus).

Было показано, что спектр ЭПР образца содержит основной сигнал ($g=2,003$), а также может содержать дополнительные компоненты (сателлиты) с расщеплением $\sim 10,4$ Гс, что согласуется с литературными данными. Обнаружено, что при обработке образца тяжелой водой сателлиты в спектрах ЭПР исчезают, но наблюдается плохо разрешенная СТС на центральном сигнале спектра ЭПР. Таким образом, показано, что в оксиде графита имеется парамагнитный центр, содержащий водород. При увеличении рабочей частоты прибора (Q-диапазон) регистрируются сателлиты с увеличенным расщеплением в 37 Гс. Эти наблюдения позволяют отнести сателлиты к запрещенным переходам в парамагнитном центре. Методом моделирования спектров показано, что спектр ЭПР оксида графита состоит из спектров от двух парамагнитных центров. Оценены их магнитные параметры и содержание. Обсуждаются возможные структуры парамагнитных центров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №18-33-00439 мол_а и №18-29-19120)

Кинетические свойства и стабильность новых дрожжевых оксидаз D-аминокислот

^{1,2}Атрошенко Д.Л., ^{1,2}Шеломов М.Д., ³Эльдаров М.А., ^{1,2,3}Тишков В.И.

¹Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия;

²ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия;

³ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия;

Оксидаза D-аминокислот (DAAO) является ферментом, выполняющим важные биологические функции. DAAO содержит молекулу FAD и катализирует реакцию окисления D-аминокислот в соответствующие α -кетокислоты с образованием пероксида водорода и иона аммония. DAAO находит широкое практическое применение в тонком органическом синтезе, медицинской диагностике и фармацевтической промышленности. В настоящее время фермент привлекает все больше внимания как объект биохимических исследований в различных организмах.

Обычно в живых организмах выделяют два типа оксидаз: обычная DAAO с широким профилем субстратной специфичности и DAAO, высокоспецифичная к отрицательно заряженным остаткам D-аспарагиновой и D-глутаминовой кислоты (DASPO). Группой Эльдарова М.А. было обнаружено наличие 4-х генов, кодирующих оксидазы D-аминокислот в дрожжах *Ogatea polymorpha* DL1. Это уникальный случай и задача определения функций данных ферментов является важной с биохимической и эволюционной точек зрения.

В данной работе были охарактеризованы оксидазы D-аминокислот из дрожжей *Ogatea polymorpha* DL1. Были определены каталитические параметры с различными D-аминокислотами. Все ферменты обладают разными профилями субстратной специфичности. Изучены стабильность и активность ферментов в зависимости от pH и ионной силы буферных систем. Также были построены модельные структуры ферментов и изучены остатки, составляющие предположительные активные центры ферментов.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 17-04-01487 а)

Особенности исследования кинетических закономерностей поведения безлигандных катализаторов реакции кросс-сочетания Сузуки

¹Бахвалова Е.С., ¹Немыгина Н.А., ¹Никошвили Л.Ж., ²Kiwi-Minsker L.

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

² Тверской государственный университет, Тверь, liubov.kiwi-minsker@epfl.ch

Реакция кросс-сочетания Сузуки считается одним из самых важных процессов образования углерод-углеродной связи с практической точки зрения [1].

Традиционными катализаторами реакции Сузуки считают гомогенные комплексы палладия, однако их отделение и регенерация для повторного использования невозможны. В качестве аналогов, устраняющих данный недостаток, рассматривают безлигандные каталитические системы, представляющие собой палладий, иммобилизованный на твердые носители, а также его соли, в ходе реакции, выпадающие в хорошо отделяемый осадок в виде металлического палладия [2,3]. В катализаторах данного типа происходят различные динамические процессы (вымывание, рекристаллизация, агрегация металлических наночастиц), приводящие к тому, что палладий существует в нескольких формах, наиболее активной из которых считаются малые кластеры, формирующиеся *in situ* [4].

Постоянное взаимопревращение форм палладия (растворимые комплексы, кластеры Pd (0) или наночастицы) во время каталитического цикла, усложняет определение лимитирующей стадии и пути протекания механизма (гомогенный или гетерогенный) [5].

В рамках данной работы было проведено исследование кинетических особенностей реакции кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты с применением палладий содержащей каталитической системы «коктейльного» типа на основе сверхсшитого полистирола. Была выполнена серия опытов для изучения влияния основных параметров проведения реакции (скорости перемешивания, температуры, массы катализатора, концентрации основания и реагентов) на активность и селективность катализатора.

На основании полученных результатов было сделано предположение о том, что реакция протекает по гомогенному механизму. Было выяснено, что на скорость превращения 4-броманизола сильное влияние оказывает трансформация каталитически активной фазы наряду с условиями реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 15-19-20023)

- [1] Gujral S.S. // Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences. 2012. V. 2. Iss. 4. P. 351-367.
- [2] Pan C., Liu M., Zhang L., Wu H., Ding J., Cheng J. // Catalysis Communications. 2008. V. 9. P. 321-323.
- [3] Kumbhar A., Kamble S., Jadhav S., Rashinkar G., Salunkhe R. // Catal Lett. 2012. V. 142. P. 1388-1396.
- [4] Eremin D.B., Ananikov V.P. // Coordination Chemistry Reviews. 2017. V. 346. P. 2-19.
- [5] Kurokhtina A.A., Schmidt A.F. // ARKIVOC. 2009. V. 11. P. 185-203.

Гидрогенизация 4-гидроксинитроазобензола на никелевом и палладиевом катализаторах в водных растворах 2-пропанола

¹Хоанг Ань, ¹Белова А.В., ¹Лефедова О.В

¹ ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, Иваново, physchem.606@yandex.ru

Продукты гидрогенизации замещенных бензолов находят широкое применение в синтезе широкого спектра полупродуктов и красителей. В литературе неоправданно мало внимания уделяется изучению кинетики и стадийности превращений соединений, имеющих в своем составе две и более групп, способных активно взаимодействовать с водородом в условиях гидрогенизации.

Цель работы – выяснение причин влияния состава растворителя на скорость превращения нитро- и азогрупп на примере 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (НАБ) на скелетном никеле и нанесенном палладиевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола. В качестве среды использовали водные растворы 2-пропанола различного состава при соотношении «катализатор:гидрируемое соединение», обеспечивающем пропорциональную зависимость наблюдаемой скорости реакции от количества катализатора.

Промежуточными продуктами гидрогенизации НАБ являются 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (ААБ) и 4-нитроанилин (НА), образующиеся, соответственно при селективном превращении нитро- и азогруппы в молекуле НАБ. Полное восстановление нитро- и азогрупп в НАБ приводит к образованию 1,4-фенилендиамина и 3-амино-4-гидрокситолуола.

Экспериментально установлено, что введение добавки уксусной кислоты в водный раствор 2-пропанола азеотропного состава приводит к повышению вклада направления в схеме превращения НАБ, связанного с гидрированием азогруппы ($C^0=0.79$ ммоль, $g_{\text{кат}}=0.625$ г, $V_{\text{растворителя}}=100$ см³). По сравнению с нейтральным растворителем выход НА относительно ААБ возрастает в ~ 8 раз. Напротив, введение добавки гидроксида натрия, вызывает резкое повышение максимального содержания ААБ в ходе гидрогенизации – выход НА по сравнению с ААБ снижается в ~ 10 раз. Изменение максимальных количеств ААБ и НА в зависимости от состава растворителя хорошо коррелирует с изменением скоростей гидрогенизации индивидуальных соединений, имеющих только одну по

отношению к водороду реакционноспособную группу, соответственно, 4-нитроанилином и 4-аминоазобензолом.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что увеличение скорости гидрирования азогруппы обусловлено увеличением содержания слабосвязанных форм адсорбированного водорода при введении кислоты в состав растворителя.

Замена скелетного никеля на нанесенный палладиевый катализатор вызывает резкий рост скоростей превращения обеих групп и влияние состава растворителя на селективность гидрогенизации НАБ нивелируется. По мнению авторов это обусловлено высоким содержанием растворенного водорода, характерным именно для нанесенных палладиевых катализаторов.

Особенности кинетики нуклеации наночастиц магнетита в среде гуминовых кислот

Бондаренко Л.С.¹, Кыдралиева К.А.¹

¹Московский авиационный институт, 125993, Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, г. Москва

Магнитные наночастицы, в частности наночастицы (НЧ) оксида железа – суперпарамагнитного магнетита (Fe_3O_4), являются объектом всестороннего изучения и в последние десятилетия находят широкое применение во многих областях науки, медицины и промышленности [1]. Непосредственно НЧ оксидов редко используют без оболочки из-за склонности к агрегированию вследствие высокой поверхностной энергии. В качестве стабилизирующего полимера часто используют гуминовые кислоты (ГК). Они склонны уменьшать агрегацию и осаждение посредством электростатических и стерических эффектов [2].

Контроль над размером и полидисперсностью НЧ при стабилизации ГК может быть осуществлен в течение очень короткого периода нуклеации, так как конечное число частиц определяется окончанием процесса зародышеобразования, и оно не меняется в процессе роста частиц, при условии, что можно пренебречь процессами агрегации и коалесценции. Настоящая работа направлена на выявление особенностей формирования наночастиц магнетита при их стабилизации ГК по показателям среднего размера и гидродинамического диаметра наночастиц.

Синтез наночастиц магнетита Fe_3O_4 проводили методом соосаждения солей железа (II) и (III). В качестве исходных гуминовых препаратов был выбран коммерчески доступный гумат калия. Сорбционную способность Fe_3O_4 по отношению к ГК исследовали добавлением после стадии формирования наночастиц магнетита растворов ГК различной концентрации. Время введения ГК в систему с наночастицами магнетита варьировали от 20 до 600 сек.

Исследование сорбции ГК на разных стадиях формирования наночастиц магнетита показало, что время введения ГК от 20 до 600 с незначительно изменяет размер наночастиц от 15 до 12 нм, фазовый состав Fe_3O_4 не меняется при введении ГК.

Исследование кинетики сорбции ГК наночастицами магнетита показало, что при введении ГК после смешения солей железа площадь поверхности формирующихся наночастиц магнетита снижается симбатно с увеличением времени реакции от 20 до 600 с. Этот процесс связан с термодинамической неустойчивостью наночастиц, приводящей впоследствии к их агрегации и увеличению размера. Увеличение концентрации введенных ГК от 0,1 до 0,6 г на 1 г Fe_3O_4 также приводит к уменьшению площади поверхности наночастиц Fe_3O_4 за счет связывания поверхностных ионов адсорбционного слоя Fe_3O_4 с ГК [3]. Время введения ГК в реакционную систему оказывает влияние на увеличение размера наночастиц. Максимальная сорбция ГК и соответственно максимальный выход композита достигается за 20 сек.

Данное исследование проводится в рамках гранта РФФИ 18-33-01270/18

- [1] Roth H.-C., Schwaminger S. P., Peng F., Berensmeier S. // Chemistry Open, 2016. – P. 183-187.
- [2] Philippe A., Schaumann G.E. // Environmental Science & Technology. 2014. V.48. No 16. P. 8946.
- [3] Illés E, Tombácz E. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 295. P. 115

Кинетические особенности синтеза композиционно-однородных сополимеров н-бутилакрилата и стирола с заданными показателями преломления

¹*Ваганов Е.В., ¹Перепелицина Е.О., ¹Курочкин С.А.*

¹ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
e-mail: vaganov@icp.ac.ru

В настоящее время большое внимание уделяется «живой» радикальной полимеризации (РП), протекающей по механизму обратимой передачи цепи (RAFT или ОПЦ). Основным отличием ОПЦ-процесса от обычной РП является подавление квадратичной гибели макрорадикалов вследствие их обратимого взаимодействия со специальными веществами – ОПЦ-агентами [1,2].

В данной работе предложен синтез сополимеров н-бутилакрилата (БА) и стирола (СТ) методом РП в режиме ОПЦ с целью их использования в качестве модифицирующей добавки при получении ударопрочного полиметилметакрилата [3,4].

В работе синтезированы сополимеры БА и СТ (95:5 – 85:15 мас.%) в растворе толуола (50 мас.%), в присутствии ОПЦ-агента дибензилтретиокарбоната (БТК). В качестве инициатора использовали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН). В соответствии с законом «живых» цепей (варьированием $[БТК]_0$) получены сополимеры с расчетной молекулярной массой 5000, 10000, 50000, 100000 и 200000.

Методом изотермической микрокалориметрии исследована кинетика ОПЦ-сополимеризации БА и СТ (95:5 мас.%) и $[АИБН]_0 = 0.03$ моль/л при 80°C. Установлено, что с уменьшением концентрации БТК приводит к росту приведенной скорости полимеризации. При этом анализ образцов методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) показал, что экспериментальные значения молекулярных масс сополимеров совпадают с заданными для ММ = 5000 и 10000 и величина полидисперсности равна 1.2, что указывает на реализацию режима «живых» цепей в данных условиях. При уменьшении концентрации БТК (ММ = 50000, 10000 и 200000) экспериментальные значения ММ сильно расходятся с заданными, и параметр полидисперсности увеличивается, что указывает на протекание смешанного механизма «живой» и обычной РП.

При исследовании кинетики ОПЦ-сополимеризации БА и СТ (95:5 – 85:15 мас.%) и $[АИБН]_0 = 1/2[БТК]_0$ при 80°C установлено, что увеличение содержания стирола в растворе мономеров приводит к уменьшению максимальной приведенной скорости сополимеризации. Синтезируемые сополимеры характеризуются узким и унимодальным молекулярно-массовым распределением, определенным методом ГПХ. Значения экспериментальных и расчетных молекулярных масс для сополимеров совпадают, что может указывать на реализацию режима «живых» цепей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Наноструктуры».

- [1] Черникова Е.В., Сивцов Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2017. Т. 59. №2. С. 93.
- [2] Курочкин С.А., Грачев В.П. // Высокомолек. соед. С. 2015. Т. 57. №1. С. 26.
- [3] Patent US 5726245. 1998.
- [4] WO 2012/085487 A1.

Влияние условий синтеза на фазовый состав, и структуру крупнокристаллических монокристаллических порошков CZTS, Se

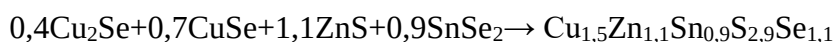
¹Варсеев Д.Н., ²Гапанович М.В., ¹Дремова Н.А., ^{1,2} Новиков Г.Ф.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет ФФХИ, Москва, dmivars@mail.ru

²ФБГУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, gmw1@mail.ru

В последнее время приобретает популярность новая отрасль – “порошковая” фотовольтаика, подразумевающая применения монокристаллических порошков CZTS для создания гибких солнечных батарей [1]. В данной работе исследовались особенности синтеза монокристаллических порошков CZTS,Se, состав и структура различных размерных фракций полученных образцов.

Синтез кестерита проводился из бинарных прекурсоров (CuX, ZnX и SnX (X=S, Se)) в среде KI по следующей схеме:



После синтеза вещество было разделено на фракции различных размеров при помощи соответствующих сит. Исследование фазового состава проводилось методом РФА (АДП-2-01, излучение Cu-Kα) и рамановской спектроскопии (Bruker Senterra micro-Raman system, излучение 532 нм) и электронной микроскопии (Zeiss LEO SUPRA 25). Было определено, что размерные фракции вещества имеют различный состав и параметры кристаллической решетки. Было показано, что для фракций со средним размером частиц менее 70 мкм присутствуют яркие линии примесной фазы, которые ослабевают при уменьшении размера частиц. При этом преобладающей фракцией является кестеритная (сингония тетрагональная, I-42m). При этом, как следует из рамановских спектров, для полученной нами фракции с размером частиц <40 мкм характерны линии кестерита, не содержащего селена тогда как для остальных фракций – линии кестеритов смешанного состава. Полученные данные приведены в сводной таблице.1:

Таблица1. Элементный состав различных размерных фракций в мол.%

d, мкм	Cu,	Zn	Sn	S	Se	a, Å	c, Å
<40	6,97	20,78	16,46	13,67	42,12	5.59	10.76 0
40- 50	3,87	13,89	24,93	11,89	45,42	5.615	10.78 8
50- 70	5,20	11,59	23,77	12,33	47,10	5.598	10.97 3
70- 90	12,82	14,84	18,35	10,66	43,32	5.592	10.95 4

Как видно из таблицы, при изменении размера частиц меняется количество меди. При этом максимальное ее количество содержит фракция 70-90 мкм. Можно предположить, что наблюдаемое явление обусловлено разной скоростью роста частиц в зависимости от их состава, что может быть обусловлено разной растворимостью в расплаве KI, однако для подтверждения данного предположения требуются дальнейшие исследования.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, номер соглашения 14.613.21.0065 (уникальный идентификатор проекта RFMEF161317X0065)

[1] S. Hall, J. Szymanski, J. Stewart // Canadian Mineralogist.1978.V. 16.P.131–137.

Анализ углеродных точек, синтезированных из ароматических молекул при облучении фемтосекундными лазерными импульсами

^{1,2}Васин А.А., ^{1,2}Гулин А.А., ²Астафьев А.А., ²Шахов А.М., ^{1,2}Надточенко В.А.

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

² Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, a2vasin@yandex.ru

По сравнению с полупроводниковыми квантовыми точками и органическими красителями, углеродные квантовые точки обладают рядом преимуществ: высокой растворимостью в воде, химической инертностью, низкой токсичностью, биосовместимостью и высокой устойчивостью к фотообесцвечиванию. Данные свойства обеспечивают большой потенциал для применения в различных областях: биосенсинг, наномедицина, фотокатализ, электрокатализ, а также для адресной транспортировки лекарств [1,2].

В данной работе были синтезированы три образца углеродных точек при помощи облучения фемтосекундным лазером орто-фенилендиамин (образец 1 с начальной концентрацией 70 мг/мл и образец 2 с начальной концентрацией 1 мг/мл) и пара-фенилендиамин (образец 3 с начальной концентрацией 1 мг/мл) растворенных в ацетонитриле. Образец 1 облучался в течение 5 минут, образец 2 – 10 часов, образец 3 – 2 минуты. Параметры излучения: длина волны 800 нм, частота повторения 1 КГц, длительность импульса 100 фс, мощность 1 Вт. В результате синтеза в растворе образовался темный осадок.

Для всех растворов были получены спектры флюоресценции. Как видно из рисунка 1а положения максимумов флюоресценции для всех трех образцов не совпадают.

При помощи метода времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов (ToF-SIMS) было произведено сравнение состава образцов между собой и с орто-фенилендиамином. Было обнаружено более высокий выход ионов азота в образцах по сравнению с орто-фенилендиамином, что, скорее всего, указывает на участие в реакции растворителя. К тому же в образцах выявлен значительный сигнал пика $C_6H_5^+$, что, вероятно, свидетельствует об участии в реакции фенилендиамина. При анализе данных был применен метод главных компонент (РСА) позволяющий произвести сравнение масс-спектров и выявить достоверность их различия. Было установлено значимое различие между тремя образцами, что указывает на различные механизмы протекания химической реакции (рис. 1б).

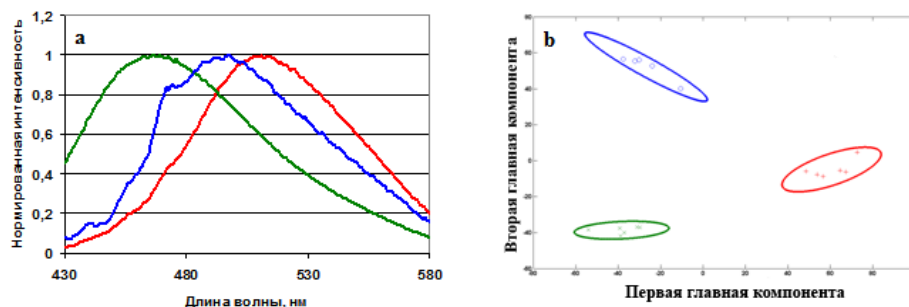


Рис.1 а – нормированные спектры флюоресценции при длине волны возбуждения 410 нм, б – Анализ масс-спектров углеродных точек методом главных компонент. Красный – образец 1, зеленый – образец 2, синий – образец 3. Овальная обводка показывает 95% доверительный интервал.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант №18-03-01121)

- [1] Singh I., Arora R., Dhiman H., Pahwa R. // *Turk. J. Pharm. Sci.*, 2018. V. 15(2). P. 219-230.
- [2] Shi Y., Wei S., Zhiqiang G. // *Chem. Soc. Rev.*, 2015. V. 44(1). P. 362-381.

**Криохимический синтез нанокомпозитов железа с диоксидом,
стабилизированных ПВС**

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

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

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

В ходе настоящей работы было проведен низкотемпературный синтез гибридных композитов Fe/диоксидин, представляющих собой согласно ИК – и УФ-спектрам, микрофотографиям ПЭМ, рентгеновским и электронным дифрактограммам органические частицы размером 50-400 нм, включающие наночастицы железа размером 2-10 нм. Наночастицы железа для включения в гибридные системы были получены восстановлением хлорида железа III боргидридом натрия при воздействии ультразвука. Для предотвращения окисления железа в данных композитах кислородом воздуха, они были включены в матрицы ПВС

Антибактериальная активность полученных систем в отношении *E. coli* и *S. aureus* оказалась не ниже активности диоксида и значительно превышала активность наночастиц железа.

Работа выполнена при поддержке РФФ - 16-13-10365

Синтез трёхкомпонентной никель-молибден-магниевой оксидной системы модифицированным золь-гель методом

^{1,2}Веселов Г.Б., ^{1,2}Карнаухов Т.М., ²Ведягин А.А.

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

² ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, AndreyVeselo@yandex.ru

Никель-молибденовые катализаторы используются в различных процессах: получение углеродных нанотрубок, паровая конверсия углеводородов, окислительная конверсия сжиженных углеводородов (СУГ), гидрирование, гидродесульфуризация, причём соотношение металлов и метод приготовления системы могут значительно влиять на её свойства.

Одним из наиболее перспективных к настоящему времени способов синтеза оксидных систем является золь-гель метод. Его ключевыми стадиями являются получение микродисперсного коллоида – золя, с последующим сшиванием его в трёхмерную сетку геля. Золь-гель метод предоставляет большой спектр возможностей надёжного регулирования текстуры и способности к восстановлению получаемой оксидной системы.

В рамках данной работы была синтезирована трёхкомпонентная система $\text{WO}_3\text{-NiO-MgO}$ с использованием модифицированного золь-гель метода. Навеску магниевой ленты растворяли в избытке метанола, затем добавляли толуол в качестве гель-стабилизатора в объёмном соотношении 1 : 1. Далее проводили стадию гидролиза, прикапывая приготовленный раствор соли-предшественника в течение 1 часа. Полученные коллоиды высушивали в чашках Петри в течение двух часов при комнатной температуре и прокаливали при постепенном повышении температуры от комнатной до 500 °С. При температуре 200 °С происходит удаление метанола и толуола из образца, а также разложение гептамолибдата аммония. В интервале 300 – 400 °С происходит разложение гидроксида магния и нитрата никеля (II). Нагрев до 500 °С необходим для окончательного разложения солей и полного удаления органических соединений из образца.

Приготовленные образцы были исследованы комплексом физико-химических методов. С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота установлено, что синтезированные образцы обладают развитой текстурой: высокими показателями удельной поверхности и суммарного объёма пор. Согласно данным, полученным методом

просвечивающей электронной микроскопии, структура образца составлена из пластинок диаметром в несколько нанометров. Данные элементного анализа образца свидетельствует о наличии мест, обогащенных атомами никеля и кобальта, высказано предположение о наличии равномерно распределенных по объёму образца молибденовых кластеров. Изучен фазовый состав приготовленного образца. Пики, соответствующие оксиду магния, смещены в сторону больших углов, что может свидетельствовать об образовании твёрдого раствора замещения состава $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Фаз, содержащих молибден, обнаружено не было.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН
(проект АААА-А17-117041710086-6)*

- [1] Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Karnaukhov T.M., Krivoschapkina E.F., Ilyina E.V., Maksimova T.A., Cherepanova S.V., Krivoshapkin P.V. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2017. V. 82. P. 611.

Двухстадийный синтез катализатора реакции олигомеризации на основе цеолита типа MEL с заданными физико-химическими и каталитическими свойствами

Воробкало В.А., Попов А.Г.

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

Важным процессом нефтепереработки является олигомеризация лёгких алкенов в углеводороды C₆-C₁₂, которые используются как высокооктановые компоненты бензинов. В качестве катализатора олигомеризации в настоящее время широко применяется цеолит структурного типа MFI. Цеолит структурного типа MEL, относящийся, как и цеолит MFI, к семейству пентасилов, может быть перспективным катализатором реакции олигомеризации. Из литературных данных известно об эффективности использования цеолита MEL в олигомеризации пропилена [1]. Однако нет данных об условиях получения цеолита MEL на его физико-химические каталитические свойства. Кроме того, закономерности процесса олигомеризации низших олефинов на цеолите MEL изучены недостаточно.

Настоящая работа посвящена разработке способов направленного регулирования морфологических, текстурных, кислотных характеристик катализаторов на основе цеолита типа MEL, а также их каталитических свойств в реакции олигомеризации бутиленов. Цеолиты MEL кристаллизовали гидротермально из реакционных смесей различного состава. Кристаллизацию проводили в одну стадию при температуре 150-170°C в течение 24-48 ч или в две стадии: при температуре 90°C в течение 24 ч и температуре 150-170°C в течение 24-48 ч. Физико-химические свойства цеолитов MEL исследовали с использованием методов РФА, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии и ТПД аммиака.

Показано, что проведение кристаллизации в две стадии позволяет получать фазово чистый цеолит типа MEL с иерархической пористой структурой (с размером кристаллов 1-2 мкм) или в виде нанокристаллов (200-300 нм). При этом в ходе одностадийной кристаллизации формируются кристаллы большего размера (2-5 мкм) и они содержат в качестве примеси цеолит MFI. Установлено, что решающим фактором, определяющим фазовый состав, морфологию и пористые характеристики получаемых цеолитов является отношение OH/SiO₂ в реакционной смеси. Выявлены закономерности формирования фаз MFI/MEL в ходе двухстадийной и одностадийной кристаллизации. Цеолиты MEL с разным размером кристаллов были испытаны в реакции олигомеризации бутенов. Каталитические характеристики были сопоставлены с промышленным катализатором на основе цеолита MFI.

Исследования выполнены в рамках Соглашения №14.610.21.0009 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI61017X0009).

- [1] Schwarz S., Kojima M., O'Connor C. T. Effect of tetraalkylammonium, alcohol and amine templates on the synthesis and high-pressure propene oligomerisation activity of ZSM-type zeolites //Applied catalysis. – 1991. – V. 73. – №. 2. – P. 313-330.

Кинетика радикальной полимеризации акриловых мономеров на основе лимонной кислоты

Гулямова И.Б., Мирзалимова С.А., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г.

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент
mmuxamediev@mail.ru

В последние годы в связи с расширением сфер применения и использования синтетических полиэлектролитов на основе N – замещённых амидов с ионогенными группами в разнообразных отраслях науки и техники, биологии и медицины значительно возрос интерес к проблеме синтеза и механизма образования этого класса полимеров. Радикальная полимеризация и сополимеризация ионогенных мономеров является распространённым и доступным путем получения таких полиэлектролитов.

Исследование особенностей радикальной полимеризации новых ионогенных мономеров представляет интерес не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения, так как управление процессами радикальной полимеризации и сополимеризации таких мономеров позволяет регулировать состав, строение и молекулярную массу полимеров. В качестве объекта исследования был выбран мономеры акриламидо-N-лимонная (AA-N-ЛК) и акриламидо-N-метилена лимонная кислоты (AA-N-МЛК). Выбор лимонной кислот в качестве объекта получения из них мономерного соединения обусловлено тем, что полимеры этих соединений обладают полиэлектролитными свойствами, не токсичны и не иммуногены и в результате метаболических превращений в организме образуют CO_2 и H_2O .

Радикальную полимеризацию мономеров изучали методом химического инициирования, используя в качестве инициатора — персульфат калия (ПСК) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) в водном растворе, dilatометрическим методом. Строение полученных полимеров доказывали ИК-спектроскопическим методом. Конверсия мономеров в полимер возрастает как с увеличением концентрации инициатора, так и продолжительности реакции полимеризации. Полученные данные показывают, что для всех изучаемых мономеров скорость полимеризации в водном растворе пропорциональна концентрации инициатора в степени $0,5 \pm 0,05$.

Скорость полимеризации мономеров увеличивается и с возрастанием концентрации мономеров. Порядки реакции полимеризации по мономеру составляют 1,5. Отличие порядка реакции по мономеру от теоретического первого, при полимеризации AA-N-МЛК и AA-N-ЛК свидетельствует об ассоциированности данных мономеров, характерной для карбоновых кислот.

При этом скорость радикальной полимеризации AA-N-МЛК больше, чем у AA-N-ЛК. Кванто-химические расчёты показали, что плотность электронов у двойной связи AA-N-МЛК намного меньше, чем у AA-N-ЛК. Скорее всего наличие метиленовой группы между амидной группой и остатком лимонной кислоты облегчает подвижность заместителя и увеличивает реакционную способность мономера.

Кинетическое моделирование окискрекинга легких алканов

¹Дмитрук А.С., ¹Комаров И.К.

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, anitadmitruk@gmail.com

Одним из эффективных способов переработки углеводородного сырья может оказаться окислительный крекинг легких алканов [1].

Для более глубокого исследования указанного процесса на примере окислительного крекинга пропана было проведено численное кинетическое моделирование с использованием 10-ти кинетических механизмов: UBC Mech 2.0 Kinetic mechanism[2], Methane/Propane oxidation mechanism[3], C₁-C₃ San Diego Mechanism[4], C₁-C₅ Alkane oxidation mechanism[5], BUTAN NUI[6], NG[7], NG2 LOW[7], NG3[8], Ranzi[9].

Первоначальный расчет был посвящен распределению конверсии пропана и кислорода в зависимости от температуры внутри реактора. Близкий к экспериментальным данным результат показали модели UBC Mech 2.0[2] и C₁-C₃ San Diego [4].

Одним из важных параметров описания процесса окисления пропана является максимальная концентрация образующихся непредельных углеводородов, в данном случае пропилена. Все модели показали выход пропилена через концентрационный максимум, что также наблюдалось и в эксперименте.

Следующая группа сопоставительных расчетов была произведена для окисления пропана в среде метана – основного компонента природного газа. В работе [10] было показано, что в исследуемых условиях метан заметно ингибирует реакции окисления, но слабо влияет на процессы чисто термического крекинга. Наиболее адекватно описывают данный эффект модели NUI [6].

Проведенный анализ применимости данных моделей показал, что все они малопригодны для этих целей. Это указывает на необходимость разработки более реалистической и адекватной модели процесса окислительного крекинга пропана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00858

- [1] Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю.//Успехи химии. 2017. №1. Р. 47-74
- [2] Huang, J. and Bushe, W. K// Combust.Flame. 2006. V. 144. P. 74-88.
- [3] Petersen E. L.// Proceedings of the combustion institute. 2007. V.31. №1. P. 447-454.
- [4] <http://maeweb.ucsd.edu/~combustion/cermech/>
- [5] Curran H. J.// Energy and Fuels. 2010. V.24. №3. P.1521-1528.
- [6] Curran H.J. // Energy and Fuels. 2010. V.24. №3. P.1617-1627.
- [7] <http://c3.nuigalway.ie/mechanisms.html>
- [8] Bourque G.// *Proc. ASME Turbo Expo.2008. V. 3. P.1051–1066.*
- [9] Ranzi E.// Progress in Energy and Combustion Science. 2012. V. 38. №4, P. 468-501.
- [10] Магомедов Р.Н., Никитин А.В., Савченко В.Н., Арутюнов В.С. //Кинетика и катализ. 2014. Т.55. № 5. С. 584

DFT-моделирование адсорбции водорода на интерфейсе наночастицы золота и подложке пиролитического графита

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

Институт химической физики РАН, Москва, mvgrishin68@yandex.ru

Интерфейс в системе нанесенной наночастицы металла и подложки может играть большую роль в адсорбционных процессах за счет неоднородного электронного строения, возникающего при трансформации атомной структуры наночастицы и контактной разности химических потенциалов наночастицы и подложки.

С целью исследования влияния интерфейса на взаимодействие газофазного реагента с наночастицей металла, нанесенной на подложку, проведено квантово-химическое DFT-моделирование адсорбции водорода на интерфейсе наночастицы золота, нанесенной на край графитовой плоскости (суперкластер Au13C138N1) с помощью программных пакетов OpenMX3.8 и QuantumEspresso5.4. Кроме того, адсорбция водорода на нанесенных на подложку высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) наночастицах золота размером примерно 5 нм исследована также с помощью сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС) [1]. В результате проведенного эксперимента выяснилось, что водород стабильно хемосорбируется на поверхности золотых наночастиц, что приводит к переходу металл-полупроводник типа проводимости последних. При этом массивное золото, как известно, химически инертный материал. Более того, поскольку СТМ/СТС позволяет измерять локальные свойства поверхности образца, установлено, что наиболее предпочтительной областью адсорбции водорода является интерфейс наночастицы золота и подложки ВОПГ.

Квантово-химическое моделирование влияния интерфейса подсистем золота и графита на взаимодействие с атомом водорода в суперкластере Au13C138 проводилось с помощью расчета энергетических спектров отдельных атомов в окрестности места адсорбции атома водорода для интерфейса и вершины кластера золота. Определено, что наибольшее изменение плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми претерпевает в случае адсорбции на интерфейсе, которым соответствуют и максимальные значения энергии адсорбции атома водорода, что согласуется с моделью центра d-зоны Норскова [2]. Различие в энергии адсорбции на интерфейсе и на кластере невелико, из чего можно сделать вывод о том, что миграция атомов водорода связана с переходами через значительный активационный барьер. Наибольшее влияние на энергию связи атомов водорода с кластером золота оказывает подвижность ближайших атомов золота.

Как видно, результаты компьютерного моделирования качественно согласуются с данными экспериментальных исследований.

(Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-53-00013, 17-03-00275, Расчеты производились на базе ресурсов МСЦ РАН)

- [1] Гришин М. В. и др. // Кинетика и Катализ. 2015. Т. 56. N. 4. С. 539-546.
- [2] Hammer B., Norskov J.K. // Surf. Sci. 1995. V. 343. P. 211-220.

Направления гидридного переноса в реакции аллилирования норборнадиена с использованием палладиевых каталитических систем

Дураков С.А., Флид В.Р.

МИРЭА - Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова,
Москва, s.a.durakov@mail.ru

Реакция каталитического аллилирования норборнадиена (НБД) отличается от широкоизвестных реакций аллильного замещения. Ее особенностью является регулируемая вариативность характера присоединения к НБД аллильного фрагмента, который может претерпевать значительные изменения, вплоть до разрыва С-С-связи [1]. Эта реакция открывает исключительные возможности для одностадийного синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов, содержащих метиленовые, винильные и метиленциклобутановые фрагменты.

Аллилирование НБД аллилформиатом (АФ) в присутствии Pd – катализаторов отличается от реакций с другими аллиловыми эфирами по характеру переноса водорода, позволяя также синтезировать структуры, содержащие в своем составе аллильные фрагменты [2]. Принципиальное отличие между двумя направлениями заключается в следующем. В первом случае аллильная группа, присоединяясь к НБД, теряет атом водорода (окислительное аллилирование), а во втором - присоединяет его от формильного фрагмента (восстановительное аллилирование). Подобная вариативность не наблюдается для никелевых каталитических систем.

На основе комплекса физико-химических, кинетических, электрохимических и изотопных методов существенно дополнены и конкретизированы схемы механизмов реакций аллилирования и гидроаллилирования НБД в присутствии соединений палладия. Экспериментально установлены направления протекания стадий β -гидридного переноса при взаимодействии НБД и АФ. Изотопными и кинетическими методами подтверждена определяющая роль этих стадий в каталитическом цикле, предложены способы регулирования направлений. Показано, что гидридный перенос имеет общий характер для всех продуктов и связан с разрывом связи С-Н, находящейся в β -положении относительно атома металла. Эта стадия является лимитирующей и может протекать с участием аллильного, норборненильного или формильного атома водорода [3].

Продемонстрирована возможность регулирования направлений палладий-катализируемого аллилирования для широкого круга НБН-производных при использовании АФ в качестве аллилирующего агента.

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

- [1] Евстигнеева Е.М., Манулик О.С., Флид В.Р. // Кинетика и катализ. 2004. №45. С. 188-191.
- [2] Столяров И.П., Гехман А.Е., Моисеев И.И., Колесников А.Ю., Евстигнеева Е.М., Флид В.Р. // Изв.АН.сер.хим. 2007. №2. С. 309-313.
- [3] Дураков С.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р., Гехман А.Е. // Изв.АН.сер.хим. 2018. №12. С. 2234-2240.

Влияние типа порообразующего компонента на химическую стабильность резорцинформальдегидных смол и эффективность извлечения Cs-137

^{1,2}Токарь Э.А., ^{1,2}Егорин А.М., ¹Мисько Д.С., ¹Мацкевич А.И.,

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия,

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия, andrey.egorin@gmail.com

В процессе эксплуатации объектов атомной промышленности образуются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) главным образом низкого и среднего уровня активности. Для очистки ЖРО наиболее предпочтительны фенольные и РФ-смолы в виду их высокой селективности по отношению к цезию, устойчивости к воздействию щелочных сред и возможности регенерации любыми сильными кислотами.

Однако известно, что ионообменные смолы фенольного и резольного типа химически не устойчивы и подвергаются окислению при длительном использовании их в щелочной среде, что приводит к деструкции и десорбции цезия.

В условиях динамической сорбции кинетические характеристики процесса сорбции Cs-137 будут лимитироваться главным образом гелевой диффузией. В таком случае повышение кинетических характеристик ионного обмена даст возможность повысить линейную скорость прокачки ЖРО через неподвижный слой РФ-смолы с сохранением высоких значений коэффициента очистки от Cs-137. Это позволит сократить время переработки и уменьшить разрушение ионита. Одним из способов повышения кинетических характеристик ионообменного процесса является формирование пористой структуры у полимера.

В данной работе были получены пористые РФ-смолы путём внесения неорганического наполнителя (CaCO₃) с последующим его выщелачиванием, а также путём полимеризации дисперсионной среды (толуол) высококонцентрированной эмульсии. Свойства пористых смол определяются природой и количеством вносимого порообразователя. Исследование сорбционных свойств показали, что в динамических условиях наилучшими характеристиками обладают образцы с 25мас% толуола и 10мас% CaCO₃, эффективность извлечения Cs-137 на данных образцах в 2 раза выше по сравнению с непористой смолой.

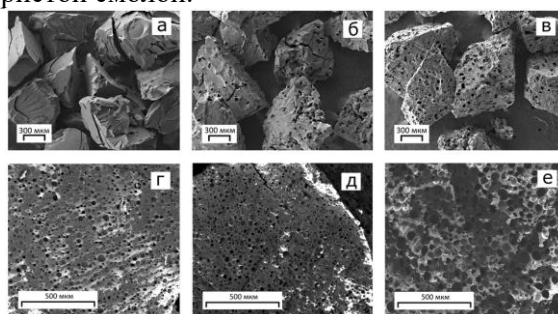


Рисунок 1 – СЭМ изображения РФ-смол; а, б, в – РФС-и, РФС-10% (CaCO₃), РФС-25% (CaCO₃), в, г, д - РФС-25% (толуол), РФС-35% (толуол), РФС-65% (толуол)

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 18-33-00458\18 мол _а

**Количественное определение серебра в гибридных системах
«Серебро-Тиохолестерин»**

Епишев В.В., Громова Я.А.

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

В настоящее время актуальным направлением в области фундаментальной науки и нанотехнологиях является получение новых гибридных наноматериалов. Создание гибридных металл-мезогенных наносистем на основе наночастиц серебра (НЧС) и холестерических лигандов, таких как холестерин и тиохолестерин, открывает возможность получения новых наноматериалов, сочетающих уникальные свойства как самих НЧС, так и мезогенных лигандов [1]. В связи с чем целью настоящей работы является количественное определение серебра в новой гибридной наносистеме «НЧС-Тиохолестерин» методами атомной абсорбции (ААС) и спектрофотометрии.

НЧС были получены методом борогидридного восстановления в двухфазной водно-органической системе с межфазным переносчиком и дальнейшей стабилизацией тиохолестерином [2]. Было определено содержание серебра в гибридных наносистемах в мольном соотношении «НЧС-Тиохолестерин» 1:2 и 1:5 соответственно. В случае спектрофотометрического определения серебра методом сухой минерализации его содержание составило $(2,35 \pm 0,05)\%$ и $(1,94 \pm 0,05)\%$, методом мокрой минерализации - $(2,38 \pm 0,03)\%$ и $(1,98 \pm 0,04)\%$ соответственно. Результаты количественного определения серебра в исследуемых наносистемах методом ААС – $(2,34 \pm 0,06)\%$ и $(1,91 \pm 0,07)\%$ методом сухой минерализации, и $(2,39 \pm 0,05)\%$ и $(1,96 \pm 0,04)\%$ методом мокрой минерализации. Доверительные интервалы среднего значения содержания серебра в образцах сопоставимы, однако предел обнаружения серебра методом ААС оказался значительно ниже.

Гибридные наносистемы «НЧС-Тиохолестерин» могут быть успешно использованы, как перспективные хиральные матрицы для разделения смесей оптически активных веществ методом хиральной хроматографии.

Моделирование неоднородной структуры шероховатой поверхности и самосогласование расчета скоростей адсорбции/десорбции и изотермы адсорбции на ней

Зайцева Е.С.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,
zaya261011@gmail.com

Традиционно структуру поверхности твердого тела при рассмотрении упрощают до монослойной границы раздела фаз, хотя на практике они обладают разной степенью шероховатости. Существуют два типа процессов создания шероховатых поверхностей: неравновесные процессы на границах раздела фаз (осаждение или конденсация атомов, их растворение, деформация сдвига, и т.д.) и равновесные процессы формирования шероховатости (тепловые движения поверхностных атомов твердого тела).

В данной работе построены модели равновесной и неравновесной шероховатых поверхностей адсорбента и процессы адсорбции/десорбции молекул на них [1]. В случае равновесного состояния границы раздела фаз шероховатая структура поверхности адсорбента моделировалась как область переменной плотности между фазами для заданной температуры, при которой изучается процесс адсорбции. В качестве неравновесной шероховатой поверхности исследовался концентрационный профиль в области между фазами, сформированный при высоких температурах и «замороженный» с понижением температуры до температуры проведения процесса адсорбции. Процесс адсорбции вызывает перестройку структуры равновесной поверхности адсорбента, но не меняет состояние «замороженной» поверхности.

В рамках построенных моделей рассчитаны скорости адсорбции/десорбции на шероховатых поверхностях и проведена проверка их самосогласованности с соответствующей изотермой адсорбции. Суть самосогласованности заключается в том, что приравнивая выражения для скоростей прямого и обратного направления реакции, должно получаться такое уравнение на равновесное распределение компонентов реакционной смеси, которое непосредственно следует из построения уравнения в равновесной теории [2-4]. Самосогласованность теории является одним из ключевых понятий физической химии конденсированных фаз.

Скорости адсорбции/десорбции в работе рассчитаны с учетом взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении, учитывающем эффекты корреляций взаимодействия частиц, а также для сравнения в приближении среднего поля (без эффектов корреляций). Получено, что пренебрежение эффектами корреляций взаимодействующих частиц приводит к нарушению условия самосогласованности термодинамических и кинетических уравнений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 18-03-00030a)

- [1] Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // *ЖФХ*. 2018. Т. 92. № 3. С. 473.
- [2] Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с.
- [3] Tovbin Yu.K. // *Progress in Surface Science*. 1990. V. 34. № 1-4. P. 1.
- [4] Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // *ЖФХ*. 2018. Т. 93. № 4. С. 508.

**Радиационно-химические превращения ацетилен и его
астрохимически-релевантных комплексов в условиях матричной
изоляции**

¹Засимов П.В., ^{1,2}Рязанцев С.В., ¹Фельдман В.И.

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, bulgacov2012@yandex.ru

²Центр энергетических технологий, Сколковский институт науки и технологий, Москва

Изучение радиационно-индуцированной эволюции вещества в космическом пространстве является одной из ключевых задач астрохимии. Важная информация о механизмах астрохимических процессов может быть получена из исследований с использованием метода матричной изоляции [1]. Ацетилен (C_2H_2) найден в различных внеземных средах (Титан, Плутон, кометные льды), причем он преимущественно встречается в качестве сопутствующего компонента во льдах на основе наиболее распространенных астрохимических молекул (CO , H_2O и др.) [2]. Это обуславливает значимый интерес к радиационной химии ацетилен и его астрохимически-релевантных комплексов. Кроме того, изучение радиационной химии комплексов позволяет понять влияние слабых межмолекулярных взаимодействий на радиационно-химические превращения молекул, что является одним из ключевых фундаментальных вопросов радиационной химии. Таким образом, целью данной работы является изучение радиационно-химических превращений ацетилен и его комплексов с CO и H_2O в условиях матричной изоляции.

Газовые смеси состава $C_2H_2/Y/Ng$ ($Y = CO, H_2O$; $Ng = Ar, Kr, Xe$; соотношение 1/0-3/1000) осаждались на охлаждаемую подложку криостата. Эффективное образование межмолекулярных комплексов состава $C_2H_2 \cdots Y$ наблюдалось в образцах, допированных Y компонентом (CO или H_2O). Полученные образцы матриц облучались рентгеновским излучением ($E_{eff} = 20$ кэВ) при 6 К. Идентификация продуктов радиационно-химических превращений и регистрация кинетических зависимостей проводились с помощью ИК-спектроскопии.

Проведенные исследования показали, что изолированный ацетилен при радиолизе претерпевает последовательное дегидрирование ($C_2H_2 \rightsquigarrow C_2H \rightsquigarrow C_2$). На основании сравнения радиационно-химических выходов расходования обнаружено, что C_2H_2 обладает наибольшей радиационной стойкостью среди изолированных углеводородов C_2 , а эффективность разложения ацетилен в матрицах растет в ряду $Kr < Xe < Ar$ [3].

Результаты выполненных экспериментов свидетельствуют о том, что комплексообразование C_2H_2 с CO и H_2O приводит к интенсификации разложения ацетилен при радиолизе, т.е. комплексы $C_2H_2 \cdots CO$ и $C_2H_2 \cdots H_2O$ расходуются быстрее, чем изолированные молекулы C_2H_2 , причем сила этого эффекта зависит от матрицы. Основными продуктами радиолиза комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ являются C_3O , HC_3O и $HCCCOH$, а комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ — H_2CCOH , H_2CCO , $HCCO$, CO и CH_4 . Таким образом, можно заключить, что радиационно-химические превращения комплекса $C_2H_2 \cdots CO$ происходят преимущественно

по пути наращивания углеродной цепи, а комплекса $C_2H_2 \cdots H_2O$ — по пути деструкции углеродной цепи.

По результатам проведенной работы предложен вероятный механизм радиолиза ацетилена и его комплексов с CO и H_2O в матрицах твердых благородных газов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 19-03-00579-а).

- [1] Feldman V.I., Ryazantsev S. V., Saenko E.V., Kameneva S.V., Shiryayeva E.S. // *Radiat. Phys. Chem.* 2016. V. 124. P. 7.
- [2] Knez C., Moore M. H., Ferrante R. F., Hudson R. L. // *ApJ*. 2012. V. 748. P. 95.
- [3] Ryazantsev S. V., Zasimov P. V., Feldman V. I. // *Radiat. Phys. Chem.* 2018. V. 151. P. 253.

Адсорбция и окисление СО на металлмодифицированных цеолитах

Иванин И.А., Кротова И.Н., Шилина М.И

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

Реакция селективного окисления СО в присутствии водорода имеет фундаментальную и практическую важность. В качестве катализаторов данной реакции используют системы на основе оксидов кобальта и церия. Использование цеолитов в качестве матрицы способствует формированию новых типов активных центров, что может являться путем к получению более стабильных и активных катализаторов.

Ранее было показано, что биметаллические кобальт-цериевые катализаторы на основе цеолита ZSM-5 проявляют активность в селективном окислении монооксида углерода, причём наблюдается синергизм действия двух металлов. Каталитическая активность зависит от порядка введения металлов и соотношения Со:Се. Целью данной работы являлось установление влияния соотношения металлов на состав активных центров катализатора методом ИК-спектроскопии диффузного отражения (ДО) адсорбированного СО. В качестве объекта исследования была выбрана серия катализаторов Со-Се-ZSM-5 с содержанием кобальта и церия 1 – 2,5% масс. и 0 – 4% масс. соответственно. Для спектральных исследований адсорбированного СО образцы подвергали предварительной термовакуумной обработке при 400 °С. Адсорбцию проводили при комнатной температуре при давлениях от 0,04 до 2,7 кПа. Монооксид углерода использовали не только в качестве тестовой молекулы для изучения электронного состояния металлов, но и в качестве восстанавливающего агента *in situ* для идентификации типов активных центров. В этом случае спектры адсорбированного СО регистрировались до и после термопрограммируемой обработки образцов в атмосфере СО при температурах 100-280 °С. В ИК-спектрах ДО кобальтсодержащих образцов в области валентных колебаний СО наблюдается широкая полоса при ~2200 см⁻¹, являющаяся суперпозицией полос, относящихся к ионам кобальта в ионообменных позициях цеолита, заряженным оксокомплексам и оксидам кобальта.

Соотношение интенсивностей отдельных компонентов спектра в области 2220-2170 см⁻¹ зависит от соотношения кобальта и церия, а также суммарного содержания переходных металлов в цеолите. В частности, в ИК спектрах биметаллических образцов появляется выраженное плечо в области 2175-2180 см⁻¹, которое может относиться к оксоструктурам, образованным при взаимодействии кобальта и церия. Возможное формирование смешанных оксокомплексов подтверждается данными по термопрограммируемому восстановлению катализаторов под действием СО. Оказалось, что в Со-ZSM-5 и биметаллических образцах с малым содержанием церия в окислении СО участвуют в основном оксо-катионы кобальта. При их восстановлении происходит образование Со⁺, регистрируемое по появлению полос поглощения в области 2140-2080 см⁻¹. Одновременно в ИК- спектрах наблюдается уменьшение интенсивностей полос в области 2220 – 2150 см⁻¹. В отличие от этого в присутствии церия (2-4,% масс) в образцах Со-Се-ZSM-5 уменьшение интенсивностей полос поглощения в этой области спектра обусловлено участием смешанных оксокомплексов в окислении СО. С формированием новых активных центров в биметаллических цеолитах может быть связана их повышенная каталитическая активность в окислении СО кислородом.

**Нитроксильный спиновый зонд в матрице D,L-полилактида:
устойчивость парамагнитного фрагмента и кинетика высвобождения в
биологическую жидкость**

¹Иванова Т.А., ¹Чумакова Н.А., ¹Голубева Е.Н.

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва,
Tatianaivanovamsu@gmail.com

Матрицы на основе синтетических биорезорбируемых полимеров, допированные биологически активными соединениями, являются перспективными материалами для изготовления временных протезов различных тканей и органов. Использование в качестве допантов веществ, включающих нитроксильный парамагнитный фрагмент, дает возможность контролировать процесс высвобождения биологически активного вещества, а также наблюдать за изменениями, происходящими внутри полимерной матрицы, без разрушения материала. Известно, что в среде биологических жидкостей, содержащих значительное количество восстановителей, нитроксильный фрагмент восстанавливается до гидроксилamina, в результате чего вещество теряет парамагнитные свойства. Данная работа посвящена выяснению кинетических закономерностей гибели нитроксильных радикалов внутри полимерной матрицы, помещенной в биологическую жидкость.

Приготовление вспененного D,L-полилактида с одновременной импрегнацией его стабильным нитроксильным радикалом TEMPONE производилось с использованием сверхкритического флюидного CO₂. Получаемые таким образом пористые образцы имеют систему взаимосвязанных пор и характеризуются равномерным распределением молекул допанта на макроскопическом и микроскопическом уровне. Для приготовления пленок вспененные образцы микронизировали с последующим горячим прессованием (60°C). Толщина пленок составляла 200 мкм.

Эксперименты по изучению кинетических закономерностей высвобождения радикала TEMPONE из пористых матриц в фосфатный буферный раствор (pH=7.4) и сыворотку бычьих эмбрионов показали, что вне зависимости от среды высвобождение происходит равномерно, выбросов вещества не наблюдается, скорость высвобождения постепенно снижается.

Сравнение кинетики высвобождения радикала из полимерной пленки в буферный раствор с кинетикой уменьшения интенсивности сигнала парамагнитного соединения внутри пленок, помещенных в сыворотку бычьих эмбрионов и раствор аскорбиновой кислоты, свидетельствует о гибели парамагнитного фрагмента внутри полимерной матрицы за времена, соизмеримые со временем деградации полимера.

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

Исследование мобильности атома водорода в матрицах инертных газов

¹Измоденов Д. В., ²Безруков Д. С., ³Бучаченко А. А.

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, dan.izmodenov@yandex.ru

²Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Сколковский институт Науки и Технологии, Москва, d.bezrukov@skoltech.ru

³Сколковский институт Науки и Технологии, Москва, a.buchachenko@skoltech.ru

Матричная изоляция активно используется не только в исследованиях активных частиц методами ИК и УФ спектроскопии, но и для изучения механизмов реакций. Для того, чтобы понимать, как проходят реакции в твердых матрицах, в которых лимитирующей стадией является миграция водорода, необходимо изучить мобильность последнего в инертном газе. Кинетические кривые, измеряемые с помощью ИК спектроскопии [1-3] позволяют оценивать энергии активации процесса миграции атома водорода при его термическом высвобождении из матричных ловушек – сайтов захвата.

Целью данной работы является теоретический расчет миграции водорода в матрицах твердых аргона, криптона и ксенона, расчет энергии активации этого процесса и предположения механизма миграции. В качестве модели матрицы инертного газа была рассмотрена гранецентрированная кубическая решетка с внутренней сферой, состоящей из подвижных атомов, и внешней сферой, состоящей из неподвижных. Было рассмотрено несколько возможных структур устойчивых сайтов захвата атома водорода: октаэдрическая и тетраэдрическая вакансии, а также сайт замещения.

Рассчитанные энергии активации находятся в качественном согласии с экспериментальными оценками для криптона (9.4 кДж/моль и 6.3 кДж/моль соответственно) и ксенона (13.7 кДж/моль и 11.9 кДж/моль соответственно), тем самым подтверждая факт переноса водорода, как переход между двумя октаэдрическими вакансиями. Большая погрешность в случае криптона может быть обусловлена необходимостью учета вклада квантовых эффектов, обусловленных туннелированием водорода через более низкий барьер. Для аргона также была рассчитана энергия активации, которая составила 4.5 кДж/моль. Поскольку роль квантовых эффектов в случае более низкого барьера возрастает, то можно ожидать еще более низкие энергии активации в эксперименте, что, по-видимому, и обуславливает отсутствие в литературе данных по экспериментальным оценкам энергии активации для аргона.

**Модулирование геометрии и реакционной способности
циклометаллированных комплексов иридия (III)
с 2-арилфенантроимидазолами**

^{1,2}Калле П., ^{1,2}Билялова А.А., ²Татарин С.В., ²Долженко В.Д., ¹Беззубов С.И.

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,
p10051997@yandex.ru

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

Циклометаллированные комплексы иридия(III) нашли широкое применение в различных областях химии благодаря своим фотофизическим и электрохимическим свойствам, а также исключительной стабильности. Однако, для некоторых целей (катализ, медицина) интерес представляют и лабильные комплексы Ir(III), представленные лишь единичными примерами, так как гораздо предпочтительнее образование инертных комплексов Ir(III) с октаэдрической геометрией.

Предполагается, что стерически затрудненные лиганды могут дестабилизировать октаэдрическую геометрию вокруг иона Ir³⁺, повышая лабильность комплекса. В данной работе исследованы бис-циклометаллированные комплексы Ir(III) с 1,2-дифенилфенантроимидазолом (**1**) и с 1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил)-фенантроимидазолом (**2**). Рентгеноструктурный анализ показал, что комплекс **1** кристаллизуется в форме мономера с крайне редкой тригонально-бипирамидальной координацией иридия, а комплекс **2** – в виде обычного димера с мостиковыми атомами хлора и октаэдрической координацией у атома Ir(III). Обнаружение столь различающихся по геометрии комплексов Ir(III) с близко родственными лигандами позволяет предполагать наличие динамического равновесия мономер-димер в растворе, в то время как кристаллизуется лишь одна из форм. Лабильность мономерного комплекса была продемонстрирована в реакции с газообразным иодом. В кристалле (**1**) существуют две независимые молекулы комплекса **1A** и **1B**; молекулы комплексов образуют трехмерную упаковку с широкими каналами, которые можно рассматривать как наноразмерные реакторы. Динамику реакции исследовали с помощью РСА. Комплексы типа **1A**, атомы хлора которых направлены непосредственно внутрь каналов, сначала координируют две молекулы I₂, тогда как комплексы **1B** из-за стерических препятствий, создаваемых крупными лигандами соседнего комплекса, взаимодействуют всего с одной молекулой иода. Дальнейшее повышение концентрации иода в каналах приводит к замещению Cl⁻ на I⁻ только в комплексе **1A**.

Таким образом, предложен способ управления реакционной способностью циклометаллированных комплексов иридия(III) за счет влияния на их геометрию. С помощью РСА охарактеризована стереоселективная реакция замещения хлорида на иодид в пентакоординированном комплексе Ir(III), проходящая с сохранением монокристалла.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
(проект № 17-73-10084)*

- [1] S. I. Bezzubov, P. Kalle, A. A. Bilyalova, S. V. Tatarin, V. D. Dolzhenko // *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 12779-12783

Образование и взаимные превращения радикалов CCN и CNC при радиолизе ацетонитрила в матрицах твердых благородных газов

¹Каменева С.В., ¹Волосатова А.Д., ¹Фельдман В.И.

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, kameneva@rad.chem.msu.ru

Ацетонитрил рассматривается в качестве одного из ключевых соединений в процессах холодной эволюции органического вещества в межзвездном пространстве. Информация о составе некоторых продуктов низкотемпературного радиолиза и фотолиза ацетонитрила была получена при исследовании модельных молекулярных льдов [1]. Метод матричной изоляции был успешно использован нами для изучения механизмов радиационно-индуцированных превращений CH_3CN в матрицах твердых инертных газов при различных конверсиях ацетонитрила [2]. Данная работа посвящена исследованию процессов образования радикалов CCN и CNC в системах CH_3CN (CD_3CN)/твердый благородный газ при радиолизе до больших поглощенных доз.

В экспериментах смеси CH_3CN (CD_3CN) с инертными газами (Ne, Ar, Kr, Xe) в соотношении 1/1000 осаждались на охлажденную подложку криостата. Полученные твердые образцы облучались рентгеновским излучением при $T = 6$ К и затем подвергались фотолизу видимым и УФ-излучением. Состав продуктов радиолиза ацетонитрила исследовался методами ИК-спектроскопии. Основным процессом при длительном радиолизе ацетонитрила является отрыв атомов водорода с образованием радикалов CCN и CNC. Продукты фрагментации углеродного скелета (CN, CH_3 , HCN и HNC) образуются в следовых количествах. Как следует из кинетических зависимостей, наиболее вероятными предшественниками CCN и CNC являются радикалы CH_2CN и CH_2NC , соответственно. Кроме того, в данной работе была впервые обнаружена обратимая фотоизомеризация между CCN и CNC. В результате действия видимого света происходит селективная изомеризация CCN в CNC, в то время как фотолиз УФ-излучением приводит к фотостационарному состоянию с преобладанием изомера CCN.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-33-00980\18

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

Низкотемпературный синтез и свойства гибридных систем гентамицина сульфата с наночастицами серебра и меди, включенных в желатиновые биополимерные матрицы

¹*Карлова Д.Л.,¹Верная О.И.,¹Шабатин В.П.,²Лозинский В.И.,
¹Шабатина Т.И.*

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, darya_karlova.98@mail.ru

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Путь лекарственного препарата на фармацевтический рынок требует значительных финансовых и временных затрат, поэтому в настоящее время актуальны оптимизация существующих лекарственных препаратов и создание новых сложных лекарственных форм на их основе. Эффективность лекарственных препаратов повышают за счет перевода их в наноразмерное состояние (повышая таким образом скорость растворения и биодоступность лекарственных веществ), включения в лекарственную форму наночастиц металлов (наночастицы Ag, Au и Cu активны в отношении бактериальных штаммов, резистентных к антибиотикам, а также при их совместном использовании с антибактериальными препаратами наблюдается синергетическое возрастание антибактериальной активности полученной системы по сравнению с отдельными компонентами), за счет включения лекарственной формы в биополимерную матрицу, которая сможет в дальнейшем обеспечить пролонгированное высвобождение лекарственной формы. Задача настоящей работы заключалась в получении нанокомпозитов гентамицина сульфата с наночастицами Ag и Cu, и включении полученной формы в биополимерную матрицу на основе желатина.

В настоящей работе получены наночастицы серебра (боргидридным методом синтеза) и меди (восстановлением хлорида меди гидразина гидратом), проведен низкотемпературный синтез желатиновой биополимерной матрицы и гибридных композитов гентамицина сульфата с наночастицами металлов, а затем произведено включение композитов в широкопористую матрицу с размером пор 10-50 мкн (рис. 1).

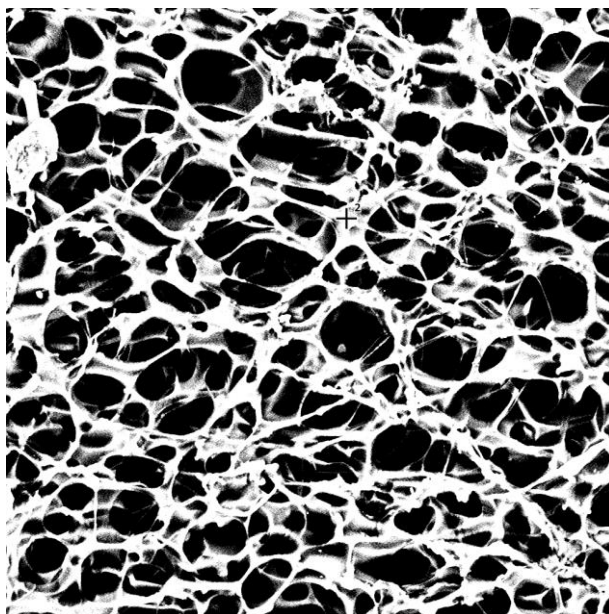


Рис. 1. Микрофотография СЭМ желатиновой биополимерной матрицы

Полученные наночастицы и системы были охарактеризованы методами РФА, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, ПЭМ, СЭМ, ТГ и ДСК. Кинетические кривые высвобождения гентамицина сульфата из матрицы получены кондуктометрически. Установлено, что криохимически синтезированные нанокомпозиты представляют собой наночастицы гентамицина сульфата размером 50–500 нм, на поверхности и внутри которых находятся наночастицы серебра (размером 3–30 нм) и меди (размером 1–5 нм). Полученные гибридные системы оказались активнее к процессам подавления роста *E. coli*, *S. aureus*, чем индивидуальные компоненты. Включение лекарственных композитов в желатиновые биополимерные матрицы не только не оказало влияния на их состав, структуру и наблюдаемый эффект синергетического возрастания антибактериальной активности лекарственного препарата и наночастиц металлов, но и обеспечило постепенный выход действующих лекарственных компонентов из широкопористой полимерной матрицы, т.е. пролонгированное действие синтезированных гибридных наносистем.

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

Синтез бинарной Cu-Mg-O оксидной системы и исследование её поведения в циклах восстановления-окисления

^{1,2}Карнаухов Т. М., ^{1,3}Ведягин А. А., ^{1,2}Черепанова С. В., ^{1,2}Рогов В. А.,
^{1,3}Мишаков И. В.

¹ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, timofey941@yandex.ru

²ФГАОУВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск

³ФГАОУВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Катализаторы на основе меди и её оксидов привлекают значительное внимание исследователей, главным образом, благодаря их высокой активности при относительно низких (100-300 °С) температурах в самых разнообразных процессах: паровой конверсии СО и СН₄, восстановлении оксидов азота, дожигании автомобильных выхлопов, в синтезе метанола, этанола, акролеина, акриловой кислоты, метионина и других ценных химических продуктов [1].

Одной из основных проблем медных катализаторов является их нестабильность в ходе использования, обусловленная, прежде всего, высокой склонностью к увеличению размеров частиц – спеканию, особенно при повышенных температурах. Для решения этой проблемы медь и её оксиды наносят на носители (подложки), обеспечивающие устойчивость активного компонента в ходе длительного использования.

Для сохранения высокой дисперсности активного компонента в ходе каталитического процесса, как правило, необходимо обеспечить равномерное распределение активного компонента в матрице носителя, а также малый размер частиц последнего [2].

В рамках данной работы приготовлен образец состава CuO/MgO, полученный золь-гель методом со смешением компонентов на стадии формирования геля. Исследование приготовленного образца комплексом физико-химических методов (БЭТ, РФА, ТПВ) позволяет утверждать, что оксид меди, стабилизированный в матрице оксида магния, имеет малый размер частиц, и сохраняет свою дисперсность в ходе многократных окислительно-восстановительных превращений. Характер восстановления в токе водорода исследуемой бинарной оксидной системы заметно отличается от образца сравнения (CuO), полученного прокаливанием той же соли-предшественника. Сравнение профилей

термопрограммируемого восстановления образцов дополнительно свидетельствует о стабилизации высокодисперсного состояния оксида меди в случае бинарного образца.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН
(проект АААА-А17-117041710086-6)*

- [1] Lai N.-C. Tsai M.-C., Liu C.-H., Chen C.-S., Yang C.-M. // *J. Catal.* 2018. V. 365. P. 411.
- [2] Vedyagin A. A., Mishakov I. V., Karnaukhov T. M., Krivoschapkina E. F., Ilyina E. V., Maksimova T. A., Cherepanova S. V., Krivoschapkin P. V. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2017. V. 82. P. 611.

Синтез и исследование свойств тонких пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, получаемых методом химического жидкофазного осаждения (CBD)

¹Коковина Т.С., ²Гапанович М.В., ^{1,2}Новиков Г.Ф.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет ФФХИ, Москва, kota6711@yandex.ru

²ФБГУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, gmw1@mail.ru

Поликристаллические тонкие пленки $Cd_{1-x}Zn_xS$ являются перспективным материалом для буферного слоя для тонкопленочных солнечных элементов на основе CdTe, CIGS или CZTS(Se) [1]. Один из распространенных методов получения тонких слоев - химическое жидкофазное осаждение (CBD). При этом широкому применению таких буферного слоя препятствует сложность синтеза пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ с заданными свойствами.

В данной работе исследовано влияние соотношения солей цинка и кадмия в растворе на оптические и электрофизические свойства тонких пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, полученных методом CBD.

Синтез проводился по методу CBD, описанному в работе [2]. В растворе присутствовали 89,2575 г цитрата натрия, 19,0225 г тиомочевины, безводный $ZnCl_2$ и гидрат $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$, аммиак (рН 12), дистиллированная вода (объем раствора 500 мл). Концентрации сульфидов цинка и кадмия указаны в табл. 1. Пленки осаждались на стеклянные, кварцевые и ситалловые подложки при температуре 75°C, время осаждения 60 мин. Исследование проводилось методами РФА

(Cu-K α , АДП-2-01), оптической спектроскопии ($\lambda=300-1700$ нм, Shimadzu UV-3101PC) и вольтамперометрии (Elins P8-nano). Полученные данные обобщены в табл. 1. Стоит отметить, что при указанном синтезе лишь образец, полученный при концентрации соли кадмия 0,01М оказался однофазным. Однако его ширина запрещенной зоны достаточно низкая – около 2.45 эВ, что характерно для пленок CdS. В случае двухфазных образцов, первой фазой является CdS, второй – твердый раствор $Cd_{1-x}Zn_xS$. По-видимому, скорость образования сульфида цинка при использованном нами методе синтеза достаточно низка, что приводит к формированию преимущественно пленок CdS

Табл. 1. Свойства образцов

C(CdS): C(ZnS), М	Eg, эВ	d, нм	Ст.	ρ , кОм·м
0,01:0,04	2,45	40	Н	1,0230
0,02:0,03	2,31	30	Н	-
	2,87			
0,03:0,02	2,43	80	Н	1,3941
	2,90			
0,04:0,01	2,45	50	Н	-
	2,99			

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2019-0010

- [1] A. Luque, S. Hegedus // «Handbook of Photovoltaic Science and Engineering». West Sussex, U.K., A John Wiley and Sons, Ltd., 2011. 1128 P.
- [2] Hanyu Yao, Honglie Shen, Xiangrong Zhu et al. // Ceramics International. 2016. V. 42. P. 2466.

Влияние состава эпоксидов в реакционной среде на кинетику тройной сополимеризации CO₂ с эпоксидами

¹Коренков К.О., ²Чуканова О.М., ²Седов И.В.

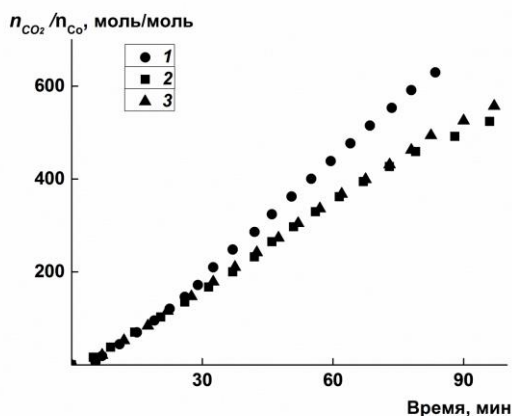
¹МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, konstantinorenkovkok@gmail.com

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Синтез алифатических поликарбонатов из диоксида углерода и эпоксидов – это новый способ получения биосовместимых и биоразлагаемых полимеров [1].

Задачей настоящей работы является изучение кинетики сополимеризации различных эпоксидов с использованием бинарной каталитической системы salenCoDNP/PPNCl.

Для исследования были использованы следующие смеси эпоксидов: CO₂/БО(бутеноксид)/ПО, CO₂/ЦГО(циклогексеноксид)/ПО, CO₂/БО/ЦГО. Реакция проводилась при 45 °С и давлении 0.6 МПа. Кинетика изучалась по поглощению CO₂ в ходе реакции. Для измерения скорости учитывали данные до конверсии эпоксидов в 30%, чтобы изменение состава среды не оказывало значительного влияния на скорость процесса. Типичные зависимости поглощения CO₂ со временем представлены на рисунке для разных процессов тройной сополимеризации, в этих опытах соотношение эпоксидов в среде было близко к эквимолярному.



В работе показано, что добавка одного из эпоксидов (БО, ЦГО) к ПО может приводить к снижению скорости реакции в два раза, в то время как для смеси CO₂/БО/ЦГО подобный эффект отсутствует. Определено соотношение констант сополимеризации при внедрении различных эпоксидов в сополимере.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН. Авторы выражают благодарность сотруднику АЦКП Черняку А.В. за помощь в регистрации спектров ЯМР ¹H.

[1] Taherimerh M., Pescarmona P. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 41141

Расчет каталитических констант реакции гидролиза цефалоспориновых антибиотиков металло- β -лактамазой с использованием характеристик электронной плотности

^{1,2}Кривицкая А.В., ^{1,3}Хренова М.Г., ^{1,2}Цирельсон В. Г.

¹ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, e-mail: al_krivickaya@mail.ru

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

³МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

Один из механизмов резистентности бактерий - гидролиз β -лактамных антибиотиков металло- β -лактамазой. В литературе известны данные по молекулярному моделированию механизма реакции гидролиза окрашенного субстрата цефалоспоринового ряда нитроцефина [1]. Опираясь на характеристики электронной плотности, мы детально изучили лимитирующую стадию реакции в стационарных точках поверхности потенциальной энергии для десяти антибиотиков цефалоспоринового ряда с константами скоростей реакции гидролиза k_{cat} , различающимися в пределах 1-80 с⁻¹ [2].

Структурная модель для изучения механизма реакции построена на основе кристаллической структуры PDB ID: 2AIO L1 металло- β -лактамазы из *Stenotrophomonas maltophilia*. Равновесные геометрические конфигурации переходного состояния найдены комбинированным методом квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ) в приближении DFT(PBE0-D3/6-31G**)/AMBER. Для анализа атомных взаимодействий в активном центре фермента применена квантово-топологическая теория атомов в молекулах [3]. В реакционно-активной области структур проанализированы параметры критических точек связей (КТС) в электронной плотности. В качестве дескрипторов выбраны следующие: электронная плотность, лапласиан электронной плотности, плотность электронной энергии в КТС, а также энергия и порядок связи. Построены зависимости значений этих дескрипторов от макроскопического (экспериментального) параметра стационарной кинетики Михаэлиса-Ментен реакции, которые показали монотонную зависимость только для КТС, лежащей на линии водородной связи N...H.

Таким образом, можно считать взаимодействие N...H в реакционном центре фермента ключевым для исследуемой реакции. Полученные результаты можно использовать для предсказания значений константы скорости k_{cat} реакции гидролиза соединений цефалоспоринового ряда металло- β -лактамазой из *Stenotrophomonas maltophilia*.

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 18-74-10056

- [1] Khrenova M.G., Nemukhin A.V. Modeling the transient kinetics of the L1 metallo- β -lactamase // J. Phys. Chem. — 2018. — Vol. 122, no. 4. — P. 1378-1386.
- [2] Crowder M.W., Walsh T.R., Banovic L. Overexpression, purification, and characterization of the cloned metallo- β -lactamase L1 from *Stenotrophomonas maltophilia* // J. Antimicrob. Chemother. — 1998. Vol 42, no. 4. — P. 921-926.
- [3] Цирельсон В. Г. Квантовая химия, молекулы, молекулярные системы и твердые тела.: учебное пособие для вузов — 3-е изд. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — С. 495.

**Количественный ЭПР в области малых концентраций. Метод
конволюции**

Кузин С.В., Чумакова Н.А.

Химический факультет МГУ, ser.12.08@yandex.ru

В настоящее время стандартным методом определения числа парамагнитных молекул является сравнение двойного интеграла спектра ЭПР анализируемого образца с двойным интегралом спектра образца с известным количеством парамагнитных центров (стандарта). Следует отметить, что при значительной зашумленности экспериментальных спектров (при соотношении сигнал/шум менее 20) точность интегрирования быстро уменьшается при увеличении степени зашумленности [1]. По этой причине в настоящее время метод ЭПР практически не используется для определения количества молекул в образцах с малой концентрацией парамагнитного вещества.

В докладе будет представлен новый метод определения количества парамагнитных центров из спектров ЭПР, основанный на конволюции (свертке) экспериментального спектра со спектром той же системы «радикал – матрица» с известным количеством радикалов (стандартным спектром). Предложенная процедура мало чувствительна к зашумленности экспериментальных спектров. Например, для разрешенных триплетных сигналов нитроксильных радикалов в жидких растворах при соотношении сигнал/шум равном 2 ошибка определения числа парамагнитных частиц, связанная с наличием шума, не превышает 5%. В докладе будут подробно обсуждаться различные методики получения стандартных спектров и способы коррекции предложенной процедуры в случае различной ширины линии экспериментального и стандартного спектров. Будут представлены примеры численного и экспериментального тестирования предложенной процедуры.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 14-33-00017-п) в части развития теории метода и РФФИ (грант 17-02-00445) в части регистрации и анализа экспериментальных спектров ЭПР.

[1] N.A. Chumakova, T.A. Ivanova E.N. Golubeva, A.I. Kokorin, Appl. Magn. Res., **49**, 511 (2018)

Молекулярное моделирование кинетики ковалентного связывания ARS-853 с ферментом KRAS^{G12C}

^{1,2}Кулакова А.М., ^{1,3}Хренова М.Г., ^{1,2}Немухин А.В.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,
e-mail: kulakova@lcc.chem.msu.ru

²ИБХФ РАН им. Н.М. Эмануэля, Москва

³ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва

Точечные мутации в белках семейства RAS характерны для 30% случаев раковых заболеваний у человека, поскольку они способствуют постоянному пребыванию белка в активной форме и передаче клеточных сигналов, отвечающих за рост и деление клеток. В связи с этим актуальной задачей является поиск соединений, способных стабилизировать неактивную форму белка. В недавних исследованиях [1,2] показано, что белок KRAS с онкогенной мутацией G12C селективно связывается с соединением ARS-853 в неактивной форме и прекращает передачу сигнала раковым клеткам.

В данной работе с помощью методов молекулярного моделирования изучается кинетика образования ковалентного комплекса фермента KRAS^{G12C} с соединением ARS-853. Взаимодействие происходит в несколько этапов: нековалентное связывание с последующим образованием ковалентного комплекса. Расчет свободной энергии нековалентного связывания проводился методом перекрещивающихся распределений, реализованном в программном пакете NAMD. Расчет профиля свободной энергии реакции присоединения Cys12 к активированной двойной связи ARS-853 проводился с использованием комбинированного метода квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ). Квантово-механическая подсистема описывалась в приближении теории функционала электронной плотности в варианте PBE0-D3/cc-pvdz, для описания атомов молекулярно-механической подсистемы использовалось силовое поле Amber. Вычисления проводились с использованием программного пакета NWChem.

На основе полученного профиля свободной энергии предложена кинетическая схема. Численный эксперимент по оценке константы скорости связывания ARS-853 и KRAS^{G12C} проводился в программном пакете KINET. Константы скоростей элементарных стадий рассчитаны по теории активированного комплекса, начальные концентрации реагирующих веществ взяты из эксперимента [1]. Константа скорости связывания ARS-853 и KRAS^{G12C} составила $202 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $140 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [1,2].

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-13006 мк).

[1] Patricelli M.P., Janes M.R., Li L.-S., et al. // Cancer Discov. 2016. V. 6. I. 3. P. 316–329.

[2] Lito P. et al. // Science. 2016. V. 351. I. 6273. P. 604-608.

Механизм и кинетика фотоизомеризации хромофорных групп ретиналь-содержащих фоторецепторных белков в газовой фазе: теория и эксперимент

¹Кусочек П.А., ¹Боченкова А.В.

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, paul_kus@mail.ru

Фотоиндуцированная изомеризация протонированного основания Шиффа ретиналя, хромофора ряда ретиналь-содержащих белков (РБ), лежит в основе их биологических функций: переноса ионов, зрения у позвоночных, фототаксиса [1]. Фундаментальный интерес в изучении процесса фотоизомеризации заключается в том, что он протекает сверхбыстро, в субпикосекундном временном диапазоне, и обладает высоким квантовым выходом. Целью данной работы является установление механизма фотоизомеризации различных изомеров протонированного основания Шиффа ретиналя в газовой фазе и определение их времени жизни в низшем электронно-возбужденном состоянии.

В данной работе с помощью многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений в варианте RI-XMCQDPT2/CASSCF(12,12)/cc-pVDZ [2] построены профили пути наименьшей энергии вдоль трех координат изомеризации, приводящей к внутренней конверсии через конические пересечения, для полностью транс- и 9-цис, 11-цис, 13-цис изомеров хромофорной группы. Рассчитанные спектры фотоиндуцированного поглощения S_1 - S_n и оценка времени жизни возбужденного состояния при разных температурах позволили интерпретировать экспериментальные данные по фемтосекундной спектроскопии с временным разрешением. Экспериментальные исследования проводились в группе проф. Л. Андерсена (Орхусский университет, Дания).

Установлено, что динамика релаксации первого электронно-возбужденного состояния в белках зрительной рецепции, связанная с фотоиндуцированной реакцией изомеризации 11-цис хромофорной группы (200 фс), характеризуется такими же временами, как и фотоотклик изолированной хромофорной группы (400 фс). Бактериальные родопсины, содержащие полностью транс хромофорную группу, напротив, значительно уменьшают величину барьера в первом возбужденном состоянии и, более того, меняют специфичность реакции изомеризации, приводя к образованию 13-цис изомера на временах порядка 500 фс. В изолированном состоянии полностью транс-изомер характеризуется временами жизни в возбужденном состоянии порядка 3 пс и изомеризация происходит преимущественно по центральной связи, приводя к образованию 11-цис изомера. Данные результаты свидетельствуют о наличии эффективных механизмов управления фотооткликом хромофорной группы в ретиналь-содержащих белках.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и поддержана Российским Научным Фондом (грант 17-13-01276).

[1] Spudich J., Yang C., Jung K., Spudich E. // *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.* 2000. V. 16. P. 365–392.

[2] Granovsky A. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. P. 214113

Медленное мезоскопическое структурирование в растворах и его влияние на химическую кинетику

¹Лагодзинская Г.В., ²Лаптинская Т.В., ¹Казаков А.И.

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Моск. обл., [e-mail: gvl@icp.ac.ru](mailto:gvl@icp.ac.ru)

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

Представлен краткий обзор серии работ [1-4], демонстрирующих на примере кинетики окисления в водных растворах азотной кислоты влияние на химические процессы нового, недавно открытого и широко распространенного [5,6] явления – дальнего, ~100 нм, медленного супрамолекулярного структурирования жидкости. Показано, что в водных растворах азотной и хлорной кислот такие надмолекулярные образования (кластеры, домены, агрегаты ...) представляют собой ассоциаты сольватов. Изучено влияние на них состава системы, стабильности агрегатов во времени, процедуры приготовления образца, температуры, механических воздействий. Такое структурирование раствора затрудняя доступ реагентов друг к другу вызывает ряд кинетических аномалий: экстремальную вместо монотонной зависимость периода индукции от концентрации HNO_3 , ускорение процесса с падением концентрации ацетона, неожиданное влияние условий приготовления и хранения образца. В результате установлен супрамолекулярный механизм окисления ацетона, объясняющий все наблюдаемые кинетические аномалии. Результаты показывают, что в Н-связанной жидкости структурирование раствора это движение от неравновесной к равновесной упаковке термодинамически устойчивых диффузионно усредненных сольватных структур. Предлагается модель «капельного» строения жидкости на микроуровне.

Работа выполнена по плану государственных заданий (№ 0089-2015-0223 и др.)

- [1] Манелис Г. Б., Лагодзинская Г. В., Казаков А. И., Черняк А. В., Юнда Н. Г., Курочкина Л. С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 4. С. 994.
- [2] Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И., Курочкина Л.С., Манелис Г.Б., *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 4. С. 984.
- [3] Г.В. Лагодзинская, Т.В. Лаптинская, А.И. Казаков // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. №10. С. 1838.
- [4] Г.В. Лагодзинская, Т.В. Лаптинская, А.И. Казаков // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. №12. С. 2212.
- [5] Cainelli G., Galletti P., Giacomini D. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. 38. P. 990.
- [6] Kononov L.O. // *RSC Adv.* 2015. 5 (58). P. 46718.

**Кинетическое исследование фосфинсодержащих и «безлигандных»
каталитических систем реакции Мицороки-Хека с ангидридами
ароматических кислот**

Ярош Е.В., Лагода Н.А., Ларина Е.В., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф.

ФГБОУ ВО ИГУ, Иркутск, tendu90@mail.ru

Реакция арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот [1], представляющая собой модификацию известной реакции Мицороки-Хека, является чрезвычайно перспективным направлением на стыке металлокомплексного катализа и тонкого органического синтеза. Тем не менее, на сегодняшний день, в литературе практически отсутствуют примеры систематических исследований механизма функционирования каталитических систем этого процесса. Открытым остается принципиально важный вопрос о природе активного катализатора при использовании разных типов каталитических систем и, в частности, каталитических систем, содержащих органические фосфины.

Нами было проведено сравнительное исследование дифференциальной селективности этой реакции с использованием фосфинсодержащих и т.н. «безлигандных» каталитических систем в условиях конкуренции пары одготипных субстратов (алкенов или ароматических ангидридов). Исследование закономерностей дифференциальной селективности в отличие от традиционных исследований каталитической активности (скорости реакции) позволяет получать информацию об изменении (или, напротив, неизменности) природы активных комплексов, образующихся при варьировании условий, способных влиять на их состав [2]. Ранее было показано, что применение небольших добавок LiCl способствует практически полному превращению стирола в продукт реакции с ангидридом бензойной кислоты - стильбен [3] - поэтому сравнительное исследование фосфинсодержащих и «безлигандных» каталитических систем проводилось в присутствии этой соли. Для содержащих два эквивалента фосфина каталитических систем было установлено существование предельных соотношений Pd/Cl⁻ (Pd/Cl⁻=1/3, для комплексов, участвующих в активации ангидридов ароматических кислот, и Pd/Cl⁻=1/5, для комплексов, участвующих в активации алкенов), при которых третичный фосфин не входит в состав активных комплексов. Исследование закономерностей дифференциальной селективности «безлигандных» каталитических систем позволило установить, что при отношении Pd/Cl⁻ ≤ 1/4 в условиях реакции активными являются анионные комплексы палладия, в координационной сфере которых анионы представлены только хлорид-ионами. Полученная информация может стать основой для определения направления создания новых более эффективных каталитических систем этой реакции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-33-00362 мол_а.

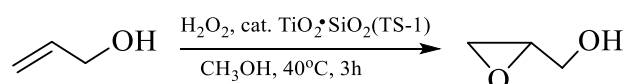
- [1] Kurokhtina A.A., Larina E.V., Yarosh E.V., Schmidt A.F. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. V. 425. P. 43.
- [2] Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4 (10). P. 3439.
- [3] Шмидт А.Ф., Смирнов В.В. // *Кинетика и катализ.* 2000. Т. 41. № 6. С. 820.

Кинетика и механизм процессов получения эпоксидных соединений на титансиликалите марки TS-1

*Левитин В.В., Рыжакова Д.Д., Волкова М.А., Игнатенко Ю.В.,
Пастухова Ж.Ю., Брук Л.Г.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет" (РТУ МИРЭА), Москва, slava-lev1995@yandex.ru.

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



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

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

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

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

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

[1] Harvey, L., et al. // Applied Catalysis A: General. 2015. - V. 489. P. 241.

Моделирование миграции атомарного кислорода в матрице Хе

¹Лейбин И. В., ²Безруков Д. С., ³Бучаченко А. А.

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, iosif.leibin@gmail.com

²Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Сколковский институт Науки и Технологии, Москва, d.bezrukov@skoltech.ru

³Сколковский институт Науки и Технологии, Москва, a.buchachenko@skoltech.ru

Реакция образования молекулярного кислорода в результате димеризации атомов в условиях матричной изоляции является удобным объектом для изучения диффузионно-контролируемых реакций в твердой фазе. Слабое дисперсионное взаимодействие внедренных частиц с матрицей, известная кристаллическая структура и низкие температуры позволяют проводить моделирование данной системы с высокой точностью. Согласно экспериментальным данным [1,2], процесс диффузии атомов кислорода в матрице ксенона имеет как минимум два различных температурных порога активации. Предыдущие попытки моделирования миграции кислорода в ксеноне [3, 4] дают барьеры активации, на порядок величины превосходящие устанавливаемые из эксперимента.

В настоящей работе построена более точная модель процесса миграции. С использованием разработанного ранее подхода [5] и прецизионных неэмпирических потенциалов, определены термодинамически стабильные сайты захвата и проведено моделирование путей перемещения атомов кислорода по решетке инертного газа. Получены активационные барьеры процесса, находящиеся в хорошем согласии с экспериментальными данными. В процессе моделирования было обнаружено пересечение термов, соответствующих разным компонентам основного состояния ³P, вырождение которых снимается при движении между сайтами захвата. За счет адиабатического расщепления величина активационного барьера миграции снижалась. Учет данного эффекта позволил существенно улучшить полученные оценки и получить количественное согласие с экспериментальными значениями.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 17-13-01466

- [1] Danilychev A., Apkarian V. // J. Chem. Phys. 1993, V. 99, P. 8657
- [2] Krueger H., Weitz E. // J. Chem. Phys. 1992, V. 96, P. 2846
- [3] Danilychev A., Apkarian V., // J. Chem. Phys. 1994, V. 100, P. 5556
- [4] Ford M., Foxworthy A., Mains G., Raff L. // J. Phys. Chem. 1993, V. 97, P.12134.
- [5] Kleshchina N.N., Korchagina K.A., Bezrukov D.S., Buchachenko A.A. // J. Phys. Chem. A. 2017, V. 121, P. 2429

Электронные и спектральные свойства гибридных сополимеров на основе полтитаноксида и наночастиц золота

¹Логинова А.С., ¹Игнатов С.К.

¹ННГУ им.Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, loginova_qchem@gmail.ru

Материалы на основе диоксида титана и его производных (гелей полтитаноксида, гидратированного диоксида титана) в последние несколько десятилетий находятся в центре внимания в связи с рядом уникальных свойств TiO_2 , в частности – с обратимым УФ-индуцированным одноэлектронным переходом $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$. Этот процесс приводит к возникновению фотоэлектрического эффекта и образованию активных центров, проявляющих каталитические свойства в реакциях органического синтеза, в том числе тонкого. Введение в полимерно-титаноксидный композит наночастиц золота и серебра приводит к усилению их фотоактивности, однако связь структуры композита со свойствами данного материала изучена недостаточно. Одним из перспективных композитов является оптически прозрачный твердый органо-неорганический сополимер на основе гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Поскольку молекулярная структура таких материалов оказывает сильное влияние на свойства материала и определяет области их дальнейшего применения, то вопрос о внутренней организации этих твердых гибридных сополимеров и способах ее модификации является чрезвычайно важным. В настоящей работе квантовохимическим методом исследованы термодинамические, структурные и спектральные параметры нанокомпозитов полтитаноксида в матрице гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Кластеры оксида титана с привитыми органическими группами $\text{Ti}_n\text{O}_m(\text{OR})_x$, $n=1-5,8$; $m=0,2,4,6,8$; $x=4,6,8$, $\text{R} = -\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ выбирались так, чтобы моделировать активные центры. Изучены структуры и энергии образования нанокомпозитов на основе $\text{TiO}_2/\text{ГЭМА}$ и $\text{TiO}_2/\text{ГЭМА}/\text{Au}_n$. Определены энергии координации атомов, кластеров золота на различных центрах этих материалов. Сравнение экспериментальных ИК-спектров с теоретическим дает понять, что наличие циклических мостиков TiO_2Ti в композитах приводит к появлению широкой интенсивной полосы в области 650 см^{-1} , которая смещается в область $600-550 \text{ см}^{-1}$ при увеличении их числа в молекуле. Тетраэдрические структуры дают интенсивные полосы с максимумами 750 и 850 см^{-1} . Наиболее выгодными центрами координации атомов золота являются карбонильные связи, атомы кислорода связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ и атомы водорода ГЭМА. Наиболее интенсивным переходам в электронных спектрах нанокомпозитов в области ниже 400 нм соответствует перенос электрона на ближайшие молекулярные фрагменты. Формирование структур с избыточной зарядовой плотностью в области титаноксидных связей подтверждает предположение о формировании центров Ti^{3+} при фотовозбуждении катализатора. Полученные в ходе исследования результаты позволяют установить связь характерных структурных элементов нанокомпозита с его наблюдаемыми спектральными характеристиками и условиями синтеза, что в перспективе дает возможность влиять на кинетику фотоактивации и фотокаталитическую активность материала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №18-33-00721, 18-43-00512)

**Влияние способа синтеза на каталитические свойства
модифицированного солями кобальта и церия бета-цеолита**

Лузанова В.Д.¹, Кротова И.Н.¹, Удалова О.В.², Шилина М. И.¹

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

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

Перспективными катализаторами окисления монооксида углерода являются модифицированные ионами переходных металлов цеолиты. Особый интерес представляют биметаллические системы. Цель работы состояла в получении модифицированных солями кобальта и церия цеолитов бета и определении влияния способа введения переходных металлов на активность каталитических систем в окислении монооксида углерода. Синтез образцов проводили 2-мя способами: 1 - последовательным введением металлов (сначала церия, а затем кобальта) пропиткой по влагоемкости при комнатной температуре, 2- введением церия и кобальта из совместного раствора двух солей при нагревании. Содержание кобальта и церия в образцах варьировали от 4 до 6%, масс. и от 3,2 до 4,8% масс. соответственно. Каталитическую активность тестировали в реакции окисления монооксида углерода в проточном режиме в смеси 1%CO+1%O₂+98%He при температурах 50-250°C. Состав и строение катализаторов изучали методами АЭС анализа, РФА, ИК Фурье спектроскопии диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода и электронной спектроскопии ДО. Образцы, полученные методом последовательной пропитки, оказались более активны в каталитическом окислении СО по сравнению с катализаторами, синтезированными из совместного раствора. Наибольшую активность проявил образец 6Co/4,8Ce/BEA: 100%-ая конверсия СО достигалась при 170°C. Данные спектральных исследований показали, что при синтезе Со/Се/BEA из совместного раствора солей Со и Се доля кобальта в катионообменных позициях бета-цеолита оказывается выше, чем при последовательном введении металлов. По данным РФА на поверхности образца 6Co/4.8Ce/BEA, полученного из совместного раствора, присутствует оксид церия, в то время как на образце 6Co/4.8Ce/BEA, сформированном последовательным введением церия и кобальта, фазы оксидов металлов не регистрируются. Обнаружено, что введение кобальта на предварительно модифицированную церием поверхность бета-цеолита способствует более эффективному взаимодействию катионов и оксокомплексов металлов разной природы и формированию активных каталитических центров.

**Радиационно-индуцированный синтез HC_3N и $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ в
низкотемпературных матрицах благородных газов**

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

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

Циановодород, ацетилен и этилен, а также продукты их реакций были обнаружены в составе комет, межзвездном пространстве и атмосферах некоторых планет, например, в атмосфере Титана, крупнейшего спутника Сатурна [1]. Эти небольшие молекулы могут являться участниками процесса многостадийного образования сложных органических соединений под воздействием излучений различных энергий в космическом пространстве. Сборка более сложных органических молекул из комплексов HCN /углеводород в инертных матрицах при фотолизе изучалась ранее [2]. В настоящей работе впервые исследована радиационная химия и спектроскопия систем $\text{HCN}/\text{C}_2\text{H}_2$ и $\text{HCN}/\text{C}_2\text{H}_4$ в низкотемпературных матрицах различных благородных газов ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$).

Комплексы $\text{HCN}\dots\text{C}_2\text{H}_2$ и $\text{HCN}\dots\text{C}_2\text{H}_4$ были идентифицированы методом ИК спектроскопии. Радиолиз проводился при помощи рентгеновской трубки с эффективной энергией излучения 20 кэВ при температуре 6 К. Показано, что эффективность радиолиза комплексов выше по сравнению с изолированными молекулами. Помимо основных продуктов радиолиза HCN и C_2H_2 в системах $\text{HCN}/\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ng}$ наблюдалось образование HC_3N непосредственно в результате облучения. Кроме того, в облученных образцах $\text{HCN}/\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ng}$ были обнаружены следовые количества других продуктов удлинения углеродной цепи (HC_4N , HC_2NC , HCNCC). В системах $\text{HCN}/\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ng}$ не было зафиксировано образование продуктов удлинения углеродной цепи непосредственно в процессе радиолиза, однако разогрев облученных образцов до 25–30 К приводил к появлению CH_2CHCN . Полученные данные свидетельствуют о возможности сборки сложных органических молекул из более простых под действием рентгеновского излучения при низких температурах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-33-00980\18

- [1] Mumma M.J., Charnley S.B. // Annu. Rev. Astron. Astrophys. 2011. V. 49. P. 471-524.
- [2] Toumi A., Pietri N., Couturier-Tamburelli I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. N. 45. P. 30352-30363.

Механизм влияния белка RanGAP на скорость гидролиза ГТФ малой ГТФазой Ran

¹Лычко Л.А., ¹Григоренко Б.Л.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, leonora@lcc.chem.msu.ru

Белок Ran, представитель семейства малых гуанозинтрифосфатаз (ГТФ-связывающих белков), является одним из регуляторов процессов ядерно-цитоплазматического транспорта в клетке, а также участвует в образовании веретена деления при митозе [1]. При этом связывание Ran с другими белками-участниками этих процессов (такими, как RanBP и β -транспортины) зависит от его конформации, то есть от того, находится Ran в ГТФ- или ГДФ-связанном состоянии. Переход из ГТФ-связанного состояния в ГДФ-связанное осуществляется за счёт гидролиза ГТФ, который сам по себе протекает медленно, но ускоряется более чем на пять порядков при связывании Ran с белком RanGAP [2]. В отличие от других белков-активаторов малых ГТФаз (например, RasGAP), RanGAP ускоряет гидролиз без непосредственного внедрения своих аминокислотных остатков в активный центр Ran [3]. В данной работе была поставлена задача рассмотреть возможные источники каталитической активности RanGAP.

Методом классической молекулярной динамики было показано, что и в отсутствие, и в присутствии RanGAP в активном центре Ran наблюдается динамическое равновесие между положениями аминокислотных остатков самого Ran, одни из которых способствуют гидролизу ГТФ, а другие нет. Исходно это равновесие сильно смещено в сторону положений, менее благоприятных для гидролиза (движение участка Switch1). Показано, что связывание с RanGAP смещает это равновесие, стабилизируя благоприятное для гидролиза положение остатков. Кроме того, путём построения энергетических профилей реакции гидролиза для Ran и для комплекса Ran-RanGAP показано, что наличие RanGAP слабо влияет на высоту барьеров реакции, то есть именно стабилизация конформации активного центра, а не электростатическое воздействие на субстрат, играет основную роль в ускорении гидролиза. Расчёт профилей реакции проводился с помощью теории функционала плотности (BLYP/сс-pVDZ с использованием псевдопотенциалов), для описания атомов молекулярно-механической подсистемы использовалось силовое поле CHARMM. Вычисления проводились с помощью программных пакетов NAMD и CP2K.

*Работа выполнена с использованием ресурсов
суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова*

- [1] Melchior F. // *Current Biology*. 2001. V. 11. № 7. P. R257-R260.
- [2] Moore M. S. // *Journal of Biological Chemistry*. 1998. V. 273. № 36. P. 22857-22860.
- [3] Seewald M., Körner C., Wittinghofer A., Vetter I. // *Nature*. 2002. V. 415. P. 662–666

Влияние массопереноса в мембранном катализаторе на показатели процесса углекислотной конверсии метана

¹Губин С.А., ²Кислов В.Р., ¹Макаревич М.Ю., ¹Скудин В.В.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, skudin@muctr.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Москва

Применение мембранных катализаторов, сочетающих в себе свойства катализаторов и мембран, было вызвано целым рядом причин: возможностью избирательного удаления части продуктов для влияния на равновесие реакций, организации подачи реагентов с противоположных сторон мембраны с целью управления их концентрациями, а также из-за благоприятных эффектов сопряжения [1] двух реакций, протекающих по разные стороны мембраны.

В одной из первых работ [2], в которой авторы отмечают интенсификацию горения толуола в реакторе с мембранным катализатором, проявившуюся в уменьшении перепада давления на катализаторе, снижении температуры горения и высокой степени превращения толуола при незначительном времени контакта, выдвигается предположение о влиянии кнудсеновского транспорта. В работе [3] дана количественная оценка наблюдаемой в процессе углекислотной конверсии метана интенсификации при использовании мембранного катализатора взамен традиционного (порошкообразного). Отношение удельных констант начальной скорости лимитирующей реакции диссоциации метана для мембранного катализатора и для традиционного достигает нескольких сотен. Разная эффективность этих катализаторов в этой работе также наблюдалась в условиях кнудсеновского транспорта на мембранном катализаторе.

Сильный эндотермический эффект процесса углекислотной конверсии метана, а также наличие системы микропор слоя карбидов молибдена и вольфрама способствуют возникновению одного из описанных в [4] механизмов неизотермического транспорта разреженных газов, а именно теплового скольжения. Суть данного явления заключается в пристеночном движении газов внутри поры от более холодных участков к более нагретым. В ходе теплового скольжения обеспечивается циркуляция веществ в порах, приводящая к увеличению времени контакта веществ друг с другом.

В последние два десятилетия исследования теплового скольжения проводились с целью создания микроприборов, основанных на этом явлении. Например, компрессор Кнудсена, который не имеет подвижных частей и способен перекачивать газы при возникновении свободномолекулярного транспорта в каналах (и пористых материалах) в которых наблюдается градиент температур [5,6,7]. Роль этого явления, называемого также тепловым крипом или тепловой транспирацией, в каталитических процессах пока не получила должного внимания, хотя в целом ряде исследований мембранных катализаторов (каталитических мембран) можно найти признаки его проявления.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, грант 14.583.21.0064

[1] Грязнов В.М. Физическая химия: Современные проблемы. М //Химия. – 1982. – С. 96-133.

- [2] Pina M. P., Menendez M., Santamaria J. The Knudsen-diffusion catalytic membrane reactor: An efficient contactor for the combustion of volatile organic compounds //Applied Catalysis B: Environmental. – 1996. – Т. 11. – №. 1. – С. L19-L27.
- [3] Александров А. В. и др. Сравнение мембранного и традиционного реакторов в условиях углекислотной конверсии метана //Мембраны и мембранные технологии. – 2017. – Т. 7. – №. 4. – С. 293302.
- [4] Karniadakis G., Beskok A., Aluru N. Microflows and nanoflows: fundamentals and simulation. – Springer Science & Business Media, 2006. – Т. 29.
- [5] Vargo S. E., Muntz E. P. Initial results from the first MEMS fabricated thermal transpiration-driven vacuum pump //AIP Conference Proceedings. – AIP, 2001. – Т. 585. – №. 1. – С. 502-509.
- [6] 6.Никольский Ю.В. Экспериментальное исследование термомолекулярной разности давления на тонкой проницаемой неизотермической мембране. термомолекулярный насос //Ученые записки ЦАГИ. – 2016. – т. 47. – №. 7. – с. 48-57.
- [7] Wang K. et al. A self-sustaining thermal transpiration gas pump and SOFC power generation system //Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. – Т. 34. – №. 2. – С. 3327-3334.

Каталитическая конденсация метилэтилкетона с последующим гидрированием

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

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, marcinkevich@mitht.ru

В настоящий момент разработка стратегии и поиск новых каталитических систем является важной проблемой современного органического синтеза и катализа. Альдолно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов является одним из наиболее перспективных направлений.

Метилэтилкетон, который являются продуктом гидроформилирования алкенов, полученных, в свою очередь, окислительным крекингом природного газа, является универсальным субстратом для проведения процесса альдолно-кетоновой конденсации. Данный процесс позволяет увеличить углеродный скелет молекулы. Полученные таким образом соединения могут быть использованы в качестве синтетических добавок к моторному топливу, с целью увеличения октанового числа.

В настоящем исследовании изучен процесс каталитической гомо-конденсации метилэтилкетона. Экспериментально показана возможность применения гетерогенных каталитических систем, подобраны оптимальные условия проведения процесса и разработан катализатор для селективного образования ценных продуктов. Продукты идентифицированы методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР. Катализаторы изучены методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенографии.

Конденсация МЭК с одновременным гидрированием ненасыщенных продуктов позволила существенно повысить селективность процесса относительно димерных продуктов конденсации (C₈). Максимальная селективность по сумме продуктов C₈ превышает 90% при конверсии МЭК 25 - 28%.

Работа выполнена при поддержке ФЦП МОН (субсидия №14.607.21.0171)

Исследование кинетики сорбции Cs-137 из щелочных сред пористыми резорцинформальдегидными смолами

^{1,2}Токарь Э.А., ^{1,2}Егорин А.М., ¹Мисько Д.С., ¹Мацкевич А.И.,

¹ Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия,

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия, d.edd@mail.ru

Катионообменные резорцинформальдегидные смолы (РФС) используются для селективного извлечения радионуклидов Cs-137 и Cs-134 из высокоминерализованных жидких радиоактивных отходов комплексов «Саванна-Ривер», «Хэнфорд», а также ФГУП «ПО «Маяк».

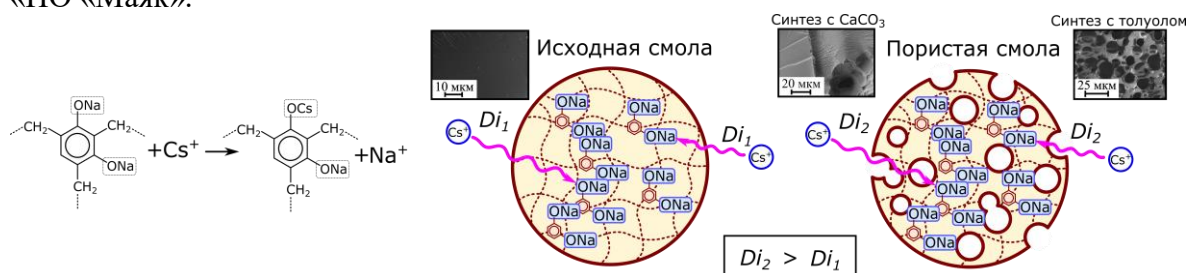


Рисунок 1 – Механизм ионного обмена на РФС и СЭМ-изображения непористой и пористых смол

Недостатком РФС является постепенное окисление и деполимеризация под действием сильнощелочных сред, что приводит к снижению сорбционно-селективных характеристик. Решением данной проблемы является снижение времени контакта смолы с очищаемым раствором за счет повышения кинетических параметров ионообменного процесса, например, эффективного коэффициента диффузии (D_i). Скорость ионообменного процесса на РФС лимитируется массопереносом в объеме полимера, поэтому повышение величины D_i может быть достигнуто формированием у полимера пористости (Рис.1). Нами были синтезированы пористые РФС путём внесения неорганического наполнителя (CaCO₃) с последующим его выщелачиванием (синтез №1), а также полимеризацией дисперсионной среды (толуол) высококонцентрированной эмульсии (синтез №2).

Таблица 1. Значения коэффициентов D_i и $t_{1/2}$, рассчитанные с использованием уравнения Бойда-Адамсона

Образец	$D_i \times 10^7$ (см ² /мин)	$t_{1/2}$ (мин)
РФС непористая	8.8	47
РФС синтез №1	15.2	27
РФС синтез №2	10.2	41

В таблице 1 приведены значения D_i , рассчитанный с использованием уравнения Бойда, а также времени полуобмена ($t_{1/2}$). Пористые РФС характеризуются повышенными значениями D_i и $t_{1/2}$, что обеспечивает высокую скорость протекания ионообменного процесса. Так в динамических условиях эффективность извлечения Cs-137 из высокоминерализованного щелочного раствора на пористых ионитах в среднем в 2 раза выше, чем на непористой РФС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 18-33-00458\18 мол_a

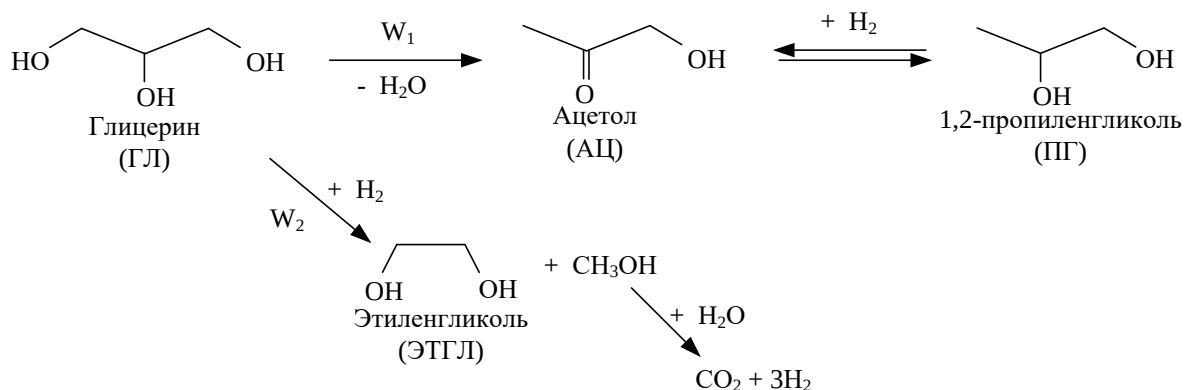
Кинетика каталитического гидрогенолиза глицерина в 1,2-пропиленгликоль

Мельчаков И.С., Хаджиев В.И., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, [e-mail: melchakov.is@ips.ac.ru](mailto:melchakov.is@ips.ac.ru)

Пропиленгликоль-1,2 (ПГ-1,2) - востребованный продукт на мировом химическом рынке. Свое применение он нашел в производстве антифризов, косметических продуктов, синтеза полиэфирных пищевых продуктов и др. В промышленности на данный момент времени его получают из окиси пропилена, которую, в свою очередь, получают из пропилена [1]. Предложенный нами способ основан на использовании возобновляемого природного сырья – глицерина.

На основании экспериментальных данных схема взаимных превращений может быть представлена следующим образом:



На основании большого объема экспериментальных данных для процесса получения 1,2-пропиленгликоля гидрогенолизом глицерина был выбран катализатор, содержащий 60% меди на оксиде алюминия, полученный методом соосаждения. Этот катализатор показал достаточно высокую скорость процесса при селективности по целевому продукту более 96%.

Эксперименты проводились в стальном автоклаве в периодических условиях при температуре от 180°C до 220°C при давлении 1,5-4,6 МПа. Анализ полученных результатов осуществляли методом газовой хроматографии.

Результаты экспериментов показали, что основным направлением расходования глицерина является его дегидратация с образованием ацетола. Гидрирование ацетола в ПГ является быстрой реакцией, что обеспечивает его низкую концентрацию в реакционной смеси. Гидрогенолиз С-С связи с образованием этиленгликоля является побочной реакцией и протекает с селективностью не более 3% при температуре 200°C.

Получены кинетические уравнения каталитического гидрогенолиза глицерина:

$$W_1 = 7.16 \cdot 10^{10} \cdot e^{\left(\frac{-(125500 \pm 200)}{RT}\right)} \cdot C_{\text{ГЛ}}, \quad [\text{моль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}] \quad (1)$$

$$W_2 = 1.38 \cdot 10^5 \cdot e^{\left(\frac{-(87500 \pm 500)}{RT}\right)} \cdot C_{\text{ГЛ}}, \quad [\text{моль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}] \quad (2)$$

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

**Компьютерное моделирование кинетики люминесценции в
нанокластерах коллоидных квантовых точек**

^{1,2}Невидимов А.В., ^{1,3}Кременец В.А., ^{1,2,3}Разумов В.Ф.

¹Институт проблем химической физики, Черноголовка,

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный,

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва,
nevidimovsasha@yandex.ru

Коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют собой новый класс люминофоров, обладающих рядом уникальных свойств: высокими коэффициентами поглощения, фото- и термостабильностью, узкой полосой люминесценции, положением которой можно управлять простым изменением размера ККТ. В плотноупакованных ансамблях ККТ возможен безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от поглотившей свет квантовой точки к другим ККТ. Этот эффект позволяет дополнительно управлять оптическими свойствами систем, в которых используют ККТ. В данной работе исследована скорость переноса электронного возбуждения в плотноупакованных 1D, 2D и 3D-структурах на основе ККТ в зависимости от различных параметров квантовых точек и способа организации их в нанокластеры. Для численного моделирования процесса переноса электронного возбуждения написана компьютерная программа [1] на языке программирования C++ в среде разработки Qt-Creator. Предполагали, что в начальный момент времени свет поглощает одна из квантовых точек, расположенных в центре нанокластера (рис. 1), а от неё электронное возбуждение постепенно переходит на соседние ККТ, от них — дальше к границе нанокластера. В качестве количественной меры скорости рассматривали среднее смещение электронного возбуждения относительно начального момента, а именно: $\xi(t) = \sum_{i=1}^N P_i(t) r_i$, где $P_i(t)$ — это вероятность того, что возбуждение в момент времени t находится на ККТ с номером i , r_i — расстояние этой ККТ от начальной. Получены интересные зависимости $\xi(t)$ для нанокластеров, в которых варьировали различные параметры, такие как: ширина распределения ККТ по размерам σ , количество ККТ в нанокластере N , длина защитной лигандной оболочки L и другие. Например, при всех значениях полидисперсности ККТ зависимость $\xi^2(t)$ можно считать линейной, что

соответствует обычной диффузии. При этом коэффициент диффузии уменьшается с ростом полидисперсности (рис. 2).

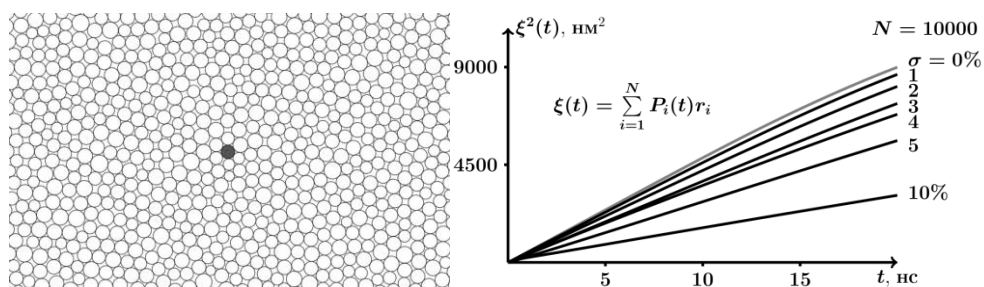


Рис. 1. Начальное условие для 2D-нанокластера: электронное возбуждение на 1 ККТ.

Рис. 2. Зависимость $\xi^2(t)$ при разной дисперсии ККТ по размерам σ в двумерных нанокластерах.

Работа выполнена при поддержке государственного задания (№ гос. регистрации 0089-2019-0003), а также Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-29-20062).

[1] Невидимов А.В., Кременец В.А., Спирин М.Г., Николенко Л.М., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.
// ХВЭ. 2019. Т. 53. № 2. С. 116.

**Молекулярное моделирование кинетики связывания ривастигмина
ацетилхолинэстеразами рыбы и человека**

Новичкова Д.А., Луцкекина С.В.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия, dana.novichkova@gmail.com

Ацетилхолинэстераза – белок семейства гидролаз, отвечающий за гидролиз нейротрансмиттера ацетилхолина в синаптической щели. Доступны кристаллографические структуры холинэстераз многих видов: *Homo sapiens* (хАХЭ), *Mus musculus* (мАХЭ), *Torpedo californica* (рАХЭ), *Drosophila melanogaster* (дАХЭ).

У холинэстераз всех видов активный сайт находится на дне длинного канала, но, несмотря на это, скорости гидролиза ацетилхолина очень велики. Таким образом, изучение строения канала представляет особый интерес.

Также стоит отметить, что ацетилхолинэстеразы характеризуются высокой полярностью, высказано предположение, что именно за счёт градиента заряда происходит перемещение ацетилхолина по длинному и узкому каналу к активному сайту.

Известно также, что, хотя гидролиз ацетилхолина протекает одинаково быстро во всех известных холинэстеразах, существуют ингибиторы, селективные по отношению к холинэстеразам различных видов [1]. Так, константа ингибирования ривастигмином рАХЭ на три порядка меньше, чем константа ингибирования хАХЭ.

Показано, что помимо различий в строении фермент-субстратного комплекса, на взаимодействие с ривастигмином оказывают влияние остатки, устилающие канал.

Рассчитан энергетический профиль образования тетраэдрического интермедиата стадии ацилирования ривастигмином рАХЭ и хАХЭ, показано влияние отдалённых от активного сайта аминокислотных остатков.

Методом зонтичной выборки с обменом гамильтонианами построен энергетический профиль транспорта ривастигмина к активному сайту рАХЭ и хАХЭ.

В работе продемонстрировано, что рАХЭ имеет более короткий канал, чем хАХЭ, а также не имеет дополнительного сужения у входа в канал, что может являться причиной различий в кинетике ингибирования. Также влияние отдалённых от активного сайта аминокислот приводит к различию в профиле потенциальной энергии реакции образования тетраэдрического интермедиата.

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00043). Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова

- [1] Bar-On, P., Millard, C.B., Harel, M., Dvir, H., Enz, A., Sussman, J.L. and Silman, I. Kinetic and Structural Studies on the Interaction of Cholinesterases with the Anti-Alzheimer Drug Rivastigmin// Biochemistry. 2002, 41. p. 3555-3564

Кинетическое моделирование матричной конверсии метана в синтез-газ

Озерский А.В.

Институт проблем химической физики, город Черноголовка,
alex.ozersky.1992@gmail.com

Промышленные газохимические процессы получения таких продуктов как метанол, синтетические жидкие углеводороды протекают через стадию предварительного получения синтез-газа (смеси H_2 и CO). Однако существующие технологии получения синтез-газа являются сильно энергозатратными и капиталоемкими. Например, на эту стадию приходится до 70 % затрат при получении метанола. Высокая энерго- и капиталоемкость традиционных процессов получения синтез-газа делает нерентабельной переработку нетрадиционного газового сырья, основным компонентом которого является метан: попутный нефтяной газ, газ низконапорных и малодебитных месторождений, нефтезаводской газ. Для вовлечения данного сырья в промышленную переработку нужны принципиально новые решения.

Перспективным способом является матричная конверсия углеводородов, которая протекает в сверхadiaбатическом режиме. Данный режим реализуется за счёт интенсивной рекуперации тепла в теле термостойкой матрицы, через которую проходит предварительно перемешанная газовая смесь. За счёт реализации сверхadiaбатического режима в матричном конверторе возможно горение богатых топливом смесей, конверсия которых невозможна при обычных условиях.

Из-за сложного радикально-цепного процесса матричной конверсии кинетическое моделирование является эффективным инструментом, который может позволить понять природу протекающих процессов. В данной работе для кинетического моделирования матричной конверсии использовалась детальная кинетическая схема окисления углеводородов NUI Galway [1], которая успешно описывает низкотемпературные процессы горения. В результате проведённого анализа было показано, что в матричном конверторе наблюдаются три реакционные зоны: быстрого окисления метана и водорода, зона реакций, протекающих преимущественно с участием воды, зона медленного установления термодинамического равновесия [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00858

- [1] Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H. J. // Energy and Fuels. 2010. V. 24. № 3. P. 1521 – 1528.
- [2] A.V. Nikitin, A.V. Ozersky, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, V.M. Shmelev, V.S. Arutyunov. Matrix conversion of natural gas to syngas: the main parameters of the process and possible applications // Chemical Engineering Journal. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.162

Фенилметилен, интермедиат катализированного хлорной кислотой превращения эпоксида стирола в полярном растворителе

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

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

Кислотно-катализируемое расходование эпоксида стирола в полярных средах – результат конкуренции параллельно протекающих маршрутов: доминирующего гетеролитического и гомолитического (~ 5 %), продуцирующего в результате деструкции С – С связи эпоксидного цикла активные интермедиаты, реагирующие с O₂ с образованием бензальдегида, а в атмосфере аргона разрушающие гидропероксиды [1]. Высокая устойчивость чистого эпоксида к радикально-цепному окислению (413 К) контрастирует с его лабильностью в отношении кислорода в присутствии кислот (343 К) [2]. Для объяснения квазирадикальной стадии сложной реакции превращения эпоксида катализированного *n*-толуолсульфокислотой была предложена гипотетическая схема появления карбена, фенилметилена [1].

При катализированном хлорной кислотой расходе эпоксида стирола в спиртовом растворе (трет.бутанол – хлорбензол, 9:1 об.) модифицированным методом «техники пиридиновой пробы», в присутствии пиридиновой ловушки зафиксирован спектр иминиевого илида ($\lambda_{\text{max}} \sim 460 - 470$ нм), отвечающий спектру илидного продукта взаимодействия пиридина с фенилметиленом. В присутствии кислорода спектр полосы промежуточного продукта ($\lambda_{\text{max}} \sim 400$ нм) соответствует данным для карбонилоксида фенилметилена [3]. Аналогичный результат получен ранее в условиях катализированного *n*-толуолсульфокислотой превращения эпоксида в спиртовом и ацетонитрильном растворах [4], т.е. в двух системах эпоксид-кислота образуются активные промежуточные частицы карбеновой природы.

Работа выполнена по теме государственного задания, номер государственной регистрации 01201361859.

- [1] Петров Л.В., Соляников В.М. // *Нефтехимия*. 2005. Т. 45. № 3. С. 225.
- [2] Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М. // *Нефтехимия*. 2009. Т. 49. № 3. С. 263.
- [3] Bunnelle W.H. // *Chem. Rev.* 1991. 91. Р. 335.
- [4] Спириин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2016. № 10. С. 2452.

Метод спинного зонда для диагностики внеклеточных матриксов на основе децеллюризованной печени свиньи

Петрунин А.В., Голубева Е.Н., Чумакова Н.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, г.Москва, alex.petrinin.29@gmail.com

Материалы на основе децеллюризованных органов и тканей являются новой перспективной альтернативой синтетическим биорезорбируемым полимерам в области трансплантологии и регенеративной медицины. Основным преимуществом таких материалов является сохранение нативной структуры внеклеточного матрикса, являющейся наиболее благоприятной для роста клеток и восстановления ткани. Для получения образцов децеллюризованной печени, механически гомогенизированный орган промывается буферным раствором, содержащим смесь поверхностно-активных веществ. Таким образом достигается удаление клеток и сохранение в практически неизменном виде белков и полисахаридов, составляющих внеклеточный матрикс.

Интересным для биомедицинских применений является внедрение во внеклеточные матриксы противовоспалительных или антибактериальных препаратов. В качестве модели таких веществ могут быть использованы молекулы парамагнитного зонда, спектр ЭПР которых чувствителен к изменениям в его вращательной подвижности и структуре локального окружения. Целью данной работы являлось применение метода спинного зонда для изучения структуры матриксов на основе децеллюризованной печени свиньи, подвижности и локального окружения малых молекул, внедряемых в матрикс.

В качестве зонда был использован нитроксильный радикал TEMPONE. Внедрение в матриксы было проведено в среде сверхкритического диоксида углерода, поскольку данный метод позволяет достигать высокой эффективности и равномерности распределения молекул зонда в полимерных материалах. Равномерность импрегнирования подтверждается отсутствием уширения спектров ЭПР из-за локального концентрирования зонда. Также ЭПР-спектры импрегнированных матриксов указывают на существование в материале областей с высокой и низкой подвижностью молекул зонда. Это может свидетельствовать о существовании в материале заполненных водой пор или участков с повышенной гидрофильностью. Кроме того, гибель нитроксильного радикала в материале, ускоряющаяся в присутствии паров воды, может указывать на несовершенство очистки матриксов от фрагментов клеток или внутриклеточной жидкости.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Авторы благодарят РФФИ (гранты 17-02-00445 и 18-29-06059) за финансовую поддержку.

Сравнение активности молибденсодержащих катализаторов в процессе окислительного обессеривания негидроочищенного вакуумного газойля

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

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

В связи с ужесточением экологических требований и увеличением содержания сернистых соединений в добываемых нефтях задача разработки новых способов сероочистки нефти и ее дистиллятов является весьма актуальной.

Наиболее распространенная технология очистки нефтяных фракций от серы – гидроочистка – требует существенных энерго- и капиталовложений, которые являются недоступными для небольших нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), поэтому большое развитие получает альтернативный безводородный метод очистки – окислительное обессеривание (ОО), включающий окисление сернистых соединений с последующим их извлечением.

В качестве катализаторов окислительного обессеривания широкое распространение получили гомогенные и гетерогенные катализаторы на основе переходных металлов, в частности, молибдена, вольфрама и ванадия. В настоящее время известны как гомогенные, так и гетерогенные системы на основе молибденосодержащих соединений, используемые для окисления сернистых соединений. В данной работе проведено сравнение активности гомогенных и гетерогенных катализаторов на примере окисления негидроочищенного вакуумного газойля.

В результате работы получены данные о влиянии природы катализатора на степень обессеривания вакуумного газойля. Показано, что гомогенные катализаторы являются более эффективными при окислении таких тяжелых фракций, как вакуумный газойль. Снижено содержание серы в негидроочищенном вакуумном газойле на 90%.

Работа выполнена в рамках реализации и при финансовой поддержке ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 гг." мероприятие 1.3, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0173 от 26.09.2017. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0173.

Фотохимические превращения катион-радикалов циклопентеноксида в низкотемпературных фреоновых матрицах

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

Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва,
texafirin@ya.ru

Изучение реакций катион-радикалов (КР) органических соединений представляет интерес, поскольку они являются реакционноспособными интермедиатами многих процессов, сопровождающихся одноэлектронным переносом (фотохимических, радиационно-химических, электрохимических и др.). Ранее нами было установлено [Mendelev Comm. 2018 V. 28. P. 618], что под действием света КР циклогексеноксида в циклической форме (расстояние между углеродными атомами оксиранового цикла 0.179 нм) подвергаются депротонированию с последующим 1,2-переносом протона, протекающим, по-видимому, по туннельному механизму.

Цель работы – изучить фотохимические и термические превращения КР циклопентеноксида (ЦПО), образующихся при действии рентгеновского излучения на его растворы в матрицах CF_3CCl_3 , CF_3Cl и $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ при 77 К.

По данным квантово-химических расчетов возможна стабилизация трёх форм КР ЦПО с разным расстоянием между углеродными атомами оксиранового цикла: «открытой» формы КР (расстояние С-С 0.233 нм), в конформациях «кресло» (0.183 нм) и «ванна» (0.177 нм). Расчеты методом CASSCF показали, что оптические спектры для разных форм КР располагаются в разных спектральных областях и имеют заметно различающиеся силы осцилляторов в электронных переходах: «открытая» форма КР ($f=0.28$, $\lambda_{\text{max}}=480$ нм), КР в конформации «кресло» ($f=0.0015$, $\lambda_{\text{max}}=615$ нм), КР в конформации «ванна» ($f=0.0074$, $\lambda_{\text{max}}=460$ нм).

Установлено, что в облучённых растворах ЦПО во всех изученных фреоновых матрицах стабилизируются КР ЦПО, спектр поглощения которых имеет максимум в области 480-490 нм, а спектр ЭПР характеризуется магнитно-резонансными параметрами, совпадающими с данными квантово-химического расчета для «открытой» формы КР. Действие света в полосе поглощения КР ЦПО ($\lambda=546$ нм) приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения в области 490-500 нм, при этом в спектре ЭПР наблюдается появление сигнала, который может быть удовлетворительно описан в виде суммы двух спектров, принадлежащих КР в конформациях «кресло» и «ванна». Дальнейшее действие света с $\lambda>420$ нм приводит к образованию 6-оксабицикло [3.1.0] гексан-3-ильных радикалов, в результате депротонирования промежуточно образующихся КР: реакция, аналогичная обнаруженной ранее для КР циклогексеноксида.

Сравнение полученных данных с результатами предыдущих исследований иных по структуре КР оксиранов показало, что маршруты их превращений под действием света могут существенно отличаться.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-03-00015.

Возможности электронного парамагнитного резонанса для изучения ориентационной упорядоченности мембран из оксида графита

¹Ребрикова А.Т., Чумакова Н.А., Воробьев А. Х., Коробов М.В.

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия, niccolumtesla@mail.ru

Оксид графита (ОГ) – слоистый нестехиометрический материал, получаемый окислением графита. ОГ является компонентом биосенсоров, солнечных батарей, топливных элементов. Из устойчивых коллоидных растворов ОГ получают материалы на основе оксида графита – графеновую бумагу, мембраны, тонкие пленки. Мембраны из ОГ привлекают всеобщее внимание из-за своих уникальных свойств: они способны разделять смеси жидкостей и газов [1]. Качество мембран является предметом особенного обсуждения. В настоящей работе была впервые опробована методика определения ориентационной упорядоченности мембран из ОГ при помощи спинового зонда ТЕМРОL. Параметры порядка были рассчитаны по угловой зависимости спектров ЭПР радикала при комнатной температуре и при температуре «жесткого предела». В последнем случае информативность спектров выше. Полученные угловые зависимости позволяют также оценить количество дефектов на плоскостях ОГ. Дальнейшее развитие методики будет связано с подбором радикалов – зондов, способных прочно и единственным способом закрепляться на внутренней поверхности мембран. Показано, что собственный ЭПР спектр мембран ОГ также имеет определенную угловую зависимость, что делает возможным оценки качества мембран и без введения радикалов-зондов.

В настоящей работе была предпринята попытка выяснения механизма проникновения полярных жидкостей сквозь мембрану с помощью спектроскопии ЭПР, данный подход был реализован впервые. Вращательная подвижность спинового зонда ТЕМРО анализировалась в системе мембрана ОГ – вода. Было показано, что вращательная подвижность радикала в межплоскостном пространстве оксида графита сопоставима с вращательной подвижностью радикала в жидкости, что указывает на существование между плоскостями ОГ подвижного слоя, близкого по свойствам к жидкости.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ мол_а №18-33-00439 и 18-29-19120мк

Структура, термодинамические и электронные свойства кластеров Au_n ($n=2-20$)

¹Савинцева Л.А., ¹Логинова А.С., ¹Игнатов С.К.

¹ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, savintsevaliana@yandex.ru

Наночастицы золота и композитные материалы на их основе являются одними из наиболее активных катализаторов многих процессов тонкого химического синтеза, а также рассматриваются как элементы для создания перспективных устройств молекулярной электроники и спинтроники. Хотя структура и энергии малых нейтральных кластеров золота довольно подробно изучены, связь структуры и электронных свойств, важных с точки зрения кинетики фотокатализа и фотовольтаики, изучены в значительно меньшей степени. В данной работе методом DFT (BPW91/LANL2DZ) проведена полная оптимизация, расчет частот и термодинамических параметров для модельных кластеров Au_n ($n=2-20$) в различных спиновых состояниях с целью установления структуры низколежащих изомеров и их термодинамических свойств. Кроме того, для наиболее стабильных изомеров каждого кластера проведены расчеты энергий электронного возбуждения методом TD-DFT (TD-BPW91/LANL2DZ) и перераспределения электронной плотности при фотовозбуждениях на различных длинах волн. Расчеты выполнялись с помощью программы NWChem на суперкомпьютере ННГУ «Лобачевский». Для кластеров каждого размера была установлена стабильная геометрическая структура при различных электронных мультиплетностях. Для каждого кластера была оценена энергия связи и ширина запрещенной зоны для изомера с наименьшей энергией. Анализ оптимальной геометрии показывает, что наиболее выгодные структуры кластеров при $n=2-15$ являются плоскими. Расчет термодинамических параметров показал, что различия в энергиях между кластерами разной мультиплетности одной нуклеарности намного выше, чем различия между кластерами различной структуры, поэтому имеет смысл рассматривать только низшую мультиплетность. Важной характеристикой золотых кластеров является ширина запрещенной зоны, поскольку она влияет на фотокаталитические и фотовольтаические свойства материалов на основе золотых наночастиц. Для изучения влияния количества атомов на ширину запрещенной зоны, в настоящей работе был проведен расчет одноэлектронных уровней энергии, энергий электронных возбуждений и анализ переноса электронной плотности при фотоэлектронных возбуждениях. С увеличением количества атомов ширина запрещенной зоны сокращается от 2.0 до 0.4 эВ. Это связано с тем, что валентные электроны делокализуются по большему количеству атомов при увеличении кластера. Рассчитанный спектр электронного возбуждения характеризуется интенсивной широкой полосой в области 500-570 нм, которая соответствует полосе плазмонного резонанса в золотых наночастицах. Анализ спектра показывает, что с изменением размера кластера в ряде случаев появляются полосы поглощения в длинноволновой области, вплоть до 800 нм, что является перспективным с точки зрения использования таких кластеров как основы для новых фотокаталических наноматериалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №18-33-00721, 18-43-520012)

Восстановление нитроароматических соединений на Ag-CeO₂ катализаторах при комнатной температуре и атмосферном давлении

¹Садивская М.В., ¹Михеева Н.Н., ^{2,3}Зайковский В.И., ¹Мамонтов Г.В.

¹ Томский государственный университет, г. Томск, msadlivskaya@mail.ru

² Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

³ Новосибирский Государственный Университет, г. Новосибирск

Восстановление нитроароматических соединений является ключевым процессом в промышленном синтезе аминов, используемых в красителях, пестицидах, удобрениях, лекарственных препаратах. Вызовом сегодня является реализация процессов в мягких условиях (комнатная температура и атмосферное давление) при минимизации энергетических затрат, без образования вредных для окружающей среды побочных продуктов. Восстановление в мягких условиях достигается за счёт использования катализаторов на основе металлов платиновой группы, в связи с чем, актуальным является поиск альтернативных не дорогостоящих катализаторов.

В настоящей работе исследовано восстановление 4-нитрофенола в 4-аминофенол с использованием Ag/CeO₂ катализаторов при комнатной температуре, атмосферном давлении с использованием воды в качестве растворителя и NaBH₄ в качестве восстановителя. Катализаторы готовили методами осаждения/соосаждения и пропиткой по влагеёмкости. Исследование особенностей структуры и реакционной способности полученных катализаторов проводили с использованием комплекса физико-химических методов анализа: низкотемпературная адсорбция азота, ТПВ-H₂, ПЭМ и ПЭМ ВР, РФА. Каталитические свойства полученных образцов исследовали в реакции восстановления 4-нитрофенола при контроле его концентрации методом УФ-Видимой спектроскопии по интенсивности полосы поглощения 4-нитрофенолят иона при длине волны 400 нм.

По данным низкотемпературной адсорбции азота, образец CeO₂ характеризуется удельной поверхностью 30 м²/г и порами размером 8-40 нм. Удельная поверхность катализаторов, полученных методом пропитки, составила ~6 м²/г, что связано с блокировкой пор носителя серебром (содержание Ag в катализаторах до 13 % мас.). Образец Ag-CeO₂, приготовленные методом соосаждения, характеризуется удельной поверхностью 12 м²/г, а по данным ПЭМ, его структура представлена агломератами размером около 400 нм, состоящими из плотно связанных частиц серебра и оксида церия. Методом ТПВ-H₂ показано выраженное межфазное взаимодействие Ag-CeO₂, в результате которого значительно повышается реакционная способность активного кислорода оксида церия.

В результате каталитических экспериментов было выявлено, что CeO₂ слабо катализирует восстановление 4-нитрофенола боргидридом натрия. Катализаторы, содержащие серебро, проявляют высокую каталитическую активность в восстановлении 4-нитрофенола при комнатной температуре и атмосферном давлении. Наиболее активными оказались катализаторы, полученные методом пропитки, что обусловлено наибольшей доступностью серебра, стабилизированного на поверхности оксида церия в виде частиц размером менее 5 нм и кластеров.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ «18-73-10109»

Иммобилизированные комплексы палладия в реакции каталитического аллилирования норборнадиена

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

МИРЭА - Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова,
Москва, nastiya-smirn@yandex.ru

Одной из наиболее интересных реакций с участием норборнадиена (НБД) и его производных является реакция аллилирования на металлокомплексных катализаторах [1,2]. Продукты - карбоциклические структуры, содержащие метиленовые, винильные, аллильные и метиленикциклобутановые фрагменты. При использовании ацетата палладия в качестве катализатора образуются не только традиционные продукты реакции аллилирования НБД (I-III), но и аллилнорборнен (IV), являющийся перспективным мономером для полимерной химии.

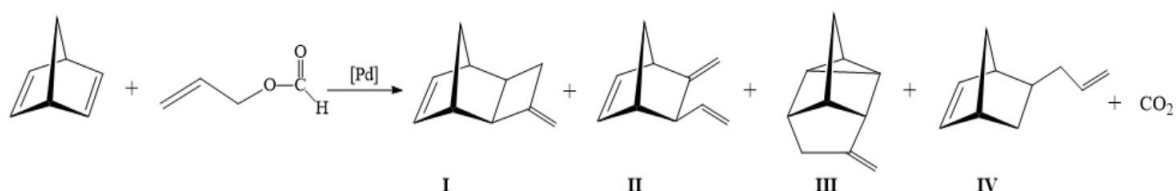


Рис. 1. Реакция аллилирования НБД с использованием комплексов палладия.

Реакция с применением гомогенных катализаторов [3] имеет определенные недостатки: трудности регенерации катализатора и отделение его от продукта реакции, невозможность применения проточных схем. Решение заключается в создании гетерогенизированных каталитических систем, сочетающих в себе положительные стороны гомогенных и гетерогенных катализаторов [4].

Разработаны катализаторы на основе высокопористого силикагеля, на который из толуольного раствора наносили модификатор – аллилтриметоксисилан. На модифицированные подложки закрепляли активный компонент катализатора - ацетат палладия. Поверхностный состав гетерогенизированных катализаторов изучен совокупностью спектральных методов. Их технологические характеристики по ряду параметров (удельная активность, селективность и продолжительность работы) сопоставимы с гомогенными системами. Селективность по аллилнорборнену составляет 85%, количество каталитических циклов превышает 1500.

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

- [1] Евстигнеева Е.М., Манулик О.С., Флид В.Р. // Кинетика и катализ. 2004. №45. С. 188-191.
- [2] Столяров И.П., Гехман А.Е., Моисеев И.И., Колесников А.Ю., Евстигнеева Е.М., Флид В.Р. // Изв.АН.сер.хим. 2007. №2. С. 309-313.
- [3] Флид В.Р., Дураков С.А., Морозова Т.А. // Изв.АН. сер.хим. 2016. № 11. С.2639-2643.
- [4] Флид В.Р., Дураков С.А. // Изв.АН. сер.хим. 2018. №3. С.469-472.

**Влияние потока газа – носителя на физико-химические свойства
наночастиц антибактериального препарата диоксида, полученного
криохимическим синтезом**

Соловьев А.В., Морозов Ю.Н., Шабатина Т.И.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, fa.andrey@mail.ru

Уменьшение размеров частиц лекарственных субстанций, а также синтез новых метастабильных полиморфных модификаций являются перспективными направлениями повышения эффективности известных лекарственных препаратов [1,2]. Важной задачей также является обеспечение максимальной полиморфной чистоты получаемых лекарственных субстанций и повышение их кинетической стабильности относительно размерно-структурных превращений.

Нами разработан ряд криохимических методик, обеспечивающих получение наночастиц лекарственных субстанций с видоизмененной твердофазной структурой. Методики основаны на переводе исходного фармакопейного соединения в газовую фазу и организации направленного потока молекул к холодной поверхности.

Ранее, путем совместной конденсации паров соединения и углекислого газа на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, была получена наночастица диоксида - эффективного местного антибиотика широкого спектра действия. Для перевода исходного соединения в газовую фазу было использовано устройство, описанное в патенте [3]. В настоящей работе проведено исследование зависимости физико-химических свойств криохимически синтезированного диоксида от величины потока газа – носителя – углекислого газа.

По данным рентгеновской дифракции криохимически модифицированный диоксид представляет собой смесь двух полиморфных модификаций – триклинной и моноклинной. Обнаружено, что увеличение потока газа – носителя от $5,2 \cdot 10^{-6}$ моль/с до $5,2 \cdot 10^{-5}$ моль/с (при этом соотношение количества молекул CO_2 и диоксида в потоке меняется от 7 до 70) приводит к росту содержания моноклинной модификации диоксида с 40 до 90 %.

Согласно методу низкотемпературной адсорбции аргона, средний размер частиц синтезированных наночастиц диоксида составляет 120 нм. и в пределах ошибки эксперимента не зависит от величины потока углекислого газа.

Полученные в ходе криосинтеза наночастицы диоксида сохраняют свои размерно-структурные характеристики по крайней мере в течение полугода при хранении в холодильнике при температуре порядка 5 °С.

Таким образом, на примере диоксида продемонстрированы возможности криохимического синтеза по отношению к синтезу наночастиц лекарственных веществ и управлению их размерно-структурными характеристиками.

- [1] L. Gao, G. Liu, J. Ma, X. Wang, L. Zhou, X. Li // *J. Controlled Release*. 2012. V. 160(3). P. 418.
- [2] K. Higashi, K. Ueda, K. Moribe // *Adv. Drug Del. Rev.* 2017. V. 117. P. 71.
- [3] В.С. Комаров, С.П. Михалев, Ю.Н. Морозов, Г.Б. Сергеев // Патент РФ № 2295511

Линейный алкилбензол (ЛАБ): его характеристики и окисление кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта

¹Бакулина Н.И., ¹Новикова Г.Я., ¹Редчин А.С., ²Бухаркина Т.В.,
²Вержичинская С.В., ²Макаров М.Г., ²Зинченко В.В., ²Кузнецов И.Ю.,
²Соловьёва М.В.

¹Институт Ядерных Исследований РАН, Москва

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, maruna90@bk.ru

Линейный алкилбензол (ЛАБ) – смесь алкилбензолов с числом углеродных атомов от 10 до 13 в алкильной цепи, используемая в качестве базового растворителя для создания жидких органических сцинтилляторов [1, 2]. Их важной характеристикой при регистрации световых вспышек является прозрачность, которая может уменьшаться со временем. На прозрачность может влиять температура, соотношение различных компонентов, наличие примесей, среди которых могут быть продукты окисления ЛАБа.

Хромато-масс-спектрометрический анализ ЛАБа выявил 20 алкилбензолов в его составе с общей формулой $C_6H_5C_nH_{2n+1}$ ($n=10-13$), которые можно разбить на 4 группы, содержащие различные изомеры, с молярными массами: 218 (12,5%), 232 (29,3%), 246 (31,5%) и 260 (26,7%). УФ-спектроскопическое исследование ЛАБа показало, что алкилбензолы имеют полосы поглощения в области 209 – 220 нм, 240 – 280 нм, 321 нм и 340 – 400 нм. Первые две – относятся к полосам поглощения алкилбензолов, а последняя, очевидно, связана с полосами поглощения примесей.

Для подтверждения гипотезы, что примесями в ЛАБе могут быть продукты его окисления, было проведено глубокое окисление ЛАБа, очищенного на Al_2O_3 , в следующих условиях: окислитель – кислород воздуха, кобальтовый катализатор, температура процесса – 120°C. Процесс проводился в кинетической области в реакторе периодического действия [2].

Спектрофотометрический анализ окисленной смеси позволил выявить широкую полосу поглощения в области 300 – 400 нм, соответствующую спектральной полосе неочищенного ЛАБа и расширяющуюся по мере протекания реакции, что связано с накоплением продуктов окисления алкилбензолов, а именно с гидропероксидами исследуемых углеводородов. Максимум при 400 нм, образующийся через 2 часа после

начала процесса, предположительно следует отнести к поглощению кетонов, которые образуются при разложении гидропероксидов.

Таким образом, примесями в углеводородном сцинтилляторе, дающими полосу поглощения в области 340 – 400 нм являются продукты окисления ЛАБа.

Благодарность (Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-12-01331)

- [1] Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Вересникова А.В. и др. Детектор большого объема в Баксанской нейтринной обсерватории ИЯИ РАН для исследования природных потоков нейтрино для целей гео- и астрофизики // Ядерная физика, 2017, т.80, №3 с.230-238.
- [2] M.B. Gromov, G.A.Lukyanchenko, G.J.Novikova, B.A.Obinauakov, A.Y.Oralbaeb, M.D. Skorokhvatov, S.V.Sukhotin, A.S. Chepurnov and A.V. Etenko Reactor Antineutrino Detector iDream // Physics of Particles and Nuclei, 2017, Vol. 48, №6, pp 981-983.
- [3] Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г. и др. Жидкофазное окисление пара-ксилола воздухом в присутствии металлов переменной валентности. //М.: Химическая промышленность сегодня, 2013, №6, с. 32-39.

Исследование кинетики окисления электроискровых покрытий TiCNiCr-Eu₂O₃

¹Сытченко А.Д., ¹Кирюханцев-Корнеев Ф.В.

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, alina-sytchenko@yandex.ru

Конструкционные металлические материалы в процессе обработки и эксплуатации при нагреве в коррозионно-активных средах подвергаются химической коррозии и разрушению. При химической коррозии происходит окисление поверхности металла, в результате чего снижается работоспособность и надежность материала. Одним из наиболее рациональных путей решения этой проблемы является нанесение на поверхности металлических конструкций защитных покрытий, которые обладают высокой жаростойкостью. Распространенным способом оценки жаростойкости покрытий является исследование кинетики процесса окисления [1].

Данная работа посвящена исследованию жаростойкости покрытий TiCNiCr-Eu₂O₃, полученных методом электроискрового легирования (ЭИЛ), при температурах 400-800 °С.

В качестве исходных компонентов для изготовления электродов использовались порошки карбида титана, никеля, хрома и оксида европия. Электроды TiCNiCr и TiCNiCr-Eu₂O₃ размером 4×4×50 мм получали методом порошковой металлургии. В качестве подложек использовались полированные стальные диски 40х размером 30х5 мм. Покрытия осаждали с использованием установки «Alier-Metal 303». Покрытия наносили на всю поверхность образца в течение 20 минут с каждой стороны. Кинетика окисления полученных покрытий TiCNiCr-Eu₂O₃ исследовалась гравиметрическим методом на весах KERN 770 после 10, 30, 60 и 180 минут отжига при каждой температуре. Показатель окисления (Δm_s), выраженный через изменение массы образца в результате окисления, отнесенное к единице поверхности, определяли по методике [2].

Методом ЭИЛ с использованием электродов TiCNiCr и TiCNiCr-Eu₂O₃ в режиме прямой и обратной полярности были получены покрытия на стальной подложке 40х. Эксперименты, проведенные при 400 °С, не позволили выявить механизм окисления из-за малых значений (менее 0.2 г/м²) и большого разброса величины Δm_s в случае покрытий с добавкой Eu₂O₃. Однако после отжига при температурах 500 и 600 °С покрытия с добавкой Eu₂O₃ имели меньший привес по сравнению с покрытиями без добавки. Введение оксида европия положительно сказывалось на жаростойкости покрытий практически при всех полярностях и температурах отжига.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки
России (Госзадание № 11.7172.2017/8.9).*

- [1] Yu-jiang Xie, Mao-cai Wang. // J. of Alloys and Compounds. 2009. V. 480. P. 454-461.
- [2] Кудряшов А.Е., Лебедев Д.Н., Потанин А.Ю., Швындина Н.В., Сухорукова И.В., Штанский Д.В., Левашов Е.А. // Известия вузов. ПМФ. 2015. № 4. С. 59-70.

Влияние природы носителя на кинетику реакции гидрогенолиза этана на биметаллических Pd-Rh катализаторах

^{1,2}Ташланов М.Ю., ²Кенжин Р.М., ²Ведягин А.А.

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

²ФГБУН Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, tashlanov@catalysis.ru

Актуальной экологической проблемой в настоящее время является загрязнение окружающей среды отходящими газами промышленности и автотранспорта. В силу того, что мировой автомобильный парк возрастает стремительными темпами, вклад двигателей внутреннего сгорания в общий объем эмиссий монооксида углерода и оксидов азота в атмосферу становится преобладающим.

Для нейтрализации отходящих газов в зависимости от типа двигателя используют различные подходы. Так, в случае бензиновых двигателей применяются трехмаршрутные катализаторы (ТМК) на основе металлов платиновой группы (Pd, Rh, Pt и др.), нанесенных на различные оксидные носители (Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 и т.д.) [1,2]. В последнее время в качестве эффективных ТМК рассматриваются биметаллические системы, обладающие более высокой активностью и улучшенной стабильностью в каталитических процессах благодаря наличию синергического эффекта. В качестве примера следуют упомянуть систему Pd-Rh/ γ - Al_2O_3 с низким содержанием металлов, в которой повышенная стабильность достигается за счет усиленных взаимодействий типа «металл-носитель» и «металл-металл» [3,4].

Одной из основных проблем монометаллических палладий-содержащих ТМК является их дезактивация вследствие поверхностной миграции и агломерации частиц палладия, что обусловлено высокотемпературными режимами работы каталитического нейтрализатора [5]. В случае родий-содержащих ТМК также имеет место диффузия ионов Rh^{3+} в объем оксидного носителя, что является примером негативного взаимодействия «металл-носитель» [6]. Перечисленные негативные процессы нивелируются при использовании биметаллических систем сплавного типа [3,4].

Целью настоящей работы было изучение влияния природы оксидных носителей на кинетику тестовой реакции гидрогенолиза этана для серии биметаллических Pd-Rh систем. Данная реакция используется как мера характеристики поверхностной концентрации

нанесенных металлов. В качестве образцов сравнения были использованы монометаллические Pd и Rh системы, а также их механические смеси.

Исследуемые образцы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости носителей растворами солей-предшественников. Были использованы такие носители как L4 (γ -Al₂O₃, допированный La₂O₃), LYZ4 (CeO₂-ZrO₂, допированный La и Y) и Zr3 (γ -Al₂O₃, допированный ZrO₂). В роли предшественников выступали нитраты палладия и родия, а также простые (Na₃[Rh(NO₂)₆], K₂[Pd(NO₂)₄], [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂, [RhEn₃](NO₃)₃) и двойные комплексные соли ([Pd(NH₃)₄]₃[Rh(NO₂)₆]₃ и [RhEn₃]₂[Pd(NO₂)₄]₃). Полученные катализаторы предварительно прокаливали на воздухе при 550 °С в течение 1 часа. Конверсию этана исследовали в проточном реакторе в температурном интервале 200-500 °С. Реакционная смесь состояла из гелия, водорода и этана, который подавался в реакционный поток в течение коротких промежутков времени [3-6]. По полученным данным были построены кинетические зависимости конверсии этана от температуры.

Установлено, что для всех биметаллических образцов вне зависимости от природы носителя наблюдается взаимодействие «металл-носитель». В ходе проведенного исследования были также выявлены зависимости каталитических свойств и термической стабильности рассматриваемых образцов от природы предшественника активного компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии №14.581.21.0028 от 23 октября 2017 г. (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58117X0028), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

- [1] Heck R.M., Farrauto R.J. // *Appl. Catal. A-Gen.* 2001, V. 221. P. 443.
- [2] Gandhi H.S., Graham G.W., McCabe R.W. // *J. Catal.* 2003. V. 216. P. 433.
- [3] Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Kenzhin R.M., Slavinskaya E.M., Mishakov I.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V. // *Catal. Today.* 2014. V. 238. P. 80.
- [4] Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Mishakov I.V. // *Catal. Today.* 2017. V. 293–294. P. 73.
- [5] Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Mishakov I.V., Medvedev D.A., Noskov A.S. // *Appl. Catal. B-Environ.* 2011. V. 103. P. 397.
- [6] Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A., Aleshina G.I., Volodin A.M., Noskov A.S. // *Appl. Catal. B-Environ.* 2009. V. 90. P. 141.

Электрохимические свойства и реакционная способность биядерного комплекса рутения (IV) $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ в реакции окисления воды

Ткаченко В.Ю.^{1,2}, Джабиева З.М.², Джабиев Т.С.²

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва

²ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., пр. Акад. Семенова 1, e-mail: timur@cat.icp.ac.ru

Зеленые растения, водоросли и некоторые бактерии при восстановлении диоксида углерода в углеводы при фотосинтезе используют воду в качестве источника электронов, в результате чего выделяется молекулярный кислород. Четырёхэлектронное окисление воды в кислородном фотосинтезе осуществляется в координационной сфере кофактора, содержащего четыре иона марганца, который связан с полипептидом D1 фотосистемы II (ФС-2) фотосинтеза. Наиболее адекватными функциональными химическими моделями марганцевого кофактора (Mn-co) в ФС-2 являются кластеры $\text{Mn}^{\text{IV}}_{2m}$ [1, 2], однако для биомиметической утилизации солнечной энергии путем фотоиндуцированного разложения воды («искусственный фотосинтез») можно использовать также комплексы других переходных металлов, включая рутений. На эффективность комплексов рутения в реакции окисления воды оказывают влияние не только природа переходного металла и его лигандное окружение, но и противокатионы и кислотность среды.

В настоящей работе изучена реакция восстановления биядерного оксохлоридного комплекса рутения $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ ($\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}$) электрохимическим и спектрофотометрическим методами в растворах HCl. В слабокислой среде (0.2 - 0.8 M HCl) $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}$ необратимо восстанавливается в $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{III}}$, который далее распадается на мономеры Ru^{IV} и Ru^{III} . При $[\text{HCl}] \geq 2$ M его образование исключается. Кинетика восстановления $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}$ водой в 3 M HCl с образованием O_2 происходит по реакции II порядка с константой скорости $k = 0.22 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Процесс описывается уравнением: $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}]_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}]_2 + \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+$. ESI - масс-спектр подтверждает образование тетраядерного комплекса $[\text{2H}_2\text{O} \cdot \text{Ru}_4\text{O}_6(\text{OH})]^-$ с $m/z = 553.29$. Каталитическое окисление воды соединениями Ce(IV) в координационной сфере тетраядерного комплекса также является четырехэлектронным процессом: $4\text{Ce}(\text{IV}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ce}(\text{III}) + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. Начальная скорость образования O_2 TOF = 0.012 ммоль/мин, число оборотов за 3 ч реакции TON = 260.

Распад тетранитрозильного комплекса железа с тиосульфатными лигандами и его стабилизация альбумином

¹Третьяков Б.А., ²Покидова О.В., ²Психа Б.Л., ^{1,2}Котельников А.И.,
²Котельникова Р.А., ^{1,2}Санина Н.А.

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

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Многочисленными исследованиями последних лет установлено, что монооксид азота (NO) является важным агентом биорегуляции разнообразных физиологических процессов. Это стимулирует интерес исследователей к синтезу и изучению новых соединений, которые могут легко доставлять NO к биологическим мишеням при физиологических значениях pH. Синтезированные в ИПХФ РАН модели активных центров негемовых железо-серных белков — нитрозильные комплексы железа (НКЖ) с функциональными серосодержащими лигандами — генерируют NO в водном растворе самопроизвольно в результате диссоциации. В настоящей работе была изучена кинетика распада анионного биядерного тетранитрозильного комплекса железа с тиосульфатными лигандами $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4]$ (ТНКЖ) и его стабилизация бычьим сывороточным альбумином (БСА) в анаэробных условиях, pH 7.0. Исследование проводили двумя методами: 1) с помощью сенсорного электрода (по непосредственному определению количества выделившегося NO); 2) спектрофотометрически (по наблюдению за изменением спектров поглощения ТНКЖ и белково-связанного ТНКЖ при 360 нм). Синтез, структура и биологическая активность ТНКЖ описаны в работах [1,2]. Предложена модель распада ТНКЖ и рассчитаны константы скорости реакции для каждой стадии данного процесса.

БСА представляет большой интерес для изучения процессов метаболизма ТНКЖ, так как является переносчиком различных терапевтических агентов, в том числе против диабета, рака, инфекционных заболеваний и др. Согласно литературным данным [3], НКЖ связываются с цистеиновым или гистидиновым остатками в молекуле БСА с образованием белково-связанных нитрозильных комплексов. В настоящей работе установлено, что скорость распада ТНКЖ значительно уменьшается (~30 раз) после его связывания с БСА.

Работа выполнена при поддержке Программы президиума РАН на 2018 – 2020 гг. «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий», проект «Разработка способов оптимизации фармакологических свойств биологически активных соединений посредством включения в молекулярные наноструктуры» и по теме Государственного задания, № гос. регистрации № 0089-2019-0014

- [1] Sanina N.A., Aldoshin S.M., Rudneva T.N., Golovina N.I., Shilov G.V., Shul'ga Yu.M., Martynenko V.M., Ovanesyan N.S. // Russ J Coord Chem. 2005. V. 31. № 5. P. 323.
- [2] Васильева С.В., Санина Н.А., Мошковская Е.Ю., Руднева Т.Н., Куликов А.В., Алдошин С.М. // ДАН. 2005. Т. 402. №5. С.705.
- [3] Boese M., Mordvintcev P.I., Vanin A.F., Busse R., Mülsch A. // J Biol Chem. 1995. V. 270. № 49. P. 29244.

Особенности синтеза монокристаллических кестеритных порошков методом перекристаллизации из расплавов KI с использованием $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SnS}_3$ и ZnS в качестве прекурсоров

^{1,2}Урханов О.Ю., ¹Гапанович М.В., ¹Колесникова А.М., ³Седловец Д.М.,
^{1,2}Новиков Г.Ф.,

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,
ozon.urkhanov@yandex.ru

³Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов
РАН, Черноголовка

Кестеритные монокристаллические порошки $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Zn}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ (CZTS) используется для создания солнечных батарей нового поколения [1,2].

В настоящей работе сравниваются два способа синтеза кестеритных порошков – прямой синтез из ZnS и $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SnS}_3$ и в расплаве KI

$\text{Cu}_{2-\delta}\text{SnS}_3$ методом ампульного синтеза из Cu , Sn и Zn в две стадии, ZnS – синтезом из паров цинка и серы в инертной атмосфере с последующим отжигом.

Были синтезированы образцы $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Zn}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ с отклонениями $\delta=0,3$; 0,45 и 0,6 и молярных соотношениях $\text{ZnS}+\text{Cu}_{1,7}\text{SnS}_3:\text{KI}$. 1:2, 1:3 и 1:5. Полученные вещества исследовались методами рамановской спектроскопии (Senterra micro-Raman system, излучение 532 нм) и рентгенофазовым анализом. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-4, излучение $\text{Cu-K}\alpha$.

Во всех образцах присутствуют малые количества примесных фаз. Кроме того, было

установлено, что их количество зависит также содержания флюса в шихте: при соотношении 1:5 примесных фаз не наблюдается, в остальных случаях на рамановских спектрах наряду с линиями кестерита наблюдаются характерные для ZnS линии (рис.1). По-видимому, формирование кестеритной фазы при прямом синтезе из $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SnS}_3$ и ZnS и при использовании флюса KI происходит по разному механизму.

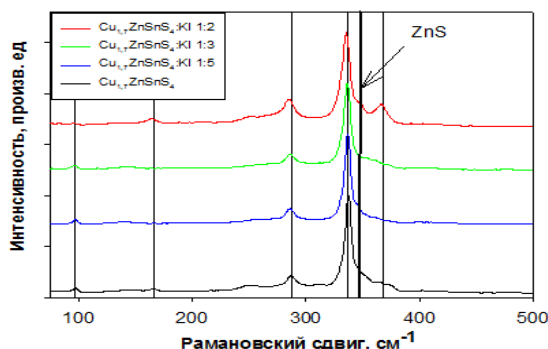


Рис. 1. Данные Рамановской спектроскопии

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, номер соглашения 14.613.21.0065 (уникальный идентификатор проекта RFMEF161317X0065)

[1] Klavina, T. Kaljuvee, K. Timmo et.al., Thin Solid Films 519, 7399 - 7402 (2011)

[2] Klavina, T. Kaljuvee, K. Timmo et.al., Thin Solid Films, 519, 7402–7407 (2011)

Влияние окислительной обработки на физико-химические свойства сырых нефтей

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

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

Увеличение объемов добычи тяжелых высоковязких нефтей и растущие при этом затраты на транспорт и переработку требует создания технологий предварительной обработки нефти, обеспечивающих снижение содержания серы, не затрагивая при этом физико-химические параметры нефти, такие как вязкость, плотность, элементный состав, кислотность, фракционный состав и т.д. [1,2]. В данной работе осуществлялась предварительная окислительная обработка нефти пероксидом водорода с окислительными добавками для удаления серосодержащих соединений.

Результаты работы показывают, что окислительная обработка оказывает значительное влияние на физико-химические параметры сырых нефтей, как легких, так и тяжелых: вязкость, элементный состав, кислотность фракций, а также на изменение химического состава нефтей и их фракций.

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

[1] Javadli R., de Klerk A. // Petrochem. Res. 2012. N 1. P. 3-19.

[2] Акопян А.В., Федоров Р.А., Андреев Б.В. и др. // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 4. С. 100-114

Системы контролируемого высвобождения на основе антибактериального препарата диоксидина, наночастиц Ag и Cu и криоструктуратов на основе бычьего сывороточного альбумина

Фурман А.Н., Верная О.И., Лозинский В.И., Семенов А.М., Шабатина Т.И.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра химической кинетики, лаборатория низких температур, Москва, arinafurman7@gmail.com

Активный интерес к вопросу о модифицировании имеющихся и получении новых лекарственных препаратов в настоящее время обусловлен появлением все большего количества штаммов патогенных бактерий, представляющих угрозу для здоровья людей. Кроме того, многие из этих штаммов резистентны по отношению к большинству имеющихся антибиотиков. Также существует проблема обеспечения длительного поддержания биологически активных веществ в тканях или биологических жидкостях. Наночастицы Cu и Ag обладают не только высокой антибактериальной активностью, они активны в отношении штаммов болезнетворных микроорганизмов, устойчивых к антибиотикам [1]. В отечественной и зарубежной литературе имеется значительное количество публикаций, посвященных разработке перспективных подходов к преодолению резистентности микроорганизмов за счёт одновременного использования антибактериальных препаратов и активных в отношении резистентных к ним бактерий наночастиц серебра и меди [2,3]. Одним из возможных антибактериальных препаратов является антибиотик широкого действия - диоксидин.

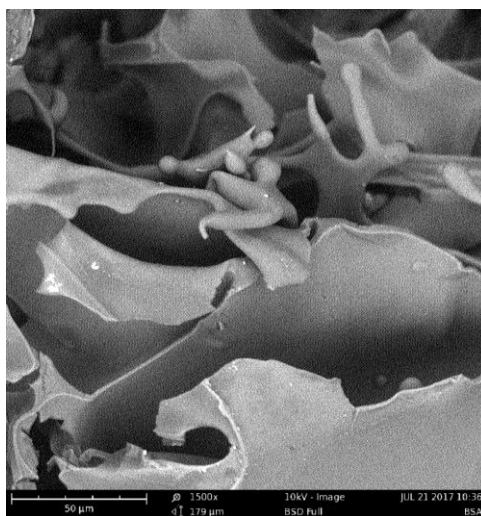


Рис.1. Микрофотография СЭМ биополимерных матриц на основе БСА

В результате проведенного исследования были получены композиты наночастиц Cu (размером 1-5 нм) и Ag (размером 3-30 нм) с диоксидом, включенные в биополимерные матрицы (криоструктураты) на основе БСА с диаметром пор 10-100 мкм (рис.1.), полученные низкотемпературным методом синтеза. Данные матрицы обеспечивают постепенное высвобождение активных компонентов. Состав полученных образцов подтвержден методами РФА, УФ – спектроскопии, ИК-спектроскопии, СЭМ и ПЭМ. Синергическое возрастание антибактериальной активности по отношению к *E. coli* 52 при одновременном включении в биополимерную матрицу наночастиц металла и диоксида подтверждено диско-диффузионным методом.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10365

- [1] Humberto H.L., Ayala-Nunez V., Turrent I.L., Rodriguez-Padilla C. // *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2009. Т. 26. № 4. С. 615.
- [2] Бабушкина И.В., Чеботарева Е.Г., Бородулин В.Б., Саккала М., Бородулина Е.В.// *Вестник РУДН*. 2012. С. 137.
- [3] Верная О.И., Шабатин В.П., Нуждина А.В., Звукова Н.Д., Хватов Д.И., Семенов А.М., Лозинский В.И., Шабатина Т.И., Мельников М.Я. // *Известия Академии наук*. 2017. С. 2152.

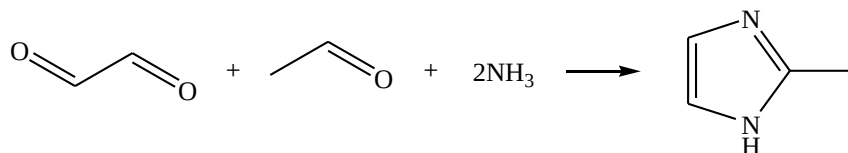
Исследование кинетических зависимостей реакции образования 2-метилимидазола методом ЯМР-спектроскопии

Челтыгмашева Р.С., Тугульдурова В.П., Котельников О.А., Водянкина О.В.

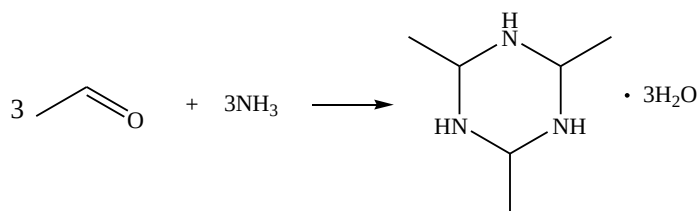
Национальный исследовательский Томский государственный университет (НИ ТГУ), г. Томск, rcheltygmasheva@mail.ru

Имидазол и его производные имеют большое значение, так как включены во многие важные биологические молекулы. Особый интерес из производных имидазола представляет 2-метилимидазол. Это соединение находит широкое применение в синтезе фармацевтических субстанций [1], применяется в производстве ионных жидкостей, используется в качестве ускорителей отверждения эпоксидных смол, а также входит в состав антиобледенительных смесей для авиации. В настоящее время существуют разные способы получения 2-метилимидазола, наиболее распространенным является конденсация глиоксаля, ацетальдегида и аммиака. Однако кинетические зависимости и механизм данной реакции до сих пор не изучены. Поэтому, целью настоящей работы является исследование кинетических закономерностей реакции образования 2-метилимидазола методом ЯМР спектроскопии *in situ*.

В настоящей работе исследована реакция образования 2-метилимидзола путем конденсации глиоксаля, ацетальдегида и аммиака (метод Дебу) [2]:



Использование ацетальдегида и аммиака в качестве исходных компонентов реакционной системы затруднительно, поскольку они являются легколетучими соединениями и определение их точных концентраций в ходе реакции невозможно. В качестве источника ацетальдегида и аммиака использовали аддукт их взаимодействия – 2,4,6-триметил-1,3,5-гексагидротриазин тригидрат (тример ацетальдегида-аммиака), представляющий собой твердое вещество, хорошо растворимое в воде и других полярных растворителях [3]:



Разработана методика кинетического эксперимента реакции образования 2-метилимидазола методом ЯМР спектроскопии *in situ*, в ходе которой были выявлены оптимальные концентрации исходных компонентов (тример ацетальдегида-аммиака, глиоксаль, хлорид аммония), а также проведена идентификация всех сигналов в спектре исходной реакционной смеси. Для контроля изменения концентраций выбран внутренний стандарт (ДМСО), который проявляет интенсивный синглетный неперекрывающийся с другими пиками сигнал; хорошо растворим в воде; инертен ко всем компонентам реакционной смеси. Получены кинетические экспериментальные данные, по которым выявлено влияние изменения количественного соотношения исходных компонентов и температуры реакционной смеси на скорость реакции образования 2-метилимидазола, также была проведена идентификация сигналов некоторых побочных продуктов.

- [1] Kumari S., Pramod K.S., Nitin K. Imidazole and its biological activities: A review // *Der Chemica sinica*. 2010. Vol. 1(3). P. 36–47.
- [2] Гетероциклические соединения Т. 8 / под ред. Р. Эльдерфильда; пер. с англ. В. Г. Яшунского – М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. – Т. 5. – с.161 – 175.
- [3] Tuguldurova V.P., Fateev A.V., Malkov V.S., Poleshchuk O.Kh., Vodyankina O.V. Acetaldehyde – Ammonia Interaction: A DFT Study of Reaction Mechanism and Product Identification // *J. Phys. Chem. A* 2017, 121, 3136–3141.

Кинетическое исследование реакции превращения этанола в изобутилен на ZnO/ZrO₂

Шапошник П.А.¹, Пономарева О.А.^{1,2}, Коннов С.В.², Иванова И.И.^{1,2}

¹ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: polinashaposhnik@gmail.com

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

Изобутилен является сырьем для многотоннажных процессов получения полимеров и метилтретбутилового эфира. В настоящее время изобутилен получают путем переработки нефти, запасы которой постоянно истощаются. Поэтому актуальной задачей является разработка одностадийного синтеза изобутилена с использованием возобновляемого природного ресурса биоэтанола, получаемого переработкой биомассы. Для направленного регулирования селективности процесса получения изобутилена из этанола необходимо знание последовательности образования продуктов реакции, т.е. кинетическое исследование реакции.

Процесс синтеза изобутилена из этанола изучали на смешанном оксидном катализаторе ZnO/ZrO₂ с отношением Zn:Zr 1:8, который получали пропиткой ZrO(OH)₂ нитратом цинка с последующим прокаливанием при 550 °С.

Полученный ZnO/ZrO₂ исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, рентенофлуоресцентного анализа, РФА, ИК спектроскопии адсорбированного СО. Согласно полученным данным, площадь поверхности ZnO/ZrO₂ составила 35 м²/г, объем пор 0,048 см³/г. По данным РФА на дифрактограмме ZnO/8ZrO₂ присутствуют только пики, относящиеся к тетрагональной фазе оксида циркония, что свидетельствует о том, что оксид цинка находится в высокодисперсном состоянии. В спектрах ИКС адсорбированного СО присутствуют полосы поглощения 2204 см⁻¹, 2154 см⁻¹, 2168 см⁻¹, 2180 см⁻¹, которые соответствуют адсорбции СО на Zn²⁺, на слабых бренстедовских кислотных центрах, на слабых льюисовских центрах и на сильных льюисовских центрах соответственно.

Кинетическое исследование процесса превращения этанола в изобутилен проводили при атмосферном давлении, температуре 500°С, использовании в качестве сырья 50% раствора этанола, в широком интервале времен контакта от 0,78 до 0,00071 ч⁻¹. Жидкие и газообразные продукты реакции анализировали с помощью газожидкостной хроматографии. На основании полученных кинетических кривых, представляющих собой зависимости выхода каждого продукта реакции от конверсии этанола при разных временах контакта, были классифицированы все продукты реакции, что позволило предложить схему превращения этанола.

Каталитическое превращение этанола в изобутилен протекает через дегидрирование этанола до ацетальдегида, с последующим диспропорционированием по реакции Тищенко до этилацетата, который далее гидролизуеться до уксусной кислоты и этанола. Далее протекает реакция кетонизации уксусной кислоты с образованием ацетона с последующей альдольной конденсацией ацетона в диацетоновый спирт, который далее образует целевой продукт изобутилен и уксусную кислоту. В результате побочных реакций дегидратации, гидрирования, конденсации, изомеризации, олигомеризации, дегидроциклизации и др. образуется широкий набор наблюдаемых продуктов.

Таким образом, на основании проведенных кинетических исследований установлены основные маршруты и предложена схема превращения этанола в изобутилен на ZnO/ZrO₂ катализаторах.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН.

Исследование температурного эффекта в реакции окисления СО тепловизионным методом при вариации размера наночастиц золота в катализаторах Au + Al₂O₃

^{1,2}Вайнер Б.Г., ^{1,3}Мороз Б.Л., ¹Шепелин А.В.

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск,

²Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН, Новосибирск, boris-stmt@yandex.ru,

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Реакция низкотемпературного окисления СО на катализаторах Au/Al₂O₃ имеет ряд важных применений при решении различных народно-хозяйственных задач (проблема “холодного старта” автомобильных двигателей, очищение комнатного воздуха и др.). Механизмы взаимодействия молекул газовой и твердой фаз играют при этом ключевое значение. Каталитическая активность используемых компонент зависит от многих факторов, среди которых их состав и количество, топология поверхности катализатора, его температура, “старение”, влияние промоторов и каталитических ядов и др. [1-2].

В настоящей работе при T = 24 °С с помощью высокочувствительного (~10⁻² °С) скоростного (100 кадров/с) матричного тепловизора при подаче различных газов (воздух, O₂, СО и др.) и их смесей в специальную реакционную камеру была исследована быстрая (с временным разрешением 10 мс) температурная динамика поверхности образцов Al₂O₃ с нанесенными на нее наночастицами золота. Вариация среднего размера наночастиц обеспечивалась прогревом структур при температурах 300-800 °С.

Из графика рис. 1 хорошо видно, что образцы, прогретые до 300 °С, демонстрируют большую каталитическую активность в данной экзотермической реакции, что обеспечивается их меньшими размерами по сравнению со структурами, прогретыми до 800 °С.

Проведена компьютерная и математическая обработка тепловизионных данных и получены характеристики сорбционно-каталитической активности образцов.

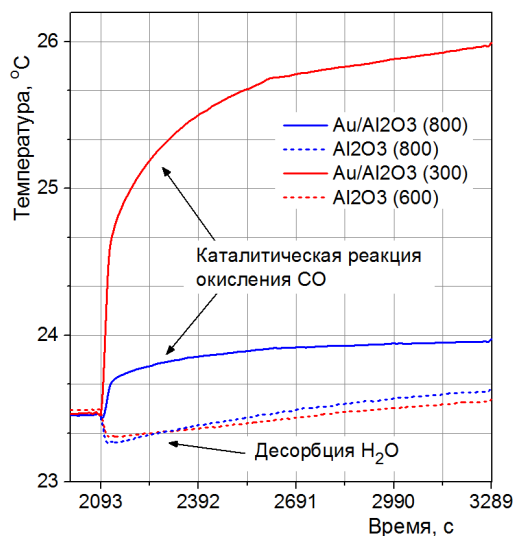


Рис. 1. Реакция окисления СО на образцах Au/Al₂O₃ с разным средним размером наночастиц золота.

Благодарность (Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 18-08-00956).

- [1] Старение катализаторов // Катализ в промышленности. / Под ред. Б. Лича. — М.: Мир, 1986. — Т. 2.
[2] Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. — М.: Мир, 1984. — 520 с.

Влияние выбора темплата на свойства оксидных катализаторов Mn-Ce-Zr

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

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
г.Москва, vshishova@bk.ru

Катализаторы на основе смешанных оксидов церия и циркония используют в окислении СО. Добавление в эти системы оксидов марганца позволяет повысить эффективность реакции при низких температурах [1]. Соосаждение в присутствии темплата позволяет обеспечить хорошие текстурные свойства смешанных оксидов, причем природа темплата существенно влияет на каталитические свойства [2].

В настоящей работе сравнивали два темплата различной природы: СТАВ (бромид цетилтриметиламмония) и P123 (плюроник), соосаждением из растворов солей с использованием этих темплатов синтезировали системы состава $\text{MnO}_x\text{-Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$, они далее обозначены Mn-CZ(СТАВ) и Mn-CZ(P123) [3].

По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 , площадь удельной поверхности Mn-CZ(P123) ($116 \text{ м}^2/\text{г}$) существенно выше, чем Mn-CZ(СТАВ) ($40 \text{ м}^2/\text{г}$), что может быть связано с полимерной природой P123.

На профиле температурно-программированного восстановления (ТПВ) обеих систем наблюдаются 4 пика, которые соответствуют восстановлению MnO_x и Ce^{4+} на поверхности, а также переходам $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ и $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ и восстановлению Ce^{4+} в объеме. Это говорит о том, что в системах присутствуют фазы оксидов марганца в степенях окисления 3+ и 2+. Восстановление оксидов марганца в составе Mn-CZ(P123) проходит легче по сравнению с Mn-CZ(СТАВ).

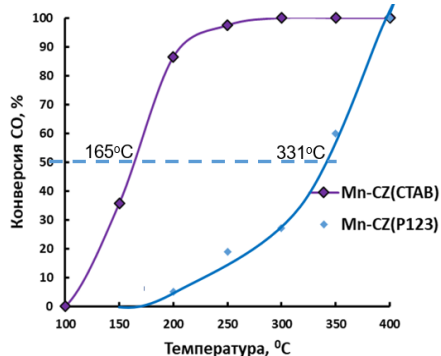


Рис. 1 Температурная зависимость конверсии СО в присутствии Mn-CZ(P123) и Mn-CZ(СТАВ)

Каталитические испытания в окислении СО (проточный режим с импульсной подачей реагентов, 2 об.% СО, 1 об.% O_2 в He) показали, что при использовании Mn-CZ (P123) температура полупревращения СО составляет 331°C , в то время как Mn-CZ (СТАВ) она снижается в два раза (165°C). Mn-CZ (P123) начинает работать при температуре 150°C , а Mn-CZ(СТАВ) при более низкой температуре, 100°C .

Таким образом, в реакции окисления СО катализатор Mn-CZ (СТАВ) более эффективен по сравнению с Mn-CZ (P123), несмотря на меньшую величину удельной поверхности и относительно более трудное восстановление оксидов марганца. По-

видимому, разное каталитическое действие связано с особенностями распределения активных компонентов в объеме и на поверхности катализаторов.

- [1] Carla Horia E., Haryani Permana, Simon K.Y. // Cat. B: Environmental 1998. V.16. №7 P.105–117
- [2] Zhao X.B., Chen F., You J. et al. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 13. P. 3563.
- [3] Wan Y., Zhao D. // Chemical reviews. 2007. T. 107. №. 7. С. 2821-2860.

Низкотемпературный синтез гибридных систем магнетита и маггемита с диоксидином

Шумилкин А.С., Верная О.И., Шабатин В.П., Шабатина Т.И.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Кафедра химической кинетики, Лаборатория низких температур, Москва, alexpard99@gmail.com

В течение последних лет нанотехнология широко используется в различных областях науки, в том числе в медицине. Для повышения биодоступности и растворимости лекарственных веществ их переводят в наноформы [1]. Ряд неорганических наночастиц включают в комплексные лекарственные системы для повышения эффективности лекарственных препаратов. Так, одновременное использование антибактериальных препаратов и наночастиц золота, серебра или меди позволяет расширить их активность в отношении патогенных микроорганизмов по сравнению с индивидуальными компонентами [2-4]. Включение магнитных наночастиц в противоопухолевые препараты позволяет совместить гипертермию и химиотерапию и повысить эффективность противоопухолевого лечения [5]. Кроме того, магнитные неорганические наночастицы используют в качестве векторов (для нацеливания магнитным полем) в системах направленной доставки лекарственных препаратов. Настоящая работа посвящена синтезу гибридных систем диоксида с наночастицами магнетита и маггемита, которые могут в дальнейшем обеспечить его доставку в целевой орган, а также выявлению их влияния на антибактериальную активность лекарственного препарата.

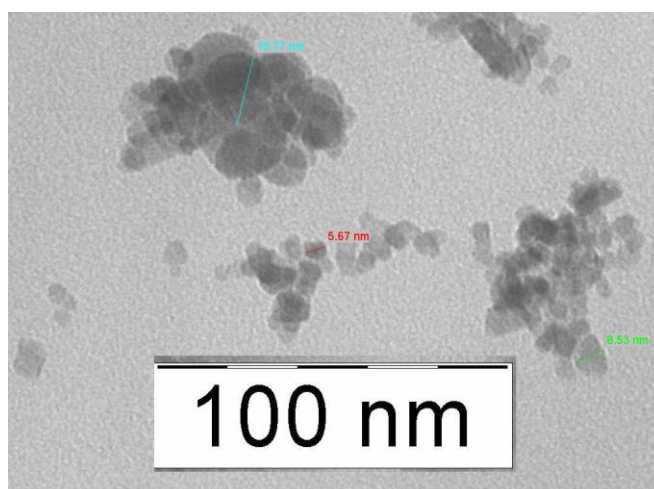


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ, полученных наночастиц магнетита.

В рамках настоящей работы соосаждением хлоридов двух- и трехвалентного железа под действием $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 80°C получены наночастицы магнетита со средним размером 10 нм. Окислением наночастиц магнетита кислородом воздуха при 250°C получены наночастицы маггемита с бинарным распределением частиц по размерам, со средними размерами 10 и 20 нм. Затем методом криохимического синтеза получены гибридные системы диоксида с наночастицами магнетита и маггемита. Состав и структура полученных наночастиц оксидов железа и систем на их основе были охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии и ЯМР, которые показали, что полученные системы представляют собой частицы диоксида размером 50-350 нм, внутри и на поверхности которых находятся наночастицы магнетита (размером 1-20 нм) или маггемита (размером 4-35 нм). Полученные гибридные наносистемы более активны к подавлению роста *E. coli* 52 и *S. aureus* 144, чем их индивидуальные компоненты.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 16-13-10365

- [1] T. I. Shabatina, O. I. Vernaya, V. P. Shabatin et al. // *Crystals*. — 2018. — Vol. 8, no. 7. — P. 298.
- [2] Т. И. Шабатина, О. И. Верная, А. В. Нуждина и др. // *Российские нанотехнологии*. — 2018. — Т. 13, № 3-4. — С. 76–81.
- [3] Т. И. Шабатина, О. И. Верная, Д. Л. Карлова и др. // *Российские нанотехнологии, издательство Парк-медиа (М.)*. — 2018. — Т. 13, № 9-10. — С. 92–97.
- [4] Yang P., Pageni P. et al. // *Adv. Healthcare Mater.* 2018. 1800854. 8p.
- [5] Revia R.A., Zhang M. // *Mater. Today*. 2016. 19. N 3., P. 157.

Влияние природы носителя на активность Au-катализаторов конверсии этанола в бутанол-1

*Эзжеленко Д.И.¹, Николаев С.А.¹, Цодиков М.В.²,
Чистяков А.В.², Жарова П.А.², Сивенкова Е.В.¹*

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

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

Методом пропитки (ПР) получены образцы Au/Al₂O₃, Au/TiO₂, Au/C, Au/SiO₂ содержащие 0.5 вес.% Au. Структура образцов изучена с помощью методов СЭМ, ПЭМ, ЭДА и РФЭС. Особенности каталитического действия образцов изучены в конверсии этанола в бутанол-1 при 275 °С. Основные результаты приведены в Таблице.

Таблица. Структура и свойства Au/носитель. D(Au) – размер частиц, α – конверсия этанола, S – селективность по бутанолу-1, η – выход бутанола-1

Образец	D(Au) нм	Состав золота	α %	S %	η %
Au/Al ₂ O ₃	8	Au ⁰	12.0	10.7	1.3
Au/SiO ₂	20	Au ⁰	0.5	0.1	<0.1
Au/C	70	Au ⁰	32.1	0.3	<0.1
Au/TiO ₂	120	Au ⁰	1.6	0.1	<0.1

Механизм образования бутанола-1 включает стадии дегидрирования молекул этанола в молекулы ацетальдегида, конденсацию двух молекул ацетальдегида до 2-бутен-1-аля и гидрирование 2-бутенала до бутанола-1. Описанные стадии осуществляются при помощи бифункциональных катализаторов, в которых присутствуют как РЕДОКС, так и К/О активные центры. Выход бутанола-1 изменяется в ряду нанокмппозитов: Au/Al₂O₃ < Au/SiO₂ < Au/C < Au/TiO₂. Размер частиц золота в системах Au/носитель определяется пористостью носителя: чем меньше поры тем, меньше размер формируемых в них частиц золота.

Рост выхода бутанола-1 может быть связан с ростом удельной поверхности РЕДОКС компоненты катализатора (частицы Au) при переходе от крупных частиц к мелким. А также с изменением К/О компоненты носителя. Al₂O₃ имеет на поверхности слабые кислые центры Бренстеда (группы OH), а также кислые центры Льюиса (Al³⁺), SiO₂ - проявляет слабую Льюисовскую кислотность за счет присутствия катиона Si⁴⁺ и слабые кислые центры Бренстеда (группы OH), C – не имеет на поверхности активных К/О центров, TiO₂ – имеет слабые кислые центры Бренстеда (группы OH), а также сильные кислые центры Льюиса (Ti⁴⁺).

Работа выполнена при поддержке РФФ (Грант № 18-73-10216).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Квантовохимическое сравнение электронных параметров 2,2-диметилгексантиола и 2,2-диметилгептана

¹Агапова Д.С., ¹Русакова Н.П., ¹Орлов Ю.Д., ²Туровцев В.В.

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь

² ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет», Тверь
agapova69@yandex.ru

Цель: получение интегральных характеристик распределения электронной плотности ($\rho(r)$) 2,2-диметилгексантиола и 2,2-диметилгептана ((CH₃)₃-C-(CH₂)₄-R, где R = CH₃, SH). Оптимизация геометрии молекул (CH₃)₃-C-(CH₂)₄-R, где R = CH₃, SH проведена с использованием метода B3LYP/6-311++G(3df,3pd) программы GAUSSIAN 03. Вычисление зарядов (q) и объемов (V) «топологических» атомов осуществлено с помощью программного пакета AIMALL. Суммирование атомных параметров в групповые характеристики ($q(R)$, $V(R)$) выполнено в рамках «квантовой теории атомов в молекулах». Полученные свойства распределения электронной плотности представлены в таблице, погрешность расчета для $q(R)$ составила 0,001 а.е., $V(R)$ - 0,01 Å³.

Таблица:

Заряды и объемы групп молекул (CH₃)₃-C-(CH₂)₄-R, где R = CH₃, SH.

	CH ₃ ^{*1}	CH ₃ ^{*2}	C	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	R
R	Заряды групп $q(R)$ в а.е.							
SH	-0,028	-0,027	0,105	-0,007	0,007	0,044	-0,006	-0,060
CH ₃	-0,030	-0,030	0,105	-0,014	0,000	0,001	0,015	-0,015
R	Объемы групп $V(R)$ в Å ³							
SH	32,27	32,05	6,15	22,78	22,75	23,13	23,46	39,58
CH ₃	32,07	32,07	6,15	22,86	22,80	23,47	23,66	33,14

CH₃^{*1} метильный фрагмент в плоскости тиоалкильной цепи (напротив SH группы).

CH₃^{*2} метильные заместители с идентичным распределением электронной плотности у второго атома C в плоскости, перпендикулярной плоскости тиоалкильной цепи.

Изменения $q(R)$ и $V(R)$ в рассмотренных соединениях показывают акцептором электронной плотности тиольную (SH) и метильные (CH₃) группы. Наличие «стандартной» CH₂ ($q(\text{CH}_2) = 0,001$ а.е., $V(\text{CH}_2) = 23,47$ Å³) в (CH₃)₃-C-(CH₂)₄-CH₃ показывает дальность индуктивного влияния фрагмента CH₃ – одна группа CH₂. Тогда как на параметры CH₂ второй от C в (CH₃)₃-C-(CH₂)₄-CH₃ ($q(\text{CH}_2) = 0,000$ а.е., $V(\text{CH}_2) = 22,80$ Å³) и в (CH₃)₃-C-(CH₂)₄-SH ($q(\text{CH}_2) = 0,007$ а.е., $V(\text{CH}_2) = 22,75$ Å³) оказывает стерическое воздействие метильные группы фрагмента (CH₃)₃-C. Под влиянием этого эффекта происходит отток $\rho(r)$ с данной CH₂ в сторону ближайшей к углероду CH₂ и деформация её $\rho(r)$, что видно из сравнения $q(R)$ и $V(R)$ данных групп.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9.

Квантово-химическая модель катализатора VO_x на TiO₂ для дегидрирования пропана

Агафонов А.А.¹, Никитина Н.А.¹, Голосная М.Н.¹, Пичугина Д.А.¹

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, andrew.a.agafonov@gmail.com

Актуальность изучения механизма каталитического действия оксидных катализаторов в реакции окислительного дегидрирования пропана определяется необходимостью создания новых катализаторов, позволяющих организовать экологически чистое производство пропилена. Пропилен является сырьем для полипропилена, потребность которого постоянно растет.

Ванадий-содержащие оксидные катализаторы, нанесенные на подложку диоксида титана, являются довольно известными катализаторами процесса дегидрирования пропана. Каталитическое дегидрирование пропана является прямым и селективным путем для получения пропилена [1].

Известно, что подобные системы представляют собой сложную систему, геометрическая и электронная структуры которой сильно зависят от реакционных условий, от условий приготовления катализаторов [2]. VO_x в таких системах может быть связан с TiO₂ в виде мономерных, димерных или полимерных частиц (рис. 1) [3]. Целью данной работы стало моделирование возможных мономерных, димерных и полимерных частиц VO_x, связанных с модельным фрагментом TiO₂ (анатаз), и определение их энергетических параметров.

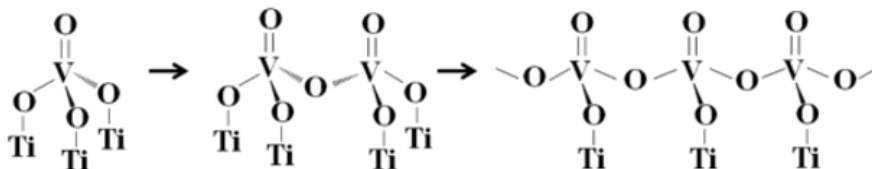


Рис. 1. Предполагаемая структура изолированных, димерных и полимерных видов VO_x на TiO₂ [3].

Моделирование проводили с использованием программного обеспечения VASP (метод функционала плотности GGA/PBE, базис плоских волн, PAW). Энергетические параметры системы определяли по формуле:

$$\Delta E = E(\text{VO}_x\text{-TiO}_2) - E(\text{VO}_x) - E(\text{TiO}_2)$$

Модельные структуры представлены на рис. 2.

Энергетические параметры, полученные в результате работы приведены в табл. 1.

Табл. 1. Энергии связей VO_x-TiO₂.

Модель	Изолированные частицы	Димерные частицы	Полимерные частицы
Е, кДж	-84	-58	-32

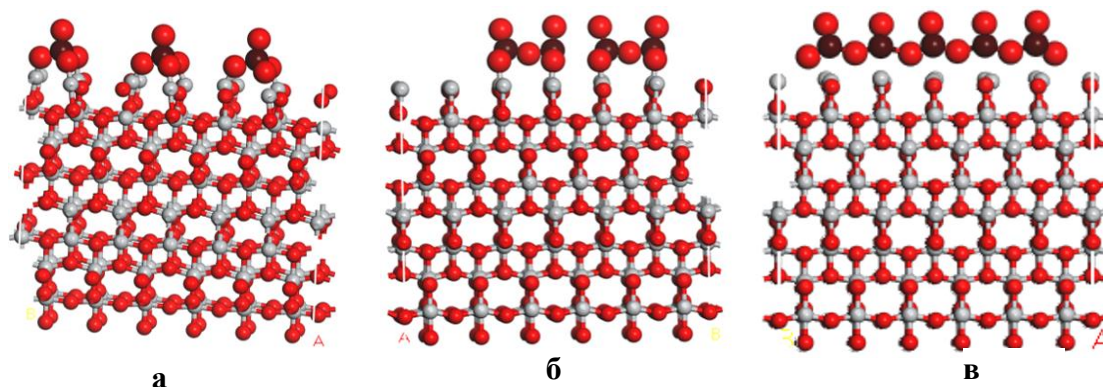


Рис. 2. Молекулярные системы изолированных (а), димерных (б) и полимерных (в) VO_x частиц на TiO_2 (анатаз).

Видно, что энергии взаимодействия $\text{V}-\text{O}(\text{TiO}_2)$ уменьшаются в ряду: изолированные частицы > димерные частицы > полимерные частицы, так же в данном ряду увеличиваются и длины связей $\text{V}-\text{O}(\text{TiO}_2)$: 1,83 Å (изолированная модель), 1,87 Å (димерная модель), 2,15 Å (полимерная модель).

*Данная работа выполнена при поддержке проекта РФФИ, грант № 18-33-00431.
Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования
сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами
МГУ имени М.В. Ломоносова.*

- [1] Shee, D., Rao, T. M., & Deo, G. (2006). Kinetic parameter estimation for supported vanadium oxide catalysts for propane ODH reaction: effect of loading and support. *Catalysis today*, 118(3-4), 288-297.
- [2] Rozanska, X., Fortrie, R., & Sauer, J. (2014). Size-dependent catalytic activity of supported vanadium oxide species: oxidative dehydrogenation of propane. *Journal of the American Chemical Society*, 136(21), 7751-7761.
- [3] Ji, P., Gao, X., Du, X., Zheng, C., Luo, Z., & Cen, K. (2016). Relationship between the molecular structure of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts and the reactivity of SO_2 oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 6(4), 1187- 1194.

**Полимер-опосредованный синтез нанокристаллических сплавов Fe-Co,
Fe-Ni: получение и свойства**

Айдемир Т., Кыдралиева К.А., Джардималиева Г.И.

Наиболее полную информацию о влиянии различных факторов как на кинетику, так и на дисперсность образующихся продуктов удастся получить при изотермических исследованиях термического распада металлосодержащих мономеров (МСМ) в самогенерируемой атмосфере. Нами изучены особенности термических превращений сокристаллизатных мономерных комплексов на основе акрилатов Fe(III) /Co(II) (FeCoAcr, Fe₂CoAcr) и Fe(III) /Ni(II) (Fe₂NiAcr) в изотермических условиях при температурах 603-643 К. Характер кинетических зависимостей $\eta(t)$ (здесь $\eta = (\alpha_{\Sigma, t} - \alpha_{\Sigma, 0}) / (\alpha_{\Sigma, f} - \alpha_{\Sigma, 0})$ – степень превращения, $\alpha_{\Sigma, 0}$, $\alpha_{\Sigma, t}$, $\alpha_{\Sigma, f}$ – количества молей газообразных продуктов, выделившихся в расчете на 1 моль исходного вещества в начале, в момент времени t и в конце газовыделения, соответственно) зависит от природы изученных соединений. Кинетика газовыделения $\eta(\tau)$ FeCoAcr, Fe₂CoAcr, и Fe₂NiAcr в общем виде (до $\eta \leq 0.95$) удовлетворительно аппроксимируется уравнением для двух параллельных реакций. Кинетика газовыделения при твердофазных термических превращениях изученных соединений связана с термостабильностью металлокарбоксилатных групп. Их реакционная способность определяется, в первую очередь, пространственной организацией ближайшего окружения, связанной с наличием кратных связей и микроструктурой исходных цепей карбоксилатных сополимеров. При этом концевые металлокарбоксилатные группы, обедненные водородом, значительно сильнее подвержены декарбоксилированию, чем соответствующие внутрицепные. Это согласуется с представлениями о повышенной энергонасыщенности концевых групп длинноцепочечных полимеров. Для исследованных соединений характерна кинетическая неоднородность реакционной способности частиц, обусловленная их морфологией. На качественный и количественный состав газообразных и конденсированных продуктов в конце превращения существенное влияние оказывают вторичные процессы с участием формирующихся металлосодержащих фаз.

Наночастицы золота, имеющих форму диска с двумя соприкасающимися отверстиями: моделирование оптических свойств

Аференок А.С.^{1,2}, Боченков В.Е.¹, Шабатина Т.И.^{1,2}

¹Московский государственный университет им М.В. Ломоносова

²Московской государственный технический университет им Н.Э. Баумана

В работе было проведено теоретическое моделирование спектров плазмонных наночастиц в форме диска с двумя соприкасающимися отверстиями методом конечных разностей во временной области с помощью программы Lumerical FDTD Solutions. Моделируемая система представляла собой эллиптический диск размером $D_1=300\text{нм}$, $D_2=400\text{нм}$ и высотой $h=20\text{нм}$ с двумя цилиндрическими отверстиями диаметром $d=140\text{нм}$, как представлено на рис. 1.

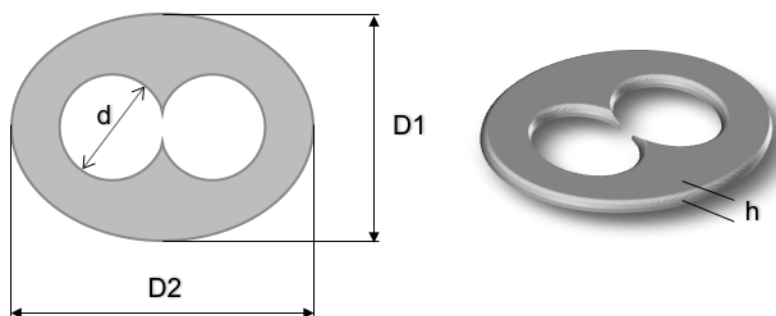


Рис. 1. Моделируемая система

Для золота использовали приближенную диэлектрическую функцию, построенную на основе экспериментальных данных, для остальной области использовали постоянный показатель преломления $n=1$. В области наночастиц использовали сетку с пространственной дискретизацией 2нм .

Для оценки чувствительности наночастиц данной формы было проведено моделирование сдвигов спектральных полос в зависимости от коэффициента преломления среды в диапазоне $1.33..1.38$.

Был произведен расчет теоретических значений чувствительности в зависимости от сдвига волн при различных коэффициентах преломления (1326 нм/RIU для продольной и 1100 нм/RIU для поперечной поляризации).

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

**Гибридные полимер-иммобилизованные наночастицы Pd и Cu:
получение и каталитические свойства**

¹Баймуратова Р.К., ¹Голубева Н.Д., ¹Давыдова Г.И., ¹Кнерельман Е.И.,
²Ляхович А.М., ¹Джардималиева Г.И.

¹ ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
roz_baz@mail.ru

²ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г.
Казань, alalam@mail.ru

Метанол и окись углерода являются основными полупродуктами нефтеорганического синтеза, а их переработка в продукты с высокой добавленной стоимостью является перспективной для создания современных технологий получения ценных химических соединений. В связи с этим создание высокоэффективных катализаторов для таких процессов является актуальной проблемой.

В настоящей работе для получения катализаторов на носителях смешанного типа был использован ранее разработанный нами подход [1,2], заключающийся в синтезе полимер-иммобилизованных наночастиц Pd, Cu в присутствии неорганического носителя посредством фронтальной полимеризации акриламидных комплексов нитрата Pd(II), Cu(II). Данный способ представляет собой новый подход к конструированию катализаторов, в том числе и бифункционального типа.

Получены и охарактеризованы полимерные комплексы Pd, Cu, закрепленные на поверхности неорганических носителей (SiO₂, ZnO, C) и изучены их каталитические свойства в реакции гидрирования циклогексена и окислительного карбонилирования метанола. Установлено специфическое влияние (ингибирование) углеродного носителя на процесс образования нуль-валентных кластеров Pd. По данным РФЭС установлено, что в ходе гидрирования в поверхностных слоях гибридного катализатора полиPdAAm/C образуются нуль-валентные кластеры Pd, возможно, представляющие собой наноразмерные частицы. Однако концентрация их в поверхностном слое на порядок величины меньше, чем в случае полиPdAAm, что обуславливает более низкую каталитическую активность полиPdAAm/C.

Моно- и биметаллические катализаторы PdAAm(CuAAm)/SiO₂(ZnO,C), (Pd-Cu)AAm/SiO₂(ZnO) были протестированы в реакции окислительного карбонилирования метанола в смесях, моделирующих продукты парциального окисления углеводородных газов. Исследованные катализаторы проявляют активность, биметаллические катализаторы поли- (Cu+Pd)AAm/SiO₂ и поли- (Cu+Pd)AAm/ZnO обнаруживают селективность в отношении целевого продукта диметилкарбоната.

*Работа выполнена по теме государственного задания, N гос. регистрации 0089-20190008
с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования
ИПХФ РАН*

- [1] Голубева Н.Д., Дюсеналин Б.К., Селенова Б.С., Помогайло С.И., Жармагамбетова А.К., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 5. №2. С.250.
- [2] Жармагамбетова А.К., Сейткалиева К.С., Талгатов Э.Т., Ауэзханова А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. Модифицированные полимерами нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования ацетиленовых соединений //Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3.С. 362–369.

**Влияние цвиттер-ионной жидкости
на активность Ce-, Zr- катализаторов ПЭО в окислении тиафена**

*Брыжин А.А.¹, Руднев В.С.², Лукиянчук И.В.²,
Горбунов В.С.³, Токаренко А.А.³, Тарханова И. Г.¹*

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

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

³Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: alexandrbr93@gmail.com¹

Плазменно-электролитическое окислирование (ПЭО) – метод электролитического формирования оксидных слоев заданного состава на поверхности металлов и сплавов под действием искровых и микродуговых разрядов. ПЭО композиции, содержащие смешанные оксиды церия и циркония на поверхности титана ($ZnO_2 + TiO_2 + CeO_x$) использовали в качестве катализаторов пероксидного окисления тиафена [1]. Установлено влияние различных условий синтеза катализаторов на скорость и глубину процесса. Среди ПЭО образцов высокую активность продемонстрировали композиции, содержащие двойные оксиды $ZrTiO_4$ и Ti_2ZrO_6 с наибольшим содержанием циркония. Состав и структуру композиций исследовали методами РФА, СЭМ-ЭДА, рентгено-спектральным микроанализом, толщину покрытия измеряли вихретоковым методом. После пяти рабочих циклов активность катализаторов снижается на 10-15%, что связано с травлением поверхности серной кислотой, образующейся в ходе реакции. Впервые показано, что совместное использование цвиттер-ионной жидкости с образцами ПЭО увеличивает скорость окисления тиафена и способствует повышению стабильности Ce-, Zr- композиций, защищая их поверхность от травления. Для повышения эффективности процесса использован способ дробной загрузки окислителя с целью предотвращения побочной реакции разложения пероксида водорода. Помимо тиафена, катализаторы обладают повышенной активностью в отношении метилфенилсульфида, но не окисляют дибензотиофен; в связи, с чем был предложен способ сопряженного окисления модельной смеси, содержащей одновременно тиафен и дибензотиофен. Совместное использование наиболее активного образца с цвиттер-ионной жидкостью позволяет получать дизельное топливо, соответствующее международным экологическим стандартам (содержание серы менее 10 ppm).

Таким образом, сочетание различных подходов способствует глубокому протеканию процесса окисления тиафена (наиболее трудноокисляемое сероорганическое соединение данного ряда), что делает такую окислительную систему перспективной для практического применения.

- [1] Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization / I. G. Tarkhanova, A. A. Bryzhin, M. G. Gantman, T.P. Yaroyaya, I. V. Lukiyanchuk, P.M. Nedozorov, V. S. Rudnev / Surface and Coatings Technology. — 2019. — Vol. 362. — P. 132–140.

Молекулярные комплексы и сольватационные взаимодействия в цепных реакциях хинониминов с тиолами

Варламов В.Т., Крисюк Б.Э.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка Московской области, e-mail: varlamov@icp.ac.ru

При замене растворителя с хлорбензола на пропанол-1 скорость реакции хинониминов с тиофенолом увеличивается в 20 раз. Одной из причин ускорения реакции могли быть процессы комплексообразования между реагентами, а также сольватация реагентов растворителями. Мы решили подробнее изучить этот вопрос. С этой целью с использованием квантово-химических методов (DFT-расчет PBE/сс-pVDZ) и с помощью аддитивно-мультипликативной модели водородной связи нами были рассчитаны термодинамические характеристики комплексообразования между реагентами (хинониминами и тиофенолом) в CCl₄, хлорбензоле и этаноле, а также каждого из реагентов с указанными растворителями. Показано, что в системах «тиофенол-хинонимин-растворитель» образуется целый ряд молекулярных комплексов, прочность которых (энтальпия комплексообразования) составляет величину 10 - 30 кДж моль⁻¹, что указывает на обычные межмолекулярные взаимодействия.

Все предреакционные комплексы имеют молекулярную природу, и их образование в системе «хинонимин + тиол» не «подготавливает» систему к последующим реакциям. Одним из факторов, играющих наиболее важную роль, является Н-комплексобразование между реагентами, а также между реагентами и растворителем. Природа атомов реагентов, которые в качестве реакционных центров участвуют в реакциях хинониминов с тиолами, совпадает с природой атомов, участвующих в комплексообразовании. В связи с этим увеличение содержания спирта пропанола-1 в бинарном растворителе "хлорбензол + пропанол-1" не должно вызывать увеличения скорости реакции хинониминов с тиолами, так как доля свободных молекул реагентов при этом уменьшается. Поскольку это противоречит эксперименту, то можно заключить, что на скорость реакций хинониминов с тиолами, кроме процессов сольватации и комплексообразования, оказывают более сильное влияние также другие факторы, природа которых пока не установлена.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2019-0004.

Изучение эффекта расширения области потенциалов электроактивности полипиррола методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания

¹Гончарова О.А., ^{2,3}Истакова О.И., ¹Медведева Т.О., ^{2,3}Конев Д.В.,
^{1,2,3,4}Воротынцев М.А.

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва,
goncharovaoolga@gmail.com

²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

⁴Институт молекулярной химии Университета Бургундии, г. Дижон

В последнее время полимерные пленки на основе полипиррола привлекают большое внимание в связи с их оригинальными свойствами [1]. Один из основных способов синтеза полипиррола - электрохимический способ, суть которого заключается в электроокислении растворенного мономера на поверхности электрода с формированием полимерной пленки. Пленки, полученные таким способом, имеют относительно небольшое окно потенциалов электроактивности (около 1 В). Авторы работы [2] заключили, что при использовании низких потенциалов осаждения полипиррола получают пленки, имеющие электроактивность в более широком диапазоне потенциалов. Авторами настоящей работы был оптимизирован метод электроосаждения полипиррола в нетрадиционных условиях (обеспечивающих малую скорость формирования полимера на поверхности электрода). Данными оптимальными условиями являются низкие значения потенциала электроосаждения пиррола, низкие концентрации мономера, малая плотность электроосаждения полимера, многократное циклирование полученного полимера в растворе фонового электролита. Целью данной работы являлось исследование эффекта расширения области потенциалов электроактивности полипиррола методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания, поскольку этот метод позволяет измерять соотношение между пропущенным зарядом и массой осажденной полимерной пленки при электрополимеризации и позволяет также оценить вход и выход ионов фонового электролита при циклировании полимермодифицированного электрода. Было показано, что потенциал перехода от области внедрения анионов до области внедрения катионов зависит от условий осаждения пленки (толщина, потенциал электроосаждения, концентрация мономера и фонового электролита) и от условий циклирования (диапазон потенциалов, скорость развертки потенциала, концентрация и тип фонового электролита).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-01303 мол_а)

- [1] Skotheim T.A., Reynolds J. Handbook of Conducting Polymers, 2 Volume Set. CRC press, 2007. P. 1680.
- [2] Vorotyntsev M.A., Zinovyeva V.A., Konev D.V. Mechanisms of electropolymerization and redox activity: fundamental aspects // Cosnier S., Karyakin A. (ed.). Electropolymerization: concepts, materials and applications. John Wiley & Sons, 2011. P. 27-50.

Влияние поворотной изомерии на колебательные спектры ряда конформационно-ограниченных аналогов мелатонина

Давыдова И.Б., Сенявин В.М., Кураמיшина Г.М., Зефирова О.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, irine.davydova@gmail.com

Пространственное строение мелатониновых производных играет определяющую роль в их взаимодействиях с рецепторами, поэтому нахождение корреляций между строением устойчивых молекулярных форм изучаемых в данной работе конформационно ограниченных аналогов мелатонина и их молекулярными спектрами необходимо для создания структур, обладающих высокой афинностью и селективностью к определенному подтипу рецептора.

В данной работе исследованы и интерпретированы с учетом возможной поворотной изомерии спектры ИК-поглощения и КР 6-карбокси-(индоло[2,3-*b*])бицикло[3.2.1]окт-2-ена и 5-метоксикарбонил-(индоло[2,3-*b*])бицикло[2.2.2]окт-2-ена (рис. 1).

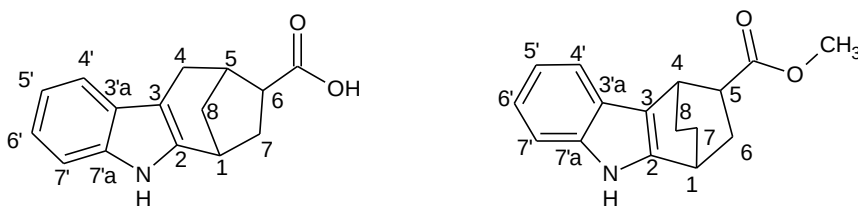


Рис. 1. Структуры 6-карбокси(индоло[2,3-*b*])бицикло[3.2.1]окт-2-ена (слева) и 5-метоксикарбонил-(индоло[2,3-*b*])бицикло[2.2.2]окт-2-ена (справа)

Выбор теоретического уровня для интерпретации экспериментальных спектров данных соединений проведен на основе результатов квантово-химических расчетов, выполненных на различных уровнях теории (Хартри-Фока, теории возмущений 2-го порядка, теории функционала плотности) с базисными наборами различной полноты. По результатам расчетов определена относительная устойчивость возможных конформеров изученных соединений и в качестве базового уровня теории для интерпретации полученных экспериментальных спектров выбран уровень расчета BVP86/TZVP. Оптимизированные BVP86/TZVP структурные параметры устойчивых конформаций исследованных соединений удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по строению близкой по строению молекулы – 6-ацетиламино(индоло[2,3-*b*])бицикло[3.2.1]окт-2-ена, полученными методом рентгеноструктурного анализа [1]. Для наиболее устойчивых конформаций 6-карбокси(индоло[2,3-*b*])бицикло[3.2.1]окт-2-ена и 5-метоксикарбонил-(индоло[2,3-*b*])бицикло[2.2.2]окт-2-ена предложена полная интерпретация исследованных спектров ИК поглощения в интервале частот 400–3600 см⁻¹ и КР (50–3600 см⁻¹) с учетом возможной поворотной изомерии, определены области аналитических частот для идентификации конформеров различного строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00826

Факторы, влияющие на реакционную способность атомов йода в реакциях с полярными соединениями

Денисов Е. Т., Денисова Т. Г.

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

Ранее нами было установлено, что на реакционную способность атомов хлора и брома в реакциях отрыва с С–Н-связями органических соединений влияют энтальпия, триплетное отталкивание в переходном состоянии, электроотрицательность атомов реакционного центра, а для полярных соединений – еще и диполь-дипольное взаимодействие [1, 2]. Атом йода от исследованных нами атомов галоидов в реакциях отрыва отличаются следующие особенности: 1) образующаяся в этих реакциях молекула HI обладает сравнительно слабой связью H–I ($D_{\text{H-I}} = 298.3$ кДж/моль); 2) электроотрицательность атома йода ($EN = 2.66$) близка к таковой для атома углерода ($EN = 2.55$). Поэтому вклад электроотрицательности в энергию активации реакции $I + \text{RH}$ очень мал и много меньше, чем погрешность в оценке E_{e0} [3].

Настоящая работа посвящена изучению факторов, влияющих на реакционную способность атомов йода в реакциях радикального отрыва (13 реакций). Инструментом анализа служила модель радикальной реакции как результата пересечения двух параболических потенциальных кривых (МПП) [4-6]. Нами показано, что энергию активации реакции атомов йода с С–Н-связями органических соединений определяют следующие факторы: вклад энтальпии реакции ΔE_{H} в энергию активации – для изученных соединений варьирует от 54 до 115 кДж/моль; Инкремент ΔE_{T} , характеризующий триплетное отталкивание в переходном состоянии $(I \dots \text{H} \dots \text{C})^\ddagger$ слабо зависит от прочности связи С–I. Прочность связи С–I в йодалканах $D_{\text{C-I}}$ меняется в диапазоне $217 \div 235$ кДж/моль, а ΔE_{T} – от $18 \div 20$ кДж/моль. Видно, что вклад триплетного отталкивания в энергию активации значительно меньше, чем энтальпия реакции. Для изученных полярных соединений диапазон изменения диполь-дипольного взаимодействия ΔE_{d} составляет $-3 \div +32$ кДж/моль.

Таким образом по экспериментальным данным в рамках МПП идентифицированы и количественно оценены следующие факторы, влияющие на энергию активации реакций атомов йода с полярными соединениями: 1) энтальпия реакции ΔE_{H} , 2) триплетное отталкивание ΔE_{T} , 3) диполь-дипольное взаимодействие реакционного центра с полярными группами ΔE_{d} .

- [1] Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 227.
- [2] Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 4. С. 371.
- [3] Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 1. С. 3.
- [4] Денисов Е.Т. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 953.
- [5] Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000. С. 366.
- [6] Denisov E.T., Sarkisov O.M., Likhtenshtein G.I. Chemical Kinetics. Fundamentals and New Developments. Amsterdam: Elsevier, 2003. 547 p.

**Изучение кинетики и механизма реакции окисления воды
церийаммонийнитратом в координационной сфере трехъядерного
комплекса рутения**

Добрыгин В.В.¹, Джабиева З.М.², Джабиев Т.С.²

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

²ФГБУ науки Институт проблем химической физики РАН,
mr_phosgene@mail.ru, timur@cat.icp.ac.ru

Изучены кинетика и механизм действия рутениевого катализатора окисления воды в искусственном фотосинтезе (ИФ), который не содержит органических лигандов. Активные катализаторы образуются при агрегации исходных комплексов рутения $(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_4-\text{O}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{6+}$ (Ru-red) в более крупные кластеры, содержащие 12 ионов рутения. Комплекс рутения получается при одноэлектронном восстановлении катиона $(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_4-\text{O}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{7+}$ (Ru-brown). Детальное изучение стехиометрического восстановления Ru-brown СФ - методом показало, что две молекулы воды окисляются до молекулы O_2 в координационной сфере кластера, составленного из 4-х Ru-brown. Показано, что каталитическое окисление воды ионами Ce^{4+} при малых концентрациях осуществляется также в координационной сфере кластера после того, как 4 иона Ce^{4+} окислят 4 Ru-red в 4 Ru-brown. Активация катализатора описывается уравнением: $4 \text{Ce}^{4+} + 4 \text{Ru-red} = 4 \text{Ce}^{3+} + 4 \text{Ru-brown}$. Кинетическая кривая расходования Ce^{4+} подчиняется уравнению 4 порядка по $[\text{Ce}^{4+}]$ с константой скорости реакции $K_4 = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ М}^{-1}\text{мин}^{-1}$. Процесс каталитического окисления воды описывается уравнением: $4 \text{Ce}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$. ESI - масс - спектр подтверждает кинетическое описание процесса. При отношении $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ru-red}] = 100$ к предыдущей реакции добавляется второй маршрут, в котором мы наблюдаем 2 порядок по окислителю: $2 \text{Ce}_2^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Ce}_2^{3+} + \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$. С появлением в растворе более крупных кластеров ($[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ru-red}] > 300$) раствор обесцвечивается и катализатор разрушается. Хромато-масс-спектр соответствует тетраядерному церию: $\text{Ce}_4^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ce}_4^{3+} + \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$. Таким образом, в зависимости от концентрации Ce^{4+} можно наблюдать 1,2,4-й порядок реакции по окислителю, тогда как по концентрации катализатора сохраняется 4-й порядок.

Полимерстабилизированные каталитические системы гидрирования смесей бензола и толуола

¹Добрянская А.А., ¹Быков А.В.

¹Тверской государственный технический университет, г. Тверь,
BykovAV@yandex.ru

Главным методом восстановления ароматического кольца является, каталитическое гидрирование, представляющее собой важный нефтехимический процесс. В промышленности процесс гидрирования используется в синтезах огромного количества веществ, разнообразных лекарственных веществ, при синтезе полимерных материалов, при переработке нефти и т.д.

В реакциях гидрирования широко применяются катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенные на неорганические носители; в то же время перспективными носителями каталитических систем выступают сшитые полимерные сетки, позволяющие эффективно стабилизировать в своём объёме формирующиеся частицы металла, и предотвращать их агрегацию в ходе целевой химической реакции.

В рамках данной работы в реакции жидкофазного гидрирования смесей бензол-толуол были исследованы каталитические системы на основе рутения, платины и палладия, стабилизированные в промышленном полимерном сорбенте MN100. Все каталитические системы предварительно были восстановлены в токе водорода при 300 °С. В ходе исследования изучалось влияние температуры реакционной массы, а также давления водорода на скорость и селективность процесса по циклогексану. Состав катализата исследовался методами газовой хроматомасс-спектрометрии и газовой хроматографии.

В ходе исследования показано, что наиболее активной и селективной из изученных каталитической системой гидрирования смеси бензол-толуол является Ru/MN100. Максимальная скорость гидрирования в смеси бензола до циклогексана наблюдается при 160 °С, а дифференциальная селективность при постоянной конверсии растёт с уменьшением парциального давления водорода.

Индуктивные эффекты в метилоктиловом дисульфиде

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

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь,
verber.vika71@gmail.com

Знание электронных свойств молекул позволяет уточнить вклад атомных групп в экстенсивное свойство молекулы. Цель исследования: получение интегральных групповых характеристик распределения электронной плотности метилоктилового дисульфида ($\text{CH}_3\text{-S-S-C}_8\text{H}_{17}$) и на их основании построение шкалы групповых электроотрицательностей.

Поиск равновесной геометрии $\text{CH}_3\text{-S-S-C}_8\text{H}_{17}$ (рис.) осуществлялся с использованием метода B3LYP/6-311++G(3df,3pd) в программе GAUSSIAN 03. С помощью программного пакета AIMALL проведено вычисление зарядов (q) и объёмов (V) «топологических» атомов. Суммирование атомных параметров в характеристики групп ($q(R)$, $V(R)$) осуществлено в рамках «квантовой теории атомов в молекулах».

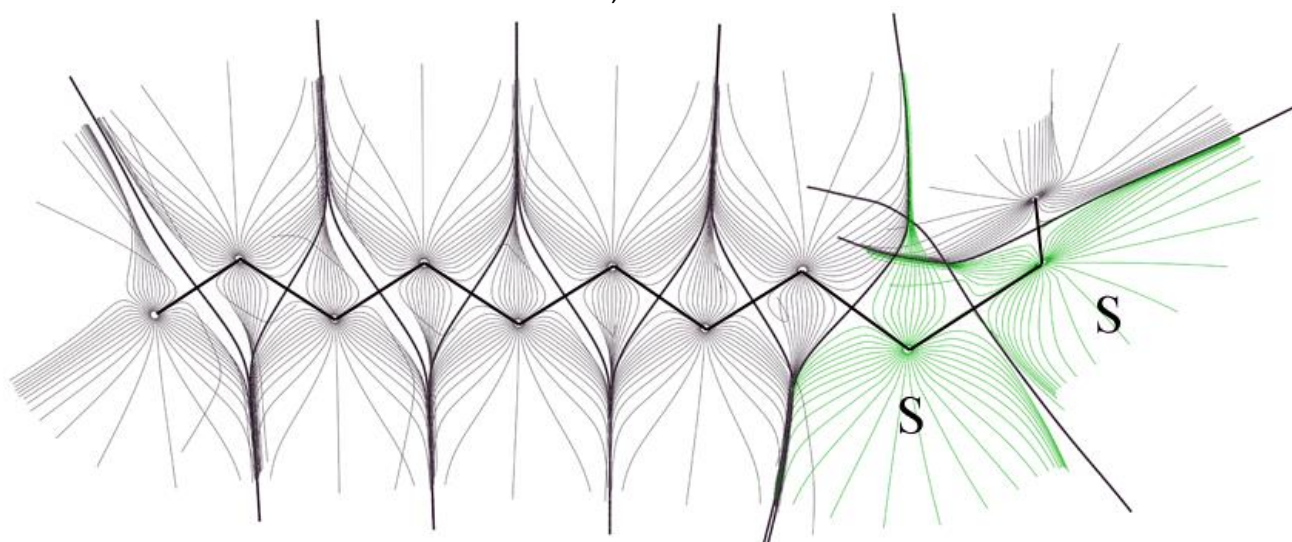


Рис.: Молекулярный граф, векторное поле градиента электронной плотности $\text{CH}_3\text{-S-S-C}_8\text{H}_{17}$ с обозначением межатомных поверхностей фрагментов: CH_3 , CH_2 , S.

1. В ходе данной работы выявлены группы, проявляющие электроноакцепторные свойства: CH_3 , S-S. Перенос электронной плотности ($\rho(r)$) на S-S с углеродной цепи происходит с деформацией $\rho(r)$ ближайшей CH_2 и увеличением её объема на $0,03 \text{ \AA}^3$ от стандартного ($V(\text{CH}_2)_{\text{ст.}} = 23,49 \text{ \AA}^3$) и уменьшением её заряда ($q(\text{CH}_2) = -0,015 \text{ а.е.}$)
2. На основании сравнения полученных зарядов, индуктивный эффект группы CH_3 вдоль цепи наблюдается на изменении $q(R)$ одной соседней CH_2 . Данное явление отслеживается и в изменении её объема, он увеличивается на $0,18 \text{ \AA}^3$.
3. В рассмотренной молекуле I эффект проявляют фрагменты S-S и дальняя от него CH_3 . Ближайшая CH_3 является донором электронной плотности для S-S.
4. Соотношение зарядов позволило составить качественную шкалу групповых электроотрицательностей:

$$\chi(\text{S}) > \chi(\text{CH}_3) > \chi(\text{CH}_2)$$

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9.

Кинетика межцепного взаимодействия полинорборнена с полиоктенамером и полибутадиеном по реакции олефинового кросс-метатезиса

¹Зверев П.А., ²Моронцев А.А., ²Денисова Ю.И., ²Грингольц М.Л., ³Перегудов А.С., ²Кудрявцев Я.В.

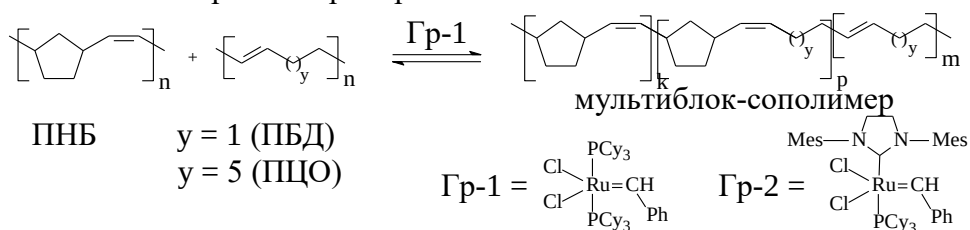
¹Московский государственный университет, Москва, zverevpa99@gmail.com

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

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва

Получение статистических мультиблок-сополимеров – сложная синтетическая задача, одним из путей решения которой является межцепная реакция макромолекулярного кросс-метатезиса между полиолефинами [1]. Ранее нами была изучена кинетика макромолекулярного кросс-метатезиса (МКМ) для пары полинорборнен (ПНБ) – полиоктенамер (ПЦО) [2].

Данная работа посвящена расширению представлений о реакции МКМ на примере взаимодействия ПНБ с полибутадиеном (ПБД) (схема) и сравнению влияния строения цепи исходных полимеров (ПБД и ПЦО) на кинетические параметры реакции. Исходные гомополимеры были получены по реакции циклораскрывающего метатезиса норборнена, 1,5-циклооктадиена и циклооктена под действием катализаторов Граббса 1-го (Гр-1) или 2-го (Гр-2) поколения. Кинетические исследования проводили с помощью *in situ* ¹H ЯМР мониторинга превращений каталитических центров реакции – Ru-карбеновых комплексов, образующихся в результате взаимодействия Гр-1 с гомополимерами ПНБ, ПБД, ПЦО, а также в ходе кросс-метатезиса между ПНБ и ПБД в CDCl₃. Кинетику эволюции степени блочности сополимеров контролировали *ex situ* ¹³C ЯМР.



Показано, что на первой стадии происходит взаимодействие катализатора с ПЦО или ПБД с образованием активного центра на конце цепи полимера, [Ru]=ПБД. Образовавшийся [Ru]=ПБД взаимодействует с двойными связями ПНБ с образованием нового активного центра [Ru]=ПНБ, который, в свою очередь, взаимодействует с цепью ПБД. Лимитирующей стадией является реакция [Ru]=ПНБ с ПБД. Были рассчитаны константы скорости реакций образования активных центров на концах цепей ПНБ, ПБД и ПЦО, и их обмена. Показано, что константы скорости межцепного кросс-метатезиса между ПНБ и ПБД ниже, чем таковые для кросс-метатезиса между ПНБ и ПЦО. На основе полученных данных предложен механизм реакции.

Работа осуществлена при поддержке РФФИ, проект 17-03-00596.

[1] Gringolts M.L., Denisova Yu.I., et al. // RSC Adv., 2015, V. 5, P. 316

[2] Denisova Yu.I., Gringolts M.L., et al. // Beilstein J. Org. Chem. 2015. V. 11. P. 1796.

Влияние добавок водорода, СО и СО₂ на паровую конверсию метана

Зимин Я.С., Беликова В.О.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва,
iaroslaw.zimin@gmail.com

Ранее была показана возможность получения дешевого синтез-газа матричной конверсией метана [1,2]. В качестве окислителя использовался воздух [1], обогащенный кислородом воздух [1] и технический кислород [2]. Данные исследования показали высокую эффективность и селективность процесса, однако, соотношение Н₂/СО не превышало 1,8, что является недостаточным для последующих каталитических процессов – получение метанола и синтезов по методу Фишера-Тропша. С целью увеличения содержания водорода предлагается часть получаемого синтез-газа направлять на стадию каталитической паровой конверсии. Проведенные экспериментальные исследования и расчеты показали, что для достижения соотношения Н₂/СО равном 2 достаточно конвертировать всего 8 – 10 % синтез-газа, получаемого на стадии матричной конверсии.

Нами было экспериментально исследовано влияние добавок основных компонентов синтез-газа - водорода, СО и СО₂ на процесс паровой конверсии метана с использованием промышленного никелевого катализатора (НИАП-18, ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», г. Новомосковск).

Показано, что зависимость концентрации основных продуктов конверсии от начального содержания, добавляемых водорода и СО_x имеют экстремум, при этом характер зависимости изменяется при изменении температуры процесса. Это может указывать на одновременное протекание паровой конверсии и парового сдвига, скорость которых зависит от температуры процесса и от количества и типа добавляемого компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-

38-00858

- [1] Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Шмелев В.М., Никитин А.В., Фокин И.Г., Эксанов С.А., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А. Новый тип конверторов природного газа в синтез-газ на основе проницаемых объемных матриц. ЖПХ, 2016, Т.89 (11), С. 1450-1458.
- [2] A.V. Nikitin, A.V. Ozersky, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, V.M. Shmelev, V.S. Arutyunov. Matrix conversion of natural gas to syngas: the main parameters of the process and possible applications // Chemical Engineering Journal. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.162

СТМ-исследование наночастиц меди на поверхности графита

¹Зубкова Е.И., Сарвадий С.Ю.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семёнова Российской академии наук, Москва, ¹rectedo@gmail.com

Наночастицы меди представляют значительный интерес с точки зрения их применения в катализе. Замена дорогостоящих катализаторов на более низкие по себестоимости материалы существенно снизила бы стоимость готового продукта. В связи с этим медь является привлекательным металлом для совершенствования уже существующих составов и разработок новых каталитических систем.

В настоящей работе наночастицы меди были синтезированы на поверхности подложки, представляющей собой высокоориентированный пиролитический графит, методом пропитки. Для этого раствор нитрата меди (II) наносился на поверхность графита, где некоторое время высыхал при комнатной температуре. После этого образец помещался в камеру сканирующего туннельного микроскопа, где прокаливался при температуре 500 К в течение 40 часов в условиях сверхвысокого вакуума. Образующийся в результате разложения нитрата оксид меди подвергался исследованиям с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

Для определения физико-химических свойств были получены топографические изображения меди (рис. 1)

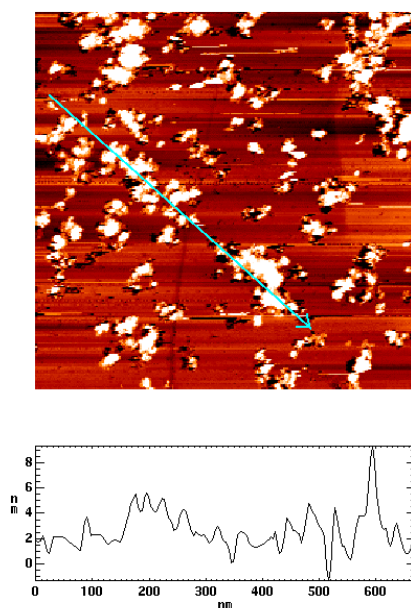


Рисунок 1. Топографическое изображение агломератов меди на поверхности графита

На основе полученных изображений был сделан вывод о хороших адгезионных способностях синтезированных наночастиц, так как агломераты не группируются на границах терасс графитов, как ожидалось.

Для определения химического состава были также сняты вольтамперные характеристики (ВАХ) поверхности синтезированных наночастиц, а также поверхности подложки (рис. 2).

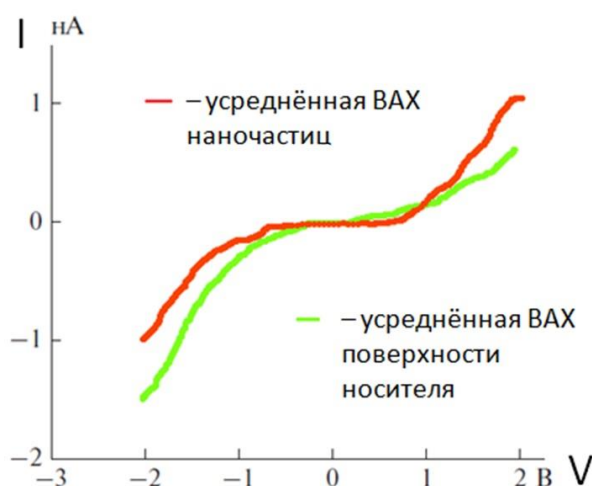


Рисунок 2. ВАХ, снятые с поверхности наночастиц и подложки

Сравнивая полученную ширину зоны нулевой проводимости с литературными данными, мы пришли к выводу, что на поверхности образовался нестехиометрический оксид меди, так как полученное значение не соответствовало ни одному из двух возможных оксидов меди.

В результате работы были сделаны следующие выводы о медных наночастицах. Во-первых, доказана их хорошая адгезионная способность по отношению к графитовой подложке, что является необходимым условием для успешного создания каталитических систем на основе наночастиц меди, нанесённых на графит. Во-вторых, был определён химический состав синтезированных наночастиц (нестехиометрический оксид меди).

Изучение эффекта расширения области потенциалов электроактивности полипиррола спектроскопическим методом

^{1,2}Истакова О.И., ³Медведева Т.О., ³Гончарова О.А., ^{1,2}Конев Д.В.,
^{1,2,3,4}Воротынцева М.А.

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка,
oistakova@gmail.com

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

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

⁴Институт молекулярной химии Университета Бургундии, г. Дижон

Полипиррол находит широкое применение в различных электронных, электрохимических и мембранных технологиях как электроактивный полимер с высокой электрической проводимостью и хорошей химической стабильностью, в составе амперометрических сенсоров, конденсаторов и источников тока, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками [1]. Подавляющее большинство работ, касающихся электроосажденного полипиррола, сходятся на том, что полученные сопряженные полимеры имеют область потенциалов электрохимической активности около 1 В, при выходе из которой в отрицательную сторону материал становится изолятором, а в положительную – наблюдаются процессы «переоxygenения», приводящие к необратимой деградации. Такое относительно небольшое окно потенциалов электроактивности является недостатком данного материала, ограничивающим его применимость, например, в качестве псевдоемкости суперконденсаторов или матрицы для электроосаждения большинства металлов при синтезе композитных металл-полимерных катализаторов/сенсоров. Однако, в работе [2] упоминается, что при использовании низких потенциалов осаждения получают пленки полипиррола, проявляющие электроактивность в более широком диапазоне потенциалов. Это изменение является необратимым и может возникать как сразу после синтеза (электрополимеризации), так и в процессе многократного циклирования пленки в расширенном диапазоне потенциалов.

Целью данной работы являлось исследование эффекта расширения области потенциалов электроактивности полипиррола спектроскопическим методом, позволяющим отследить изменения в спектре поглощения полимерного материала при его модификации. Было проведено исследование полипиррола с расширенной областью потенциалов электроактивности, полученного в нетрадиционных условиях (концентрация пиррола при электроосаждении на уровне долей ммоль, низкие потенциалы окисления), и изучена ее зависимость от редокс-состояний пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-01303 мол_а)

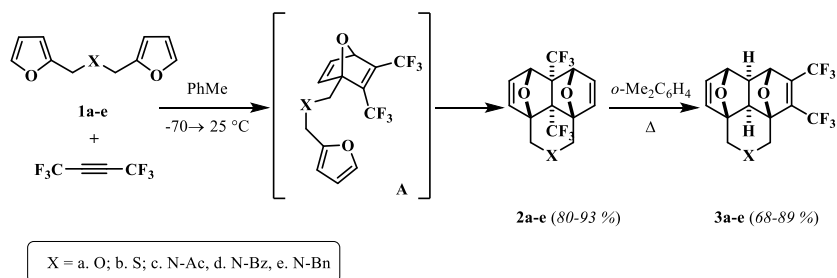
- [1] Lakard B., Carquigny S., Segut O., Patois T., Lakard S. // *Metals*. 2015. V. 5. P. 1371-1386
- [2] Vorotyntsev M.A., Zinovyeva V.A., Konev D.V. Mechanisms of electropolymerization and redox activity: fundamental aspects // Cosnier S., Karyakin A. (ed.). *Electropolymerization: concepts, materials and applications*. John Wiley & Sons, 2011. P. 27-50.

Реакция Дильса-Альдера бис-дифурфурилдиенов с гексафторбутином: кинетический и термодинамический контроль

Квятковская Е.А., Зубков Ф.И., Борисова К.К.

Российский Университет Дружбы Народов, Москва, liza_kv3094@mail.ru

В работе продемонстрирован полный кинетический контроль реакции Дильса-Альдера [1-3] на примере бис-диеновых систем **1a-e**. Их взаимодействие с гексафторбутином приводит исключительно к аддуктам типа *пинцет* **2a-e**.



При кипячении в *о*-ксилоле *пинцет*-аддукты **2a-e** подвергаются реакции ретро-Дильса-Альдера через интермедиат **A**, и далее [4+2]-циклоприсоединение протекает между фурановым кольцом и незамещённой двойной связью, образуя аддукты *домино*-присоединения **3a-e**.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, (№ 17-53-45016 и 16-03-00125)

- [1] Zubkov, F. I.; Ershova, J. D. *et al. Tetrahedron* **2009**, 65, 3789-3803.
- [2] Zubkov, F. I.; Zaytsev, V. P. *et al. Tetrahedron* **2011**, 67, 9148-9163.
- [3] Zubkov, F. I.; Nikitina, E. V. *et al. Tetrahedron* **2014**, 70, 1659-1690.

Влияние водорода на кинетические закономерности окислительного крекинга лёгких алканов

¹Комаров И.К., ¹Райдак С.И.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Bkmz.1994@yandex.ru

Нефтезаводские газы или газы крекинга представляют собой различные по составу и содержанию газовые смеси. Разделение и переработка такого типа сырья затруднительна, и они в основном сжигаются на факелах.

Перспективным направлением переработки нефтезаводских газов могут стать процессы на основе окискрекинга углеводородов C₂ – C₅, входящих в состав НЗГ, с образованием этилена, монооксида углерода и водорода, которые могут далее подвергаться совместному каталитическому гидроформилированию или карбонилированию с получением ценных нефтехимических продуктов.

Однако НЗГ помимо углеводородов содержат большое количество водорода (до 90 % мол), который в условиях окислительного крекинга не может рассматриваться как инертный компонент. Для исследования влияния водорода на кинетические закономерности окискрекинга легких алканов были проведены экспериментальные исследования окискрекинга этана и пропана, основных углеводородных компонентов НЗГ, с различными добавками водорода.

Было показано, что в области низких температур добавки водорода ускоряют окискрекинг алканов, при этом показано, что водород не только сам окисляется с образованием воды, но также вовлекает в процесс исходный алкан. В области высоких температур добавки водорода снижают скорость конверсии этана и пропана, вероятно, за счет перераспределения скоростей между процессами окисления водорода и алкана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00858

Зависимость критической конверсии гелеобразования от содержания н-бутанола при "живой" трехмерной радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола

Комендант Р.И., Перепелицина Е.О., Курочкин С.А.

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

Трехмерная радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей дает возможность регулировать величину критической конверсии гелеобразования путем изменения соотношения полифункционального мономера и агента «живой» радикальной полимеризации [1, 2].

Проведенные ранее исследования [2] говорят о том, что в системе трехмерной радикальной полимеризации до момента гелеобразования образуются преимущественно линейные и слабозветвленные макромолекулы и выход высокоразветвленных макромолекул, состоящих из 7 и более первичных полимерных цепей, не превышает 30.%. С целью увеличения процентного выхода высокоразветвленных макромолекул в данной работе использовали осадитель – н-бутанол [3].

«Живую» трехмерную радикальную сополимеризацию стирола и дивинилбензола в присутствии алкоксиамина, синтезируемого «in situ» из пероксида бензоила и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила, проводили в растворе н-бутанола (50, 55, 60 и 70 мас.%) при 120°C. Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом в изотермическом режиме на микрокалориметре типа Кальве ДАК-1-1. Критическую конверсию гелеобразования определяли по кинетическим кривым в момент потери системой текучести (теоритическую критическую конверсию гелеобразования рассчитывали без учета влияния осадителя, и во всех случаях она равна 50%). Молекулярно-массовые характеристики разветвленных полимеров, полученных вблизи гель-точки, определяли методом эксклюзионной хроматографии на гель-хроматографе «Waters».

Определены величины критической конверсии гелеобразования, которая лежит в пределах 50-75%. При содержании осадителя 60 и более % происходит осаждение полимера, сопутствующее разделением системы на две фазы. При содержании осадителя менее 60% выход высокоразветвленных макромолекул из полимеризующейся системы происходит в результате окклюдирования «подвешенных» двойных связей, так как окклюдирование препятствует взаимодействию высокоразветвленных макромолекул с радикалами. Однако взаимодействие линейных и слабозветвленных макромолекул с радикалами других макромолекул не ограничивается, что позволяет им достичь высокоразветвленного состояния.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИПХФ РАН, тема № 0089-2019-0010.

- [1] Курочкин С. А., Грачев В. П. //Высокомол. соед. Серия С. 2015. Т. 57. № 1. – С. 25-37.
- [2] Курочкин С. А. // Высокомол. соед. Серия А. 2010. Т. 52. № 2. С. 360-368.
- [3] Курочкин С. А. и др. // Высокомол. соед. Серия А. 2017. Т. 59. № 5. –С. 404-414.

Изучение молекулярной структуры 4-пиперидинметанола в твёрдом состоянии и в растворе тетрахлорметана

¹Корнейчук А.Я., Кураמיшина Г.М., Сенявин В.М.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет, Москва, andreykorn1990@gmail.com

Как известно, молекула пиперидина может претерпевать как инверсию цикла, так и инверсию атома азота. Для незамещенного пиперидина значения барьеров инверсий составляют порядка 10,4 ккал/моль и 6,1 ккал/моль соответственно [1,2].

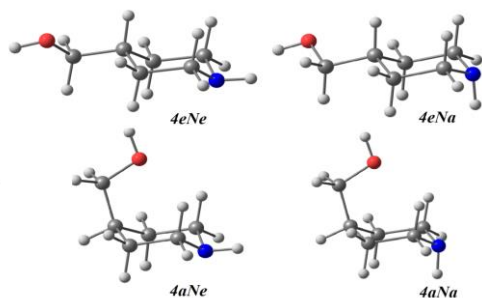


Рис. 1. Оптимизированные структуры конформеров 4-пиперидинметанола

Появление гидроксильной группы, в качестве заместителя, может стабилизировать аксиальную ориентацию за счёт образования прочной внутримолекулярной или межмолекулярной связи. Поэтому целью данной работы является квантово-химическое рассмотрение на современном теоретическом уровне строения, колебательного спектра и молекулярного силового поля 4-пиперидинметанола (далее, 4-ПМ) и, с помощью полученных данных, интерпретация ИК-спектра исследуемого вещества в твёрдом

состоянии и в растворе тетрахлорметана.

Наиболее устойчивые структуры четырёх конформеров 4-ПМ представлены на рисунке 1. Все расчёты были выполнены с помощью программы Gaussian 09 (Версия C.01) [3]. Относительные энергии (ккал/моль) конформеров 4-ПМ приведены в табл. 1.

Анализ полученных ИК-спектров показал, что раствор ПМ в CCl₄ представляет собой равновесную смесь наиболее устойчивых конформеров 4eNe и 4eNa. В то время как в твёрдом состоянии исследуемое соединение представляет собой цепочку связанных конформеров 4eNe, соединённых благодаря образованию межмолекулярной водородной связи OH...N. На рисунке слева представлена структурная формула наиболее устойчивого тетрамера 4-пиперидинметанола (BVP86/TZVP).

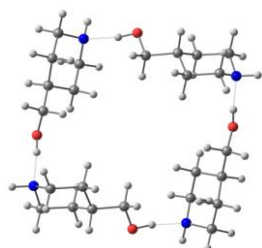


Табл. 1. Относительные энергии 4 конформеров 4-МП, ккал/моль

		4eNe	4eNa	4aNe	4aNa
B3LYP	6-31G*	0,0	0,27	1,86	2,19
	aug-cc-pVTZ	0,0	0,72	2,58	3,33
	aug-cc-pVDZ	0,0	0,83	2,61	3,47
M062X	6-31+G**	0,0	0,55	2,00	2,65
BVP86	TZVP	0,0	0,44	3,78	3,91

4-

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 18-03-00412

- [1] Eliel E.L., Allinger N.L., Angyal S.J., Morrison G.A. // *Conformational Analysis*, Wiley, New York, 1965. P. 245.
- [2] Allinger N.L., Carpenter J.G.D., Karkowski F.M. // *Tetrahedron Lett.* 1964; P. 3345.
- [3] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian. Inc., Wallingford CT, 2013.

Электронное строение разветвленных фторалканов

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

¹ФГБОУ ВО Тверской государственный университет, Тверь,

²ФГБОУ ВО Тверской государственный медицинский университет, Тверь,
prospectpobedy@mail.ru

Целью работы явилось исследование электронного строения соединений $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{F}$, где $0 \leq n \leq 4$. Равновесная геометрия и распределение электронной плотности молекул были получены с помощью программы GAUSSIAN 03 методом V3LYP/6-311++G(3df,3pd) [1]. Заряды q , энергии E и объемы V «топологических» атомов были вычислены в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» QTAIM [2] с использованием программы AIMALL [3]. Исходя из топологии распределения электронной плотности, в изученных соединениях были выделены «эффективные» атомы [2] и «топологические» группы $R = \text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3$ и CH_2F . Интегральные электронные атомные характеристики q , E и V суммированы в параметры групп $q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$. Погрешность расчёта зарядов составила не более 0,001 а.е. (1 а.е. заряда = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), энергий – не более 10 кДж/моль, объемов – не более 0,01 Å³.

Отмечено, что в исследованных соединениях при $n \geq 3$ не происходит изменений $q(R)$ и $V(R)$ групп CH, CH_2 и CH_3 , составляющих фрагмент $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}-$. Данное явление связано с прекращением перекрестного влияния: индуктивного воздействия группы CH_2F , с одной стороны, и стерического действия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2-$ с другой. Сравнение величин $q(R)$ позволило построить шкалу электроотрицательностей для ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{F}$, где $0 \leq n \leq 4$:

$$\chi(\text{CH}) < \chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH}_2\text{F}).$$

На основании сопоставления интегральных электронных характеристик ($q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$) гомологов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{F}$, где $0 \leq n \leq 4$, были выделены переносимые или «стандартные» групповые параметры (Табл.).

Таблица.

Параметры переносимых групп в молекулах ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{F}$, где $0 \leq n \leq 4$

	CH	CH ₂	CH ₃	CH ₂ F
$q(R)$, а.е.	0,030	0,001	-0,010	-0,078
Энергия $E(R)$, кДж/моль	-101520	-103200	-104800	-366070
$V(R)$, Å ³	14,40	23,48	33,07	38,66

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9

- [1] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03 (Revision E 0,1 SMP), Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
- [2] Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория, М.: Мир, 2001, 532 с.
- [3] AIMAll (Version 11.09.18. Professional), Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).

Превращения этанола на бифункциональном цирконийсодержащем цеолитоподобном катализаторе

¹Коц П.А., ²Иванова И.И.

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, pavelkots@gmail.com

В последние десятилетия большой интерес представляет использование в промышленности возобновляемого сырья, вместо ископаемого. Биоэтанол является с этой точки зрения наиболее удобной стартовой молекулой для получения широкого спектра продуктов, так как темпы его производства постоянно растут. Получение бутанола из этанола с использованием гетерогенных катализаторов представляет большой интерес. Обусловлено это возможностью напрямую заменять бутанолом существующие моторные топлива, а также получать из бутанола красители, растворители и добавки к полимерам. Бутанол образуется из этанола по реакции Гербе-Марковникова в присутствии алкоголятов щелочных металлов. Процесс отличается необходимостью использовать большие давления (300 атм), образованием большого количества уксусной и бутановой кислот по реакции Канниццаро, необходимостью отделения бутанола от катализатора, низкой селективностью по бутанолу.

Разработка эффективного гетерогенного катализатора синтеза бутанола из этанола является актуальной и важной задачей. Работы по применению гетерогенных катализаторов в этой реакции, в частности, широкопористых фосфатов щелочноземельных металлов [1], указывают, что лимитирующей стадией всего процесса является дегидрирование этанола в ацетальдегид. В этой связи, целесообразно использовать в дополнение к кислотно-основному компоненту катализатора металлический компонент, что позволит существенно увеличить скорость дегидрирования этанола, а также понизить температуру реакции.

Цирконийсодержащие цеолитные материалы со структурой BEA (Zr-BEA) являются перспективными катализаторами целого спектра реакций органического синтеза, в том числе конверсии этанола в бутадиев. Данные системы не содержат протонных кислотных центров, которые активны в дегидратации этанола в диэтиловый эфир и этилен, которые являются побочными продуктами синтеза бутанола. Кроме того, Zr-BEA неоднократно использовался для альдольной конденсации ацетальдегида, важной промежуточной реакции синтеза бутанола.

В работе получена серия цирконийсодержащих цеолитных катализаторов, допированных металлами. Каталитическая активность в синтезе бутанола из этанола тестировали в проточном реакторе при атмосферном давлении. В экспериментах варьировали массовую скорость подачи этанола, парциальное давление воды и этанола в реакции, а также массовую долю металла, нанесенного на цеолит. Для изучения механизма процесса использовали ИК-спектроскопию *in situ*.

Показано, что при синтезе бутанола основными побочными процессами является дегидратация этанола, бутанола и гидрирование олефинов, полученных при этом, до бутана и этана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01011.

[1] Hanspal S., Young Z.D., Prillaman J.T., Davis R.J. // *Journal of Catalysis*. 2017. V. 352. P. 182–190.

Влияние электронодонорного растворителя ДМСО на антирадикальную емкость биофлавоноидов

Кочарян Г.Г.

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН РА, 0014 Ереван, ул П. Севака 5/2, Армения, kocharyangg@gmail.com

Биофлавоноиды в качестве биоантиоксидантов являются предметом интенсивных исследований. Биофлавоноиды представляют собой обширный класс соединений, содержащих фенольные гидроксильные группы, в кольцевой структуре, придающих им антиоксидантные свойства. Актуально исследования влияния среды на реакционную способность биофлавоноидов. Диметилсульфоксид (ДМСО) является ярко выраженным электронодонорным соединением и, моделирует электронодонорные группы, присутствующие в биологических системах [1].

Исследование влияния (ДМСО) на антирадикальные свойства исследуемых флавоноидов: рутина, кверцетина, морина, нарингина проводились посредством стабильного радикала ДФПГ* (2,2-дифенил-1- (2,4,6-тринитрофенил) гидразил).

В экспериментальных исследованиях при добавлении ДМСО в реакционную смесь в соотношении ДМСО:этанол (v/v) 1:1 величина антирадикальной емкости уменьшается до 100 раз. Воздействие ДМСО обусловлено образованием прочной межмолекулярной водородной связи между атомами Н фенольных ОН групп биофлавоноидов с ДМСО, приводящая к “блокированию” антирадикальных групп. Наблюдаемая различная степень влияния ДМСО на антирадикальную емкость биофлавоноидов - незначительное влияние ДМСО на антирадикальную емкость рутина и кверцетина, обусловлено наличием внутримолекулярной водородной связи между ОН группами флавоноидов [2]. Данная внутримолекулярная водородная связь затрудняет образование межмолекулярных водородных связей между реакционными центрами флавоноидов и добавленным в реакционную смесь электронодонорным агентом ДМСО, приводящего к блокированию реакционных центров биофлавоноидов.

- [1] Маркарян Ш., Тавадян Л., Кочарян Г., Шагинян Г. // *Изв. Акад. Наук РФ, Серия Химическая*. 2013. 7. С. 1625.
- [2] Foti, M., Daquino, C., Mackie, I., DiLabio, G. and Ingold, K. // *The Journal of Org. Chem.* 2008. V.23. 73. P. 9270.

Оксидазная и пероксидазная активность экстрактов мицелия Вёшенки обыкновенной

Кравченко Е.М., Одарюк И.Д., Калач И.Е., Прокопова А.В.

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк,
elena_grazhina@mail.ru

Ферменты находят все более широкое применение в промышленном производстве, переработке отходов, исследовательских методиках. Задача поиска наиболее эффективных продуцентов, подбора способов культивирования, экстракции, концентрирования и очистки ферментных фракций требует простоты и экспрессности используемых методик определения количества фермента в экстракте. Мицелий выращиваемых в пищевых целях грибов, например, Вёшенки обыкновенной (*Pleurotus ostreatus*) является перспективным источником оксидаз (в основном лакказ) и пероксидаз.

Водный экстракт мицелия Вёшенки обыкновенной имеет сложный состав. На результаты определения ферментов могут влиять другие белки, сахара, фенолы и т.д. Так, метод Лоури дает завышенный результат определения общих белков из-за присутствия фенолов, а методики, основанные на гравиметрии, не эффективны при малом количестве белков в растворе. Потому предпочтительны кинетические методики определения активности ферментов.

Удобным маркером лакказной и пероксидазной активности является 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиазолин-6-сульфонат) (ABTS). При использовании модельной смеси ферментов (лакказа трутовика разноцветного и пероксидаза хрена) данный субстрат окисляется с высокой скоростью, которая возрастает при добавлении H_2O_2 . При этом небольшие концентрации H_2O_2 не влияют на активность лакказы. Окисленная форма - $\text{ABTS}^{\bullet+}$ - также достаточно стабильна и характеризуется высоким коэффициентом экстинкции в видимой области ($\epsilon_{414} = 3,0 \cdot 10^4$). В условиях эксперимента (цитратный буферный раствор pH 4.6, T 308 K) скорость автоокисления ABTS, а также окисления в присутствии пероксида водорода и ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} меньше на несколько порядков или не фиксируется. С неоокисленными фенолами ABTS также не взаимодействует.

Экстракты мицелия Вёшенки обыкновенной штамма НК 35 катализируют окисление ABTS, а добавление пероксида водорода приводит к увеличению скорости на 50% - то есть, достоверно фиксируется пероксидазная активность в дополнение к лакказной. Экстракт мицелия с термически разрушенными ферментами не проявляет оксидазной и пероксидазной активности по отношению к ABTS. Наличие pH- и температурного оптимумов окисления ABTS в присутствии экстракта также указывает на ферментативную природу процесса.

Содержащиеся в экстрактах мицелия фенолы могут занижать определяемую активность лакказ и пероксидаз из-за конкуренции за активный центр и восстановления $\text{ABTS}^{\bullet+}$. Автоокисление и лакказное окисление ряда многоатомных фенолов сопровождается хемилюминесцентным свечением, интенсивность которого зависит от концентрации фенолов и фермента. То есть, наблюдаемая хемилюминесценция экстракта в щелочной среде указывает на автоокисление содержащихся в нем фенолов, а свечение в слабокислой среде при окислении флороглюцина компонентами экстракта (и его усиление при добавлении H_2O_2) может быть мерой активности ферментов. Таким образом, ABTS является перспективным маркером определения лакказной и пероксидазной активности, а совместное использование спектрофотометрического и хемилюминесцентного методов позволяет учесть влияние примесных веществ.

Моделирование оптических свойств треугольных димеров серебряных наночастиц

¹Лобанова Е.М., ²Боченков В.Е., ²Шабатина Т.И.

¹ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, кафедра Технологии приборостроения факультета Радиоэлектроники и Лазерной техники, Москва, katerinla95@gmail.com

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра Химической кинетики Химического факультета, Москва, vboch@yandex.ru, tatyanashabatina@yandex.ru

Серебряные наночастицы (НЧ) являются объектом интенсивного изучения и практического применения в различных целях, например, для диагностики биологических объектов, создания высокочувствительных систем и т.п. Локальное усиление электромагнитного поля при возбуждении поверхностного плазмонного резонанса обуславливает уникальность свойств подобных частиц.

Частотой плазмонного резонанса и степенью локального усиления электрического поля можно управлять с помощью изменения размера и формы НЧ. Наибольшее усиление поля достигается вблизи участков НЧ с наименьшим радиусом кривизны, а также в зазорах между расположенными близко частицами. Поиск наноструктур с формой, позволяющей достигать высоких значений усиления локального поля является одной из актуальных задач нанооптики [1].

Нами предложена новая форма серебряных наночастиц: димеры искаженной треугольной формы (рис.1).

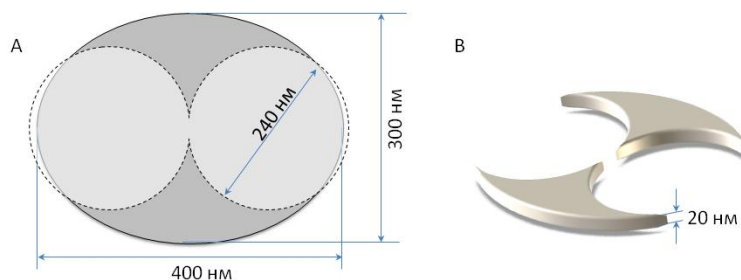


Рисунок 1. Схематическое изображение димеров наночастиц искаженной треугольной формы: (А) вид сверху; (В) объемное изображение

Показано, что в зазоре между частицами при облучении светом с поляризацией вдоль оси димера с $\lambda_1 = 615\text{ nm}$ и $\lambda_2 = 760\text{ nm}$ усиление электромагнитного поля достигает значений: $|E|/|E_0| = 20$ и $|E|/|E_0| = 34$ соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности данной системы для различных приложений [2].

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

- [1] Bochenkov V.E., Sutherland D.S. From Rings to Crescents: A Novel Fabrication Technique Uncovers the Transition Details / Nano Letters, 2013, P.5.3.
- [2] David A. Rosen and Andrea R. Tao. Modeling the Optical Properties of Bowtie Antenna Generated By Self-Assembled Ag Triangular Nanoprisms // ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 4134–4142

Влияние условий галогенидной активации на электрофизические свойства тонких пленок CdTe

^{1,2}Луценко Д.С., ²Гапанович М.В., ¹Один И. Н., ^{1,2}Новиков Г.Ф.

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

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,

lutsenkods161@yandex.ru

Тонкие пленки CdTe используются в качестве поглощающего слоя гибких солнечных батарей. При этом актуальной проблемой является снижение температуры активации фотопроводимости поглощающего слоя [1]. В данной работе исследовалась возможность ее снижения путем использования для этой цели смеси CdCl₂ с CdI₂.

Пленки CdTe получались методом резистивного вакуумного испарения ($p=2 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст.). Этим же методом (PVD) напылялась активационная смесь (a/c) – слои CdCl₂ и CdI₂ в различных соотношениях $d(a/c):d(CdTe)=1:28 \div 1:2$. После этого образцы нагревались в слабом токе азота в течение 30 мин при $T=200 \div 430^\circ\text{C}$. Исследование фазового состава синтезированных образцов проводилось методом РФА (Cu-K α , АДП-2-01), электрофизических свойств – методом фотоэлектрохимических ячеек (PEC) [2] при воздействии импульсного освещения.

Из полученных рентгенограмм было установлено, что во всех образцах наблюдается преимущественная ориентация зерен (111).

Из полученных методом PEC вольт-амперных характеристик была определена величина скачка плотности фототока всех образцов – разница между значениями темнового и светового тока.

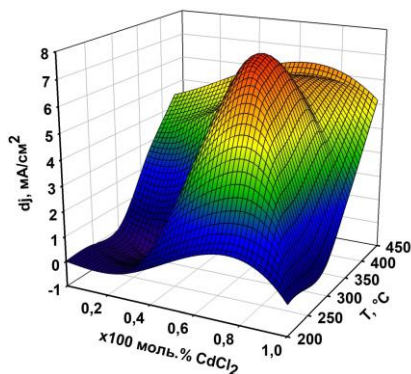


График зависимости величины скачка плотности тока ($E=-850\text{мВ}$) от температуры для образцов, обработанных смесью CdI₂-CdCl₂ различного состава.

Как видно из графика, наибольшей величиной скачка обладают пленки, обработанные смесью состава ~60 моль.% CdCl₂ и отожженные при ~300°C. Для всех образцов было определено последовательное сопротивление, наименьшим обладали эти же. Установлено, что преимущественная ориентация зерен в пленке CdTe не зависит от состава активационной смеси. Использование чистого CdCl₂, CdI₂ и их эвтектической смеси при температурах ниже 350°C не приводит к заметному увеличению фотопроводимости. Использование смеси галогенидов определенного состава при $T \sim 300^\circ\text{C}$ позволяет добиться протекания процессов, проходящих в пленке во время «классической» хлоридной обработки при $T \sim 430^\circ\text{C}$, что позволяет получать поглощающий слой CdTe с аналогичной фотопроводимостью при несколько меньшем электрическом сопротивлении.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор 13210ГУ/2018 от 05.06.2018.

[1] Luque A., Hegedus S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Ch: Wiley & Sons, 2011. 1128 p.

[2] Damodar Das V., Damodare L. // J. Materials Chemistry and Physics. 1998. N. 56. P. 116–124.

**Квантово-химическое моделирование активации и диссоциации
кислорода на кластерах платина и платина-медь**

Бандурист П.С., Никитина Н.А., Пичугина Д.А.

Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, monbar-95@yandex.ru

Очистка воздуха от монооксида углерода, являющимся одним из компонентов выхлопных газов является одной из самых актуальных задач. Это достигается использованием катализаторов в выхлопных системах автомобилей, способствующих дожиганию СО до СО₂. Катализаторы на основе благородных металлов, например, платины являются традиционными в окислении СО. Введение другого металла способно увеличить каталитическую способность платины и уменьшить стоимость катализатора. В данной работе была рассмотрена диссоциация кислорода, которая является одной из стадий в окислении СО.

Целью данного исследования являлось сравнить методами квантовой химии процесс диссоциации кислорода, протекающий на двух разных каталитических системах: платина и платина-медь. Были рассмотрены катализаторы на основе кластеров Pt₁₃ [1] и Pt₁₂Cu. Оптимизация структуры и расчет энергии участников реакции были проведены методом PBE96/SBKJС в программе «Природа» на суперкомпьютере МГУ «Ломоносов» [2].

В начале работы было установлено как влияет введение дополнительного атома меди на структуру кластера платины. Наиболее устойчивой структурой кластера Pt₁₂Cu является та, в которой атом меди располагается на ребре. Особых изменений в геометрии кластера не происходит при его допировании. Далее было проведено моделирование адсорбции молекулярного кислорода двух кластерах Pt₁₃ и Pt₁₂Cu. При взаимодействии кислорода с кластером платины образуются супероксидные и пероксидные комплексы, а с биметаллическим кластером платина-медь - только пероксидные. При рассмотрении диссоциации кислорода были найдены переходное состояние и энергия активации на двух модельных каталитических системах. Введение в кластер Pt₁₃ атома меди снижает энергию активации в реакции диссоциации кислорода. Наиболее выгодным положением для адсорбции молекулы кислорода на биметаллическом кластере является положение, которое не находится в непосредственной близости к атому меди. Можно предположить, что роль меди заключается в изменении электронных свойств кластера, способствующих увеличению его реакционной способности.

Работа выполнена при использовании ресурсов Суперкомпьютерного комплекса МГУ.

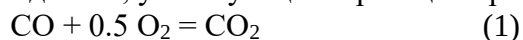
- [1] Watari N., Ohnishi S. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 1665.
- [2] Sun J., Xie X., Cao B. et al // Comput. Theor. Chem. 2017. V. 1107. P. 127.
- [3] Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., Opanasenko V. // Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale, CRC Press, Chapman & Hall/CRC Computational Science, Boca Raton, USA, 2013. P. 283

Окисление СО в СО₂ в каталитической системе на основе комплексов родия

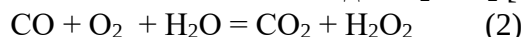
¹Путин А.Ю., ¹Макаренкова Л.В., ¹Брук Л.Г.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, putin@mirea.ru

Сопряженный процесс с химической индукцией можно организовать целенаправленно для получения необходимых продуктов в мягких условиях из доступного сырья. Для этого необходимо найти базовую реакцию, не имеющую термодинамических и кинетических ограничений в используемом диапазоне условий, которая будет источником ключевого интермедиата (или катализатора) реакции получения целевого продукта [1-3]. Одна из наиболее часто используемых (самопроизвольно или направленно) базовых реакций – окисление СО в СО₂ (1), которая может служить источником разнообразных интермедиатов, участвующих в реакциях различного типа.



Эта реакция была использована для сопряжения с реакцией окисления воды до пероксида водорода (II) и с реакцией окисления этилена до ацетальдегида [4] в растворах фосфиновых комплексов палладия L₂PdX₂ [5].



Дальнейшие исследования показали, что реакция (2) эффективно катализируется фенатролиновыми комплексами PdX₂ в двухфазных системах [6] и в гомогенных водноорганических средах, содержащих только PdX₂ (X-Br, I), при 30° [1-3]. Наиболее эффективными растворителями являются простые циклические эфиры (1,4-диоксан и тетрагидрофуран), а из ряда галогенидов палладия лучшим для этой реакции является бромид палладия [3]. Возможность протекания реакции окисления СО в СО₂ в системе на основе трихлорида родия, а также сопряжённой с ней реакции окисления алканов, показана в работе [7].

Целью данной работы является исследование протекания реакции окисления СО в СО₂ в каталитической системе RhCl₃ – H₂O и возможности получения пероксида водорода в сопряжении с этой реакцией (1, 2).

Установлена возможность протекания реакции окисления СО в СО₂ в каталитической системе RhCl₃ – H₂O. В ходе предварительных экспериментов показано, что реакционная система наиболее активна и стабильна при t = 70°С (P = 1 атм). Оптимальное объёмное соотношение СО:О₂ ~ 1:1. Методом иодометрического титрования подтверждено образование пероксида водорода в реакционной смеси. Таким образом, в каталитической системе RhCl₃ – H₂O возможно протекание сопряженного процесса окисления СО и H₂O до H₂O₂ и СО₂ (2).

[1] Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н. // Рос. хим. журн., 2006. Т. 50. №4. С. 103.

[2] Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю. и др. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 4. С. 63.

[3] Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702.

[4] Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 4. С. 904.

[5] Зудин В.П., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. Вып. 4. С. 921.

[6] Bianchi D., Bortolo R., D'Aloisio R., Ricci M. // J. Mol. Cat. A: Chem. 1999. V.150. p.87.

[7] Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Менчикова Г.Н. и др. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 177-187.

Модификация поверхности электродов пленками полипиррола с расширенной областью потенциалов электроактивности

¹Медведева Т.О., ^{2,3}Истакова О.И., ¹Гончарова О.А., ^{2,3}Конев Д.В.,
^{1,2,3,4}Воротынцева М.А.

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва,
t.o.medvedeva@gmail.com

²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

⁴Институт молекулярной химии Университета Бургундии, г. Дижон

Полипиррол является одним из наиболее изученных представителей проводящих полимерных материалов, имеет широкое применение как в чистом виде, так и в качестве матрицы для создания композитов [1]. Одним из способов синтеза полипиррола является электрохимический способ, суть которого заключается в электроокислении растворенного мономера на поверхности электрода с формированием полимерной пленки. Полученные полипиррольные пленки имеют относительно небольшое окно потенциалов электроактивности около 1 В, что ограничивает возможности их практического применения. Авторами работы [2] было выявлено, что использование низких потенциалов осаждения полипиррола приводит к получению пленок полипиррола, имеющих электроактивность в более широком диапазоне потенциалов. Наиболее вероятная гипотеза подобного поведения состоит в том, что за счет медленного осаждения (достигаемого путем использования низких концентраций мономера, потенциалов/токов его окисления, добавок вспомогательных реагентов или специальных гидродинамических условий) происходит более плотная упаковка полимерных цепей.

Целью данной работы являлось выявление возможностей варьирования ключевых факторов (параметров электрополимеризации и электрохимической обработки сформированных полипиррольных покрытий) для придания полипирролу заданных характеристик (расширение области электроактивности) и обеспечения их воспроизводимости. Для этого были исследованы условия, в которых наблюдается расширение области потенциалов электроактивности полипиррола для последующего целенаправленного усиления этого эффекта (концентрация пиррола при электроосаждении на уровне долей ммоль, низкие потенциалы окисления, электрохимическая обработка синтезированного полипиррола путем мультисканирования). Полученный полипиррол был проанализирован с помощью электрохимических и спектральных методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-01303 мол_а)

- [1] Skotheim T.A., Reynolds J. Handbook of Conducting Polymers, 2 Volume Set. CRC press, 2007. P. 1680.
- [2] Vorotyntsev M.A., Zinovyeva V.A., Konev D.V. Mechanisms of electropolymerization and redox activity: fundamental aspects // Cosnier S., Karyakin A. (ed.). Electropolymerization: concepts, materials and applications. John Wiley & Sons, 2011. P. 27-50.

**Иницированное 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлоридом
окисление метилолеата в водоземulsionной системе**

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

Уфимский Институт химии - обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии
наук. Российская Федерация, 450054, г.Уфа, пр. Октября,69. e-mail:
jkupova@anrb.ru

В настоящей работе рассмотрено иницированное водорастворимым инициатором 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлоридом (АБАП) окисление метилолеата (МО) в водоземulsionной системе (ВЭС) при температуре 333 К. Окисление метилолеата проводили в водном растворе цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ (1.5×10^{-3} моль/л)) и додецилсульфата натрия (ДДС (0.6 моль/л)) при соотношении органической и водной фаз 1:3 (по объему). Такая концентрация ПАВ и соотношение водно-липидной системы соответствуют критической концентрации мицеллообразования.

В настоящей работе кинетические закономерности рассмотрены для системы МО-АБАП-ЦТАБ, в которой иницирование протекает в водной среде. Установлено, что w линейно зависит от концентрации субстрата $[RH]$ и от $[АБАП]^{0.5}$. Из этого следует, что при температуре 333 К иницированное АБАП окисление метилолеата в водоземulsionной среде ($[RH] = 0.74 \div 2.95$ моль/л) протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи и описывается выражением:

$$w = k_2 \cdot 2k_6^{-0.5} \cdot [RH] \cdot (k_i [АБАП])^{0.5}.$$

Для определения скорости иницирования применен метод ингибиторов. Ингибированное α -токоферолом (3.1×10^{-4} моль/л) окисление метилолеата в ВЭС протекает с индукционным периодом (τ). По длине τ находили скорость иницирования w_i , затем рассчитывали константу скорости иницирования (k_i). Для АБАП в системе МО-Н₂O-ЦТАБ $k_i = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (333 К).

Также рассмотрено иницированное АБАП окисление метилолеата в ВЭС в присутствии додецилсульфата натрия (ДДС). Из зависимости скорости окисления метилолеата от концентрации ПАВ установлено, что с ростом концентрации ДДС скорость w увеличивается и достигает предельного значения при $[ДДС] \geq 0.6$ моль/л.

В интервале концентрации додецилсульфата натрия $[ДДС] = (0.6 \div 0.9)$ моль/л скорость иницированного АБАП ($4.2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л⁻¹, рассчитано на водную фазу) окисления не изменяется и составляет $(6.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л⁻¹ $\cdot$ с⁻¹, что согласуется со значением, найденным в системе с цетилтриметиламмоний бромидом в роли ПАВ. Отсюда найден параметр окисляемости метилолеата в присутствии ДДС $k_2 \cdot 2k_6^{-0.5} = 5.4 \cdot 10^{-3} \text{ л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}$, который соответствует параметру окисляемости метилолеата в гомогенной системе.

*Работа выполнена в соответствии с планом НИР УФИХ УФИЦ РАН (№ Гос.
регистрации АААА-А17-117011910034-8)*

Протонпроводящие электролиты на основе поливинилового спирта и ароматических сульфокислот

Писарева А.В., Писарев Р.В., Добровольский Ю.А.

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

Среди кристаллических протонпроводящих твердых электролитов наибольшее количество работ посвящено синтезу и исследованию протонного транспорта в неорганических соединениях, в то время как среди органических объектов наиболее исследуемыми являются полимерные протонообменные мембраны, содержащие в своем составе SO_3H -группы. Количество индивидуальных органических соединений, обладающих эффективным протонным переносом, исследованных в последнее время крайне ограничено. Большой интерес к исследованию протонпроводящих электролитов как полимерных, так и кристаллических вызван возможностью их практического применения в твердотельных электрохимических устройствах различного назначения (топливные элементы, сенсоры, ионисторы). Ранее было показано, что органические карбоновые и сульфоновые кислоты в определенных условиях являются перспективными протонпроводящими электролитами. При введении сульфокислот в полимерные матрицы проводимость может достигать 10^{-3} – 10^{-2} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$, что делает их перспективными с точки зрения практического использования.

Найдена и изучена зависимость параметров протонного переноса от влажности и температуры окружающей среды для моногидрата *n*-толуолсульфокислоты и полимерных смесей кислоты с поливиниловым спиртом. Показано, что проводимость *пара*-толуолсульфокислоты достигает значения $\sim 10^{-5}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при влажности 42 отн. %, выше этой влажности соединение расплывается, количество адсорбированной воды возрастает с 1 до 4 и при 95 отн. % до 22 молекул воды на сульфогруппу. Изучено влияние добавок поливинилового спирта, желатина, крахмала на параметры протонного переноса. Показано, что при высокой влажности 95 отн. %, протонная проводимость смесей достигает 10^{-3} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 298 К.

Благодарность. Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации 0089-2019-0007 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Гетерогенные катализаторы на основе гетерополиоксометаллатов для окислительного обессеривания

¹Плесенкова Ю. С., ²Зеликман В. М., ¹Вержичинская С. В., ²Тарханова И. Г.

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
г.Москва

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
г.Москва, j.alonso@yandex.ru

В связи с ростом требований к качеству моторного топлива идет постоянный поиск новых методов очистки нефтяного сырья от серосодержащих соединений. Проведенные в настоящей работе исследования посвящены развитию альтернативных гидроочистке окислительных методов обессеривания в присутствии гетерогенных композиций на основе гетерополиоксометаллатов, представляющих в настоящее время наиболее перспективными катализаторами данного процесса. Целью работы является синтез гетерогенизированных на минеральных носителях гетерополиоксометаллатов на основе производных вольфрама и измерение их активности в процессе окислительного обессеривания дизельного топлива перекисью водорода.

Предложены два способа синтеза гетерогенные катализаторы на основе фосфорновольфрамовой кислоты (ФВК). В первом случае ФВК, непосредственно полученную в результате реакции гидрофосфата натрия и вольфрамата натрия в присутствии HCl, из эфиратного раствора наносили на силикагель марки Perlkat или цеолитсодержащий катализатор Ц-100. Второй способ состоял в нанесении на Perlkat из водно-спиртовой смеси заранее синтезированной ФВК. Синтезированные катализаторы исследовались методами хроматомасс-спектрометрии (техника ПАЛДИ) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

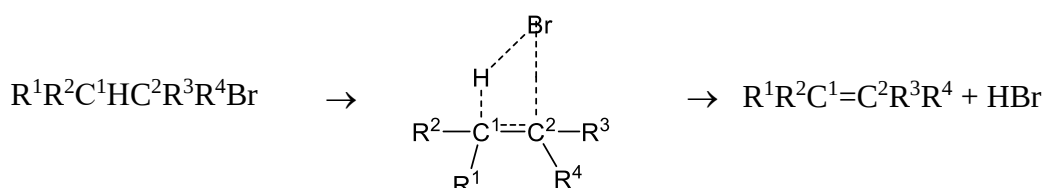
Полученные катализаторы тестировали в реакциях окисления перекисью водорода серосодержащих соединений в промышленной фракции дизельного топлива (общее содержание серы 1080 ppm) и модельном растворе тиафена в изеооктане (1 масс.%). В результате было показана высокая активность полученных катализаторов в процессе окисления, позволяющая удалить из образцов топлива до 98% серы. Для полученных вторым способом катализаторов, был установлен экстремальный характер зависимости конверсии серосодержащих соединений от содержания в катализаторе вольфрама. При содержании металла на поверхности порядка 10 масс.% катализатор активен в окислении тиафена и десульфуризации топлива, однако уступает по активности катализатору, полученному по методу I. Наблюдаемые закономерности связаны, по нашему мнению, с различным строением гетерополианионов на поверхности, что было подтверждено методом хроматомасс-спектрометрии.

Параболическая модель согласованного молекулярного распада бромалканов

Покидова Т.С., Денисов Е.Т.

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

Мономолекулярный распад бромалканов (RBr) в газовой фазе ($T \geq 400\text{K}$) осуществляется путем перегруппировки связей через четырехчленное переходное состояние (ПС) [1]:



В приложении к реакциям молекулярного распада RBr весьма эффективным инструментом исследования оказалась модель пересекающихся парабол (МПП), в рамках которой были проанализированы результаты эксперимента по 34 реакциям молекулярного распада RBr на олефин и HBr [2]. Рассчитанные кинетические параметры модели МПП и предложенные алгоритмы позволили вычислить энергии активации (E) и константы скорости (k) для 11 неописанных ранее реакций согласованного распада RBr. Были установлены факторы, определяющие реакционную способность RBr в реакциях согласованного молекулярного распада: энтальпия реакции, триплетное отталкивание, энергия стабилизации радикала $\text{R}^\bullet$, наличие π -связи по соседству с реакционным центром, диполь-дипольное взаимодействие полярных групп.

Для реакций согласованного молекулярного распада RBr в рамках МПП сложную перестройку атомов удалось разложить на их более простые перегруппировки и охарактеризовать каждую парциальной энергией активации ΔE_{e0} :

$$E_{e0} = \Delta E_{e0}(\text{C}\dots\text{H}\dots\text{Br}) + \Delta E_{e0}(\text{C}\dots\text{C}\dots\text{Br}) + \Delta E_{e0}(\text{cycle})$$

Кинетические параметры, полученные для реакций молекулярного распада RBr методом МПП позволили рассчитать E и k 23 обратных реакций присоединения HBr к олефинам. Экспериментальные данные по таким реакциям отсутствуют.

- [1] Swinbourne E.S. In Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 5, (Eds. Bamford C.H., Tipper C.F.H.). Amsterdam: Elsevier, 1972. P. 149.
[2] Покидова Т.С., Денисов Е.Т. //Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 9, С. 1315.

Изучение гидрирования CO₂ на железных катализаторах, промотированных калием

¹Покусаева Я.А., ¹Богдан В.И.

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, yana.pokusaeva@inbox.ru

Диоксид углерода может выступать в качестве недорого сырья для синтеза ценных продуктов: монооксида углерода, углеводородов и спиртов [1]. Продукты каталитического гидрирования можно использовать в последующем химическом синтезе или в качестве компонентов топлив. Так как CO₂ признан основным «парниковым» газом, использование его для получения ценных соединений привлекает внимание ученых по всему миру.

Железные катализаторы, которые используются в синтезе Фишера-Тропша, активны и в процессе гетерогенного гидрирования диоксида углерода в углеводороды. Однако распределение продуктов в синтезе углеводородов из CO и CO₂ имеет существенные отличия [2].

Катализаторы Fe/Sibunit, Fe-K/Sibunit и Fe-Cu-K/Sibunit были приготовлены методом трехкратной пропитки по влагоемкости и охарактеризованы методами СЭМ, ПЭМ, РФА, БЭТ и ТПВ. В качестве носителя был выбран углеродный материал Сибунит. Каталитические эксперименты проводили в проточной установке со стальным реактором, загрузка катализатора составляла 1.5 г (2 см³). Условия реакции: давление 1-85 атм, температура 300-400 °С, соотношение реагентов H₂:CO₂ 1:1 и 2:1. Анализ продуктов проводили с помощью газовой хроматографии.

Давление реакционной среды в значительной мере влияет как на конверсию CO₂, так и на распределение продуктов. При давлении 1 атм на катализаторах протекает обратная реакция водяного газа (таблица 1). При 85 атм почти 50 % прореагировавшего CO₂ превращается в углеводороды C₁-C₁₂. Распределение углеводородов в продуктах реакции подчиняется закону Андерсона-Шульца-Флори.

Таблица 1 – Конверсия и селективность в гидрировании CO₂ (H₂:CO₂=1:1)

Катализатор	Т, °С	Р, атм	Конверсия CO ₂ , %	Селективность, %		Фактор роста цепи, α
				CO	C _x H _y	
FeCuK/Sibunit	350	1	8	100	0	-
	400		21	100	0	-
	350	85	15	50	50	0.58
	400		17	53	47	0.56

Введение К в качестве промотора приводит к изменению распределения продуктов реакции – возрастает доля более тяжелых углеводородов. Данный эффект, возможно, связан с изменением электронной плотности на активных центрах катализатора и увеличением энергии адсорбции CO₂ [3].

[1] Wang W., Wang S. and Ma X. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40 P. 3703

[2] Visconti C., Martinelli M., Falbo L., Fratalocchi L., Lietti L. // *Catalysis Today*, 2016 V. 277 P. 161

[3] Riedel T., Schulz H., Schaub G., Jun K.-W., Hwang J.-S., Lee K.-W. // *Topics in Catalysis*, 2003 Vol. 26, P. 1

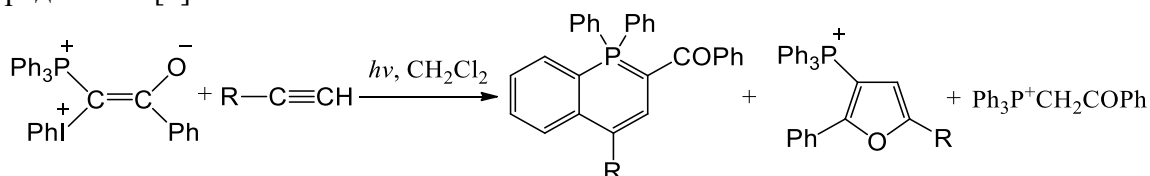
Превращения радикальных интермедиатов в реакциях смешанных фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами

¹И.Д. Потапов, ²В.В. Каспаров, ²М.В. Мотякин, ¹Т.А. Подругина,
²Т.Д. Некипелова

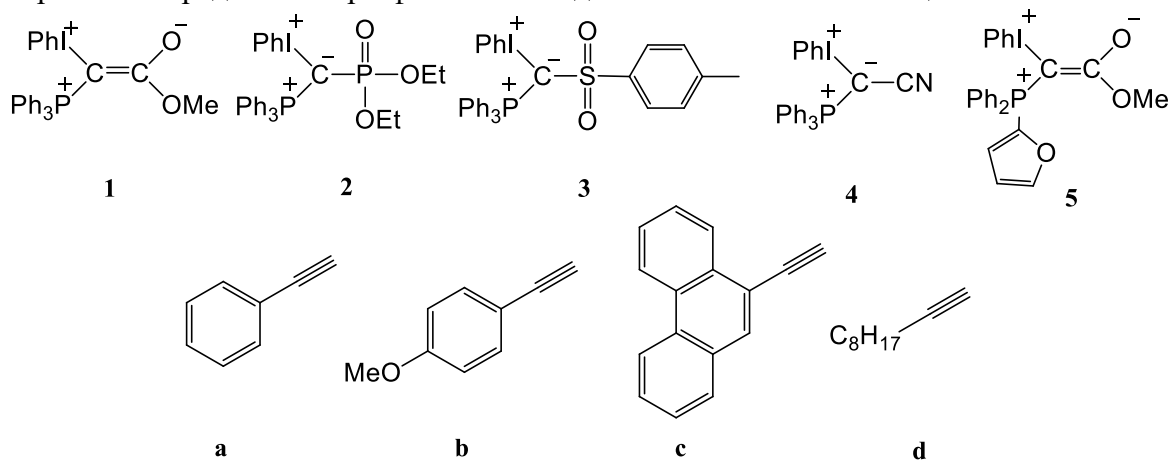
¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва.

²Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, г. Москва,
redtum@mail.ru

При исследовании реакции гетероциклизации смешанных фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами (схема) было показано, что в ходе реакции происходит образование радикалов [1].



Эти исследования проводили с использованием смешанного илида с бензоильной группой, представленного на схеме. В данной работе методом ЭПР исследовано образование радикалов при фотолизе илидов **1–5** и в их смесях с ацетиленами **a–d**.



Были зафиксированы радикалы при фотолизе илидов **1, 2** светом с $\lambda \geq 360$ нм; илидов **3** светом с $\lambda \geq 290$ нм; при фотолизе илидов **4, 5** образования радикалов не наблюдали. В смесях илидов с ацетиленами образование радикалов фиксировали при фотолизе светом с $\lambda \geq 360$ нм для смесей **1+(a-d)**, **2+b**, **3+(a, b, d)**, **4+a** и **5+(a-d)**, при фотолизе светом с $\lambda \geq 290$ нм для смеси **2+a** и без фотолиза для смесей **2+c**, **3+c** и **4+(b, c)**. Будут представлены полученные спектры ЭПР, интерпретация спектров на основе их симуляции и обсуждены возможные пути образования и превращения радикалов.

Работа выполнена в рамках Гос. задания (тема № 1201253303).

[1] Некипелова Т.Д., Каспаров В.В., Коварский А.Л., Воробьев А.Х., Подругина Т.А., Виноградов Д.С., Кузьмин В.А., Зефилов Н.С. // Докл. АН. 2017. Т. 474. № 6. С. 707.

Исследование кинетики реакции гидрирования левулиновой кислоты с использованием катализатора 5%-Ru/СПС-MN100

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

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

Являясь одной из двенадцати важных биохимических соединений-платформ с высоким потенциалом использования, левулиновая кислота (ЛК) стала связующим звеном в производстве топлив и химических веществ из возобновляемой биомассы [1]. Благодаря наличию двух функциональных групп в составе ЛК, возможна ее трансформация в ценные интермедиаты с помощью различных процессов, таких как гидрирование, этерификация, окисление, восстановительное аминирование и т.д. Наиболее важным применением ЛК является ее превращение в гамма-валеролактон (ГВЛ) посредством гидрирования в присутствии металлсодержащего катализатора.

В рамках данной работы было проведено исследование кинетики гидрирования водного раствора ЛК до ГВЛ с использованием рутенийсодержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола (5%-Ru/СПС-MN100). Эксперименты по гидрированию проводили в периодическом реакторе при 70÷120 °С и парциальном давлении водорода 1÷5 МПа. Использование 5%-Ru/СПС-MN100, показавшего высокую активность [2], позволило провести гидрирование в мягких условиях по температуре и парциальному давлению водорода, при этом процесс протекал до почти полной конверсии исходного субстрата (ЛК). Условия проведения гидрирования исключали влияние внешнего массопереноса на скорость реакции. Для анализа влияния размера гранул катализатора на внутренний массоперенос в порах был рассчитан критерий Вайса–Пратера, значение которого указывает на отсутствие заметных внутридиффузионных ограничений [2]. Таким образом, можно полагать, что в выбранных условиях реакция протекает в кинетическом режиме.

Кинетическое моделирование гидрирования ЛК (см. таблица) было выполнено с использованием механизмов типа Ленгмюра–Хиншельвуда и Или–Ридила. При этом, в случае использования механизма Ленгмюра–Хиншельвуда, предполагалось, что элементарные стадии адсорбции и десорбции ЛК и водорода находятся в равновесии (квазиравновесное приближение), а поверхностная реакция является скоростьюопределяющей.

Таблица – Кинетические модели реакции гидрирования ЛК до ГВЛ на катализаторе 5%-Ru/СПС-MN100

Последовательность элементарных стадий	Общее выражение скорости гидрирования ЛК, r
Механизм Ленгмюра–Хиншельвуда	
1) Конкурентная адсорбция ЛК и H_2 , H_2 адсорбируется диссоциативно	
$H_2 + 2\textcircled{S} \leftrightarrow 2H\textcircled{S}$ $ЛК + \textcircled{S} \leftrightarrow ЛК\textcircled{S}$ $ЛК\textcircled{S} + 2H\textcircled{S} \rightarrow ГВЛ + 3\textcircled{S}$	$k \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^3}$
2) Конкурентная адсорбция ЛК и H_2 , H_2 адсорбируется ассоциативно	
$H_2 + \textcircled{S} \leftrightarrow H_2\textcircled{S}$ $ЛК + \textcircled{S} \leftrightarrow ЛК\textcircled{S}$ $ЛК\textcircled{S} + H_2\textcircled{S} \rightarrow ГВЛ + 2\textcircled{S}$	$k \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{ЛК} \cdot C_{ЛК}}{(1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2} + K_{ЛК} \cdot C_{ЛК})^2}$
3) Неконкурентная адсорбция ЛК и H_2 , H_2 адсорбируется диссоциативно	

$\begin{aligned} \text{H}_2 + 2\text{S}^* &\leftrightarrow 2\text{H}\text{S}^* \\ \text{ЛК} + \text{S} &\leftrightarrow \text{ЛК}\text{S} \\ \text{ЛК}\text{S} + 2\text{H}\text{S}^* &\rightarrow \text{ГВЛ} + 2\text{S}^* + \text{S} \end{aligned}$	$k \cdot \frac{K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot K_{\text{ЛК}} \cdot C_{\text{ЛК}}}{(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}})^2 \cdot (1 + K_{\text{ЛК}} \cdot C_{\text{ЛК}})}$
4) Неконкурентная адсорбция ЛК и H ₂ , H ₂ адсорбируется ассоциативно	
$\begin{aligned} \text{H}_2 + \text{S}^* &\leftrightarrow \text{H}_2\text{S}^* \\ \text{ЛК} + \text{S} &\leftrightarrow \text{ЛК}\text{S} \\ \text{ЛК}\text{S} + \text{H}_2\text{S}^* &\rightarrow \text{ГВЛ} + \text{S}^* + \text{S} \end{aligned}$	$k \cdot \frac{K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot K_{\text{ЛК}} \cdot C_{\text{ЛК}}}{(1 + K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}) \cdot (1 + K_{\text{ЛК}} \cdot C_{\text{ЛК}})}$
Механизм Или–Ридила	
1) ЛК хемосорбируется, H ₂ реагирует из раствора (без адсорбции)	
$\begin{aligned} \text{ЛК} + \text{S} &\leftrightarrow \text{ЛК}\text{S} \\ \text{ЛК}\text{S} + \text{H}_2 &\rightarrow \text{ГВЛ} + \text{S} \end{aligned}$	$k \cdot \frac{K_{\text{ЛК}} \cdot C_{\text{ЛК}} \cdot P_{\text{H}_2}}{1 + K_{\text{ЛК}} \cdot C_{\text{ЛК}}}$
2) H ₂ хемосорбируется диссоциативно, ЛК реагирует из раствора (без адсорбции)	
$\begin{aligned} \text{H}_2 + 2\text{S} &\leftrightarrow 2\text{H}\text{S} \\ 2\text{H}\text{S} + \text{ЛК} &\rightarrow \text{ГВЛ} + 2\text{S} \end{aligned}$	$k \cdot \frac{K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{ЛК}}}{(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}})^2}$
3) H ₂ хемосорбируется ассоциативно, ЛК реагирует из раствора (без адсорбции)	
$\begin{aligned} \text{H}_2 + \text{S} &\leftrightarrow \text{H}_2\text{S} \\ \text{H}_2\text{S} + \text{ЛК} &\rightarrow \text{ГВЛ} + \text{S} \end{aligned}$	$k \cdot \frac{K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{ЛК}}}{1 + K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$

Примечание: В случае механизма Ленгмюра–Хиншельвуда: S и S* – свободные активные центры для ЛК и H₂, соответственно; в случае механизма Или–Ридила: S – свободные активные центры для ЛК (при хемосорбции ЛК) либо H₂ (при хемосорбции H₂); K_{H₂}, K_{ЛК} – константы равновесия для адсорбции водорода и субстрата, соответственно; k – константа скорости (поверхностной) реакции.

В случае применения упрощенного механизма Ленгмюра–Хиншельвуда с неконкурентной адсорбцией ЛК и водорода (диссоциативная адсорбция H₂) для реакции гидрирования ЛК до ГВЛ на 5%-Ru/СПС-MN100 выявлено хорошее соответствие с экспериментальными результатами.

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

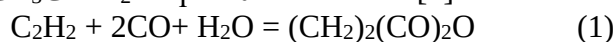
- [1] Weingarten R., Conner W.C., Huber G.W. // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5. Iss. 6. P. 7559-7574.
 [2] Проценко И.И. [и др.] // *Катал. в пром-сти.* 2018. Т. 18. № 2. С. 72-84.

Комплексообразование в каталитической системе PdBr₂-LiBr-CH₃CN-H₂O, используемой в синтезе янтарного ангидрида

¹Путин А.Ю., ¹Кацман Е.А., ¹Брук Л.Г.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, [e-mail: putin@mirea.ru](mailto:putin@mirea.ru)

Палладийсодержащие гомогенные каталитические системы используются для получения ценных продуктов органического синтеза: карбоновых кислот и их производных [1]. Так, янтарный ангидрид селективно образуется (1) в каталитической системе PdBr₂-LiBr-CH₃CN-H₂O при 40 °С и 1 атм [2]



Кинетические закономерности этого процесса были изучены ранее [2], но недостаток информации о состоянии каталитической системы и распределении палладия между различными комплексами не позволил предложить достаточно детальный механизм процесса. Основной целью данной работы является информация о равновесии комплексообразования палладия в системе PdBr₂-LiBr-CH₃CN-H₂O. Данная информация получена методами электронной и инфракрасной спектроскопии. Выполнено отнесение полос поглощения к различным комплексам палладия в модельных и реакционных системах.

Электронные спектры модельной системы PdBr₂-LiBr-CH₃CN регистрировали относительно ацетонитрила при температуре 23±2°С в кварцевых кюветах (0.01 см и 0.5 см). Математическая обработка полученных данных выполнена с использованием гипотез, включающих образование мономерных и димерных комплексов палладия. Вычислены константы равновесия стадий комплексообразования и коэффициенты экстинкции отдельных комплексов. Дискриминация гипотез выполнена сравнением величин относительных среднеквадратичных погрешностей описания результатов эксперимента. Показано, что модель, учитывающая образование трёх димерных комплексов (Pd₂Br₂²⁺, Pd₂Br₄ и Pd₂Br₆²⁻), описывает экспериментальные данные лучше других моделей. В рамках данной модели получены электронные спектры индивидуальных мономерных и димерных комплексов палладия [3].

Установлено, что карбонильные комплексы палладия (II) (полоса при 2120 см⁻¹) и карбонильные комплексы палладия(I) (полоса при 1908 см⁻¹) образуются в системе PdBr₂-LiBr-CH₃CN при воздействии на неё монооксида углерода [3].

На основании полученных данных [3] удалось уточнить механизм карбонилирования ацетилена, а именно показать, что наиболее вероятный путь образования активного карбонильного комплекса палладия(I) связан с превращением димерного комплекса Pd₂Br₄, присутствующего в исходном растворе. В ходе процесса карбонилирования ацетилена палладий присутствует в форме комплексов палладия(I) с CO, C₂H₂ и малеиновым ангидридом.

Благодарность (Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №16-33-00371)

- [1] Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н. // Российский химический журнал 2006. Т. 50. №4. С. 103.
- [2] Oshanina I.V., Kozlova A.P., Vorontsov E.V. and others. // J. Mol. Catal. 1995. V.104. P.9.
- [3] Путин А.Ю., Кацман Е.А., Брук Л.Г. // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. №2. С. 199 – 207.

СТМ-исследование наночастиц меди на поверхности графита

¹Руденко Е.И., Сарвадий С.Ю.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семёнова Российской академии наук, Москва, ¹rectedo@gmail.com

Наночастицы меди представляют значительный интерес с точки зрения их применения в катализе. Замена дорогостоящих катализаторов на более низкие по себестоимости материалы существенно снизила бы стоимость готового продукта. В связи с этим медь является привлекательным металлом для совершенствования уже существующих составов и разработок новых каталитических систем.

В настоящей работе наночастицы меди были синтезированы на поверхности подложки, представляющей собой высокоориентированный пиролитический графит, методом пропитки. Для этого раствор нитрата меди (II) наносился на поверхность графита, где некоторое время высыхал при комнатной температуре. После этого образец помещался в камеру сканирующего туннельного микроскопа, где прокаливался при температуре 500 К в течение 40 часов в условиях сверхвысокого вакуума. Образующийся в результате разложения нитрата оксид меди подвергался исследованиям с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

Для определения физико-химических свойств были получены топографические изображения меди (рис. 1)

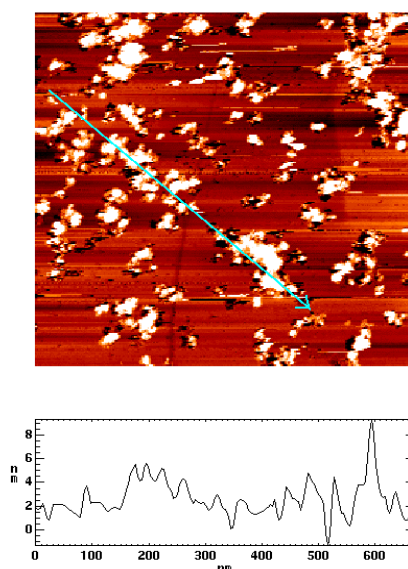


Рисунок 1. Топографическое изображение агломератов меди на поверхности графита

На основе полученных изображений был сделан вывод о хороших адгезионных способностях синтезированных наночастиц, так как агломераты не группируются на границах терасс графитов, как ожидалось.

Для определения химического состава были также сняты вольтамперные характеристики (ВАХ) поверхности синтезированных наночастиц, а также поверхности подложки (рис. 2).

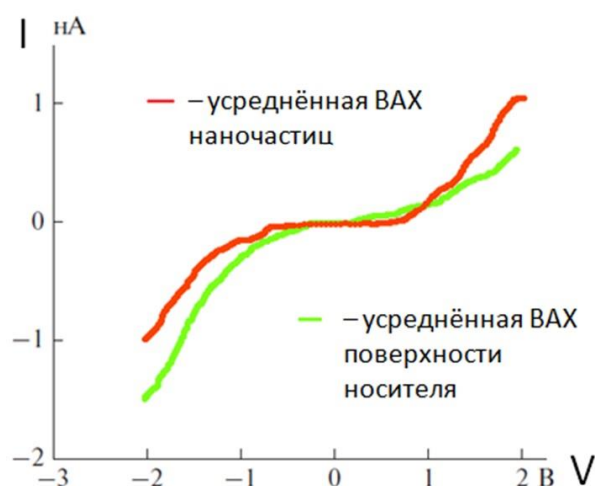


Рисунок 2. ВАХ, снятые с поверхности наночастиц и подложки

Сравнивая полученную ширину зоны нулевой проводимости с литературными данными, мы пришли к выводу, что на поверхности образовался нестехиометрический оксид меди, так как полученное значение не соответствовало ни одному из двух возможных оксидов меди.

В результате работы были сделаны следующие выводы о медных наночастицах. Во-первых, доказана их хорошая адгезионная способность по отношению к графитовой подложке, что является необходимым условием для успешного создания каталитических систем на основе наночастиц меди, нанесённых на графит. Во-вторых, был определён химический состав синтезированных наночастиц (нестехиометрический оксид меди).

Использование никелевого катализатора в процессе деоксигенирования стеариновой кислоты для получения биодизельного топлива

Рудь Д.В., Степачёва А.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», г. Тверь, lydawumen@mail.ru

Деоксигенирование является наиболее распространенным методом получения углеводов из возобновляемого сырья. Получаемый продукт обладает всеми преимуществами классического биодизеля, но имеет больший срок хранения за счет отсутствия кислорода. В настоящий момент стоит задача по подбору параметров проведения процесса деоксигенирования и выбору наиболее эффективного катализатора. Процесс проводят при достаточно жестких условиях, за счет высокой вязкости используемых растворителей и низкой растворимости водорода.

В данной работе изучен процесс деоксигенирования стеариновой кислоты в среде сверхкритического н-гексана в присутствии никелевого катализатора, нанесенного на сверхсшитый полистирол. Процесс проводили при температуре 250 °С при парциальном давлении азота равным 3.0 МПа, общее давление в реакторе после нагревания составляло 6,8 МПа.

Анализ состава жидкой фазы показал, что катализатор Ni-СПС позволяет получать C₁₆-C₁₇ углеводороды с селективностью более 90%. При проведении процесса гидродеоксигенирования в среде сверхкритического н-гексана, наблюдалось отсутствие ненасыщенных углеводородов. Следовательно, сверхкритический н-гексан может быть перспективной средой для безводородного деоксигенирования жирных кислот и их производных.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований (проект 19-08-00318).*

Квантовохимическое сравнение индуктивного эффекта серосодержащих групп радикалов алкилсульфинатов и радикалов эфиров сульфоксиловой кислоты

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

¹ ФГБОУ ВО Тверской государственный университет, Тверь,

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

На скорость химических реакций оказывает влияние не только строение молекул реагирующих веществ, но и внутримолекулярные взаимодействия, такие как индуктивный и стерический эффекты. Информацию о данных эффектах можно получить при исследовании электронной плотности соединений. Реакционная способность свободных радикалов позволяет найти электронные характеристики только с помощью методологии квантовой химии. Целью работы стало сравнение индуктивного и стерического влияния серо- и кислородсодержащего фрагмента на углеводородную цепь в радикалах нонилсульфината ($n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S(O)'}^{\bullet}$) и нонилового эфира сульфоксиловой кислоты ($n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O'}^{\bullet}$) на основании интегральных групповых характеристик электронного строения (зарядов $q(R)$ и объемов $V(R)$). Параметры групп $q(R)$ и $V(R)$ получены в результате квантово-химического расчёта, осуществленного по методикам, представленным в [1]. Полученные $q(R)$ и $V(R)$ отнесены в таблицы 1 и 2.

Таблица 1.: Заряд групп $q(R)$ в $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S(O)'}^{\bullet}$ и $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O'}^{\bullet}$ в а.е.

CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	-O-S(O)'	-O-	-S'-	=O
-0,013	0,017	0,002	0,004	0,004	0,014	0,009	0,072	0,483	-0,590	-1,099	1,673	-1,163
CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	-O-S-O'	-O-	-S-	-O'
-0,014	0,016	0,001	0,003	0,003	0,013	0,007	0,063	0,511	-0,605	-1,124	1,692	-1,173

'-классическое представление места отрыва протона

Таблица 2.: Объем групп $V(R)$ в $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S(O)'}^{\bullet}$ и $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O'}^{\bullet}$ в Å³

CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	-O-S(O)'	-O-	-S'-	=O
33,11	23,65	23,49	23,46	23,47	23,39	23,42	22,93	22,14	57,67	15,29	22,04	20,35
CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	-O-S-O'	-O-	-S-	-O'
33,06	23,63	23,50	23,47	23,47	23,38	23,41	22,99	21,48	57,53	15,46	21,84	20,23

'-классическое представление места отрыва протона

Дальность влияния серосодержащей группы в $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S(O)'}^{\bullet}$ и $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O'}^{\bullet}$ составляет четыре ближайших группы CH₂, что отмечается в уменьшении их $V(R)$ и увеличении их $q(R)$ (табл. 1,2) по сравнению со стандартными параметрами ($q(\text{CH}_2)_{\text{ст}} = 0,001$ а.е. и $V(\text{CH}_2)_{\text{ст}} = 23,49$ Å³). Данное явление связано с оттоком электронной плотности из атомных бассейнов «возмущенных» CH₂. В рассмотренных радикалах на четвертой CH₂ от (OSO)' фрагментов отмечен только стерический эффект (OSO)', который проявляется в большей величине $q(\text{CH}_2)$ и меньшей $V(\text{CH}_2)$ по сравнению с аналогичными параметрами третьей CH₂ (табл. 1,2).

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9.

[1] Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖСХ. 2015. Т. 56. № 1. С. 29-33.

**Кинетика модификации суспензионного поливинилхлорида
азотсодержащими основаниями в гетерогенных условиях**

Рустамова Н.М., Сармирзаева Х., Гафурова Д.А.

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент
mmuxamediev@mail.ru

Ионообменные материалы получают следующими основными способами: полимеризацией, сополимеризацией, поликонденсацией и химическими превращениями готовых полимеров. Среди этих методов последний представляет особый интерес, так как этим методом можно получить ионит одностадийной химической реакцией.

В связи с этим для получения ионообменных материалов представляет интерес модификация суспензионного поливинилхлорида введением в макромолекулу полимера аминогрупп. В данной работе в качестве модифицируемого полимера был использован многотоннажно выпускаемый в промышленности суспензионный поливинилхлорид ПВХ марки S70, содержащий в своём составе функционально активный хлор. С целью получения гранулированного сорбента была проведена химическая модификация ПВХ с помощью водных растворов аммиака и диэтанолamina.

Исследования показали, что с повышением концентрации азотсодержащего компонента значение СОЕ полученных анионитов увеличивается. Наиболее подходящей концентрацией аммиака для проведения реакции модификации ПВХ является 25% водный раствор, а для диэтанолamina лучше проводить реакцию в массе. Реакция модификации ПВХ азотсодержащими основаниями является гетерогенной и как известно в таких процессах скорость реакции зависит только от концентрации вещества находящегося в жидкой фазах. Используя логарифмическую зависимость степени превращения от концентрации аммиака, был рассчитан порядок скорости данной реакции от концентрации аммиака, который равен 0,6. В таблице приведены результаты влияния температуры на СОЕ анионита полученного взаимодействием суспензионного ПВХ с аммиаком.

Таблица

Влияние температуры на модификацию ПВХ аммиаком
($C_{NH_3}=25\%$; $\tau=6$ часов, модуль ванны 2:30)

T, °C	140	155	160	165	170
СОЕ, мг*экв/г	1,70	3,11	4,70	4,38	4,28

Как видно из таблицы с увеличением температуры реакции до 160°C увеличиваются статическая обменная ёмкость синтезированных ионитов, а значит увеличивается и процент превращения хлоридных групп в ПВХ на аминные. Уменьшение степени превращения полимера при температуре выше, чем 160°C, по-видимому, объясняется процессом деструкции ПВХ. С увеличением продолжительности реакции модификация ПВХ аммиаком СОЕ полученных анионитов возрастает и после достижения 6 часов дальнейшее увеличение продолжительности процесса практически не влияет на значение СОЕ анионита.

Некоторые закономерности сорбции гликозида природными сорбентами

Мироненко Н.В., Смусева С.О., Коцарева Т.В., Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет, 394006, Россия, г. Воронеж,
Университетская пл.1, natashamir@yandex.ru

Актуальными задачи на сегодняшний день остается установление закономерностей сорбции биологически активных веществ на энтеросорбентах природного происхождения. Одними из таких соединений являются тритерпеновые сапонины *Quillaja Saponaria*. Объектами исследования являлся тритерпеновый сапонин с двумя разветвленными углеводными цепочками, хитозан производства ООО «Фармакон Продакшн» и ряд активных углей марок ОУ-А, БАУ-А, Norit.

Экспериментально полученные изотермы сорбции сапонины хитозаном и активированным углем при низких концентрациях равновесного раствора линейны. Установлено [1], что в основе механизма взаимодействия сапонины с хитозаном лежит ионно-координационное взаимодействие с аммониевой группой полисахарида, с углеродным материалом - дальнедействующие гидрофобные силы, которые обуславливают ассоциацию молекул сапонинов и притяжение их к гидрофобной поверхности сорбента. Второй участок изотерм ($C = 0,28-0,82$ ммоль/дм³) различен: на хитозане наблюдается перегиб, выходящий на плато, на углеродном материале в области концентраций $C = 0,26-0,35$ ммоль/дм³ - локальный минимум, затем рост сорбционного параметра на обеих изотермах. Отклонение формы изотермы от линейной на данном участке характеризует конкурентный процесс мицеллообразования и сорбционного поглощения на поверхности сорбента, характеризуемый величинами энергий адсорбции и ассоциации. В зависимости от получаемых значений указанных параметров на кривой наблюдается выход на плато или локальный минимум, обусловленный превалированием мицеллообразующих сил над энергией сорбционного поглощения [2].

Аналогичный ход кривых наблюдается в области реструктуризации мицелл сапонины при больших концентрациях его в растворе. Формирование полимолекулярного адсорбционного слоя для данной области равновесных концентраций, возможно за счет образования большого числа трехмерных сферических ассоциатов. В области концентрации раствора сапонины $C = 5,35-15,13$ ммоль/дм³ (третья область) изотермы резко возрастают, не выходя на плато, что обусловлено образованием слоисто-пластинчатых агрегатов в адсорбционном слое. Данная структурная перегруппировка открывает практически неограниченные возможности для роста фактора ассоциации таких мицелл и, следовательно, для увеличения сорбции.

- [1] Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Нечаева Л.С. // Журнал общей химии. 2016. Т. 86, вып. 11. С. 1885 - 1892.
- [2] Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев: Наукова думка, 1978. 174 с.

Иммобилизация тритерпенового сапони́на на поверхности активированных углей

Мироненко Н.В., Коцарева Т.В., Смусева С.О., Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет, 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская пл.1, natashamir@yandex.ru

В настоящее время одним из ведущих направлений в технологии лекарств является закрепление основного действующего компонента на матрице-носителе, в качестве которых могут использоваться сорбенты природного происхождения. Биологически активными соединениями могут быть гликозиды терпенового ряда, выделенные из мыльного дерева. С давних пор известна широта их терапевтического действия и вместе с тем токсический эффект, снизить который возможно с помощью иммобилизации на поверхности сорбентов. Активные угли широко применяются в качестве сорбентов природного происхождения [1]. В связи с этим основной задачей авторов является выявление особенностей сорбционного поглощения тритерпеновых сапонинов активными углями различных марок в кинетических и равновесных условиях.

Объектами исследования являлся тритерпеновый сапонин с двумя разветвленными углеводными цепочками и ряд активных углей марок ОУ-А, БАУ-А, Norit. Установлено, что ход кинетических кривых был идентичен для всех марок углей и определялся преимущественно ассоциативными изменениями в растворе гликозида. Сорбционные кривые имеют своеобразный ступенчатый характер. В начальный промежуток времени заполняются наиболее доступные и энергетически выгодные участки поверхности. Дальнейшее увеличение времени контакта приводит к плотному заполнению микро- и макропор угля с образованием насыщенного адсорбционного слоя.

Для рассматриваемых сорбентов можно говорить, что равновесие наступает от 2,3 до 3,5 часов. Одним из факторов, непосредственно влияющих на скорость установления равновесия и величину сорбционного параметра, является изменение механизма удерживания сапони́на в фазе сорбента в диапазоне концентраций, соответствующих ассоциативным процессам в растворе.

В основе механизма взаимодействия молекул сапони́на с углеродным сорбентом лежат дальнедействующие гидрофобные силы, возникающие, в том числе, и между молекулами мицеллообразующих веществ. Эти силы, обуславливают ассоциацию молекул сапони́нов и одновременное их притяжение к гидрофобной поверхности [2]. Результаты расчетов длины агликона и площади сорбента, экранируемой одной молекулой сорбата, подтверждают предположение о пространственной ориентации сапони́на на поверхности углеродного материала, а также о возникающих гидрофобных взаимодействиях [3]. Увеличение адсорбции при $C > KKM_1$ может быть также следствием образования большого числа трехмерных ассоциатов в адсорбционном слое, которое отражает образование объемных ассоциатов молекул ПАВ в растворе.

- [1] Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Михина И.А., Селеменев В.Ф. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. вып.3. С.513-520.
- [2] Alberti G. // Coordination Chemistry Reviews. 2012. Vol. 256. P. 28-45.
- [3] Н. В. Мироненко, С. О. Смусева, Т. А. Брежнева, В. Ф. Селеменев, Журнал физической химии, 2016, Т. 90, № 12, С. 1870.

Формирование каталитически активных металлокерамических мембран с использованием процессов горения для дегидрирования углеводородов

¹Уваров В. И., ¹Алымов М.И., ²Шустов В.С.

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.Мержанова Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская область, E-mail: uvar@ism.ac.ru

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН 119334 г. Москва, Ленинский пр. 49, E-mail: agg@imet.ac.ru

Известно, что бутадиен является основным мономером, применяемым в современном промышленном производстве синтетических каучуков. На бутадиене базируется производство подавляющего большинства синтетических каучуков общего назначения: стереорегулярные 1,4-цисбутадиеновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-метилстирольные, ряд синтетических каучуков специального назначения бутадиен-нитрильные, бутадиен-метилвинилпиридиновые и др. Кроме того бутадиен применяется в промышленном масштабе для производства синтетических смол, адиподинитрила и себадиновой кислоты. [1-4]. На основании анализа научно-технической литературы было предложено использование гибридной мембранно-каталитической технологии дегидрирования н-бутанола в ценный мономер -1,3-бутадиен путём объединения в одном устройстве реакционной стадии, протекающей в каналах каталитического конвертера, со стадией сепарации водорода на интегрированной в полость конвертера палладий содержащей мембране. Это позволит уменьшить общую энергетику процесса, и габариты установки.

В работе для изготовления каталитически активных мембран с заданными параметрами использовался порошок α - Al_2O_3 крупной фракции 100 мкм. Для синтеза мембраны в исходный порошок Al_2O_3 вводились порошкообразные добавки эвтектического состава окиси магния и карбида кремния. Карбид кремния был синтезирован в режиме горения (метод СВС) с восстановительной стадией по реакции $\text{SiO}^2 + \text{Mg} + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{MgO}$. Также в исходный порошок Al_2O_3 вводили добавками кремне органических связей. Порошки смешивали в шаровой мельнице с шарами из Al_2O_3 в течение 1 часа. Далее проводилось одностороннее прессование смеси порошков при давлении 30-90 МПа. При температурах спекания в области от 1100 до 1450 °С образовывалась жидкая фаза из смеси порошков эвтектического состава окиси магния и карбида кремния в виде клиноэнстатита, которая смачивает частицы Al_2O_3 , образуя пористый прочный каркас мембраны. Клиноэнстатит при температуре 1260°C превращался в протоэнстатит Mg_2SiO_4 . Также добавки кремне органических связей при обжиге образуют активный SiO_2 и связывают частицы оксида алюминия, частично взаимодействуя с ним и образуя муллиты (индиалит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и шпинель MgAl_2O_4). Что подтверждается фазовым анализом излома образцов, проведенный на дифрактометре ДРОН-Зм. Размер пор соответствовал 4,6-5,1 мкм. Открытая пористость образцов, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляла 41%. Как известно процесса дегидратации бутилового спирта в бутилен может быть активным, если использовать образцы из γ - Al_2O_3 . Был синтезирован пористый конвертер на основе γ - Al_2O_3 . Синтез осуществлялся на основе порошка γ - Al_2O_3 с введенными порошкообразными добавками эвтектического состава окиси магния и карбида кремния. Образцы прессовали при давлении 30-90 МПа и спеканием при

температуре 1000 °С. Как известно процесса дегидратации бутилового спирта в бутилен может быть активным, если использовать образцы из γ -Al₂O₃

На рисунке 1 представлен фазовый анализ образца, проведенный на дифрактометре ДРОН-3м. Видно, что основная аморфная фаз образца составляет γ -Al₂O₃.

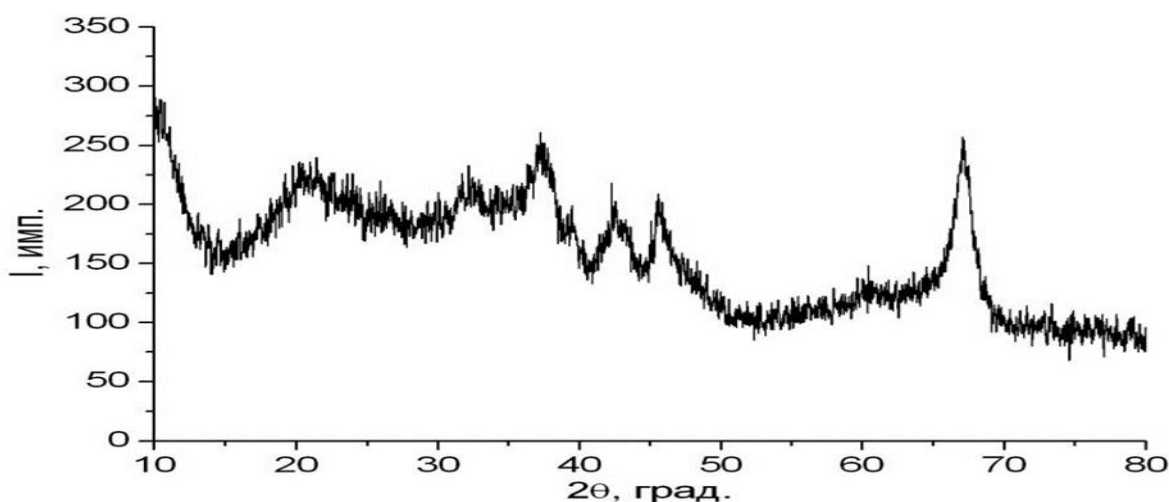


Рис. 1

Величина открытых пор синтезированного материала определялась согласно ГОСТ 26849-86 и составляла 0,5-0,8 мкм.

На реакторе, содержащим синтезированные мембраны проведены процессы дегидратации и дегидрированию одного из продуктов ферментации биомассы – бутилового спирта с получением водорода и бутадиена.

Установлено, что в ходе реакции дегидратации н-бутанола на конверторе из γ -Al₂O₃ при 300 °С образуется бутиленовая фракция с селективностью 99,88-100%. Следует отметить, что исчерпывающая дегидратации н-бутанола на промышленном γ -Al₂O₃ достигается только при 350 °С. Для процесса дегидрирования бутилена на мембрану из α -Al₂O₃ был нанесён плёночный катализатора на основе γ -Al₂O₃ + К, Се, Сг (5%) + Fe (5%). Дегидрирование бутилена в бутадиен с селективным отводом водорода из зоны реакции, позволило увеличить производительность по 1,3-бутадиену с 16,5 до 22,6 л/(ч·Г_{акт.комп.}), со степенью извлечения ультрачистого водорода ~ 16%. Отмечено, что за 20 ч проведения опыта снижение каталитической активности системы не наблюдалось, в отличии от промышленных решений, в которых стадия регенерации осуществляется каждые 8-15 мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № № 17-03-00337 а.

- [1] Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд. - М.: Химия, 1988. - 592 с.
- [2] Аверко-Антонович Л. А. Химия и технология синтетического каучука. –М.: Химия, Колос, 2008. -357 с.
- [3] Журавлева К. А., Назаров А. А. Получение стирола дегидрированием этилбензола. Вестник Казанского Технологического Университета. -2012, т. 15 № 12. –с. 149-152.
- [4] А. С. Федотов, Д. О. Антонов, В. И. Уваров, М. В. Цодиков, С. Н. Хаджиев. Паровой риформинг ДМЭ с использованием мембранно-каталитического реактора. НЕФТЕХИМИЯ, 2018, том 58, № 1, с. 66–71.

Изучение кинетики термоинактивации оксидазы D-аспарагиновой кислоты из дрожжей *Ogataea polymorpha* DL1

¹Ушаков Ю.Ф.,^{1,2}Атрошенко Д.Л.,^{1,2,3}Тишков В.И.

¹Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия;

²ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия;

³ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия;

Оксидаза D-аспарагиновой кислоты (DASPO, EC 1.4.3.1) – это фермент, который окисляет D-аспарагиновую кислоту в оксалоацетат с образованием пероксида водорода и иона аммония. Фермент содержит молекулу флавинадениндинуклеотида в качестве кофактора. Кроме D-аспарагиновой кислоты DASPO также проявляет высокую активность к D-глутаминовой кислоте. С остальными D-аминокислотами DASPO практически не взаимодействует. В нашей лаборатории была выделена DASPO из метилотрофных дрожжей *Ogataea polymorpha* DL-1 (OraDASPO). Изучение ее каталитических и кинетических свойств необходимо для понимания взаимосвязи структуры и функции OraDASPO.

В данной работе была исследована температурная стабильность OraDASPO с использованием кинетики термоинактивации. Инактивацию фермента проводили при повышенных температурах в 20 mM NaPB pH 7,0 с добавлением 10 об% глицерина. Из полученных данных были определены константы скорости инактивации и был предложен механизм термоинактивации OraDASPO.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 18-34-00594 мол_а)

Квантово-механическое исследование конформеров дивинила

¹Чернова Е.М., ¹Ситников В.Н., ¹Орлов Ю.Д., ^{1,2}Туровцев В.В.

¹ ФГ БОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь,
Chernova.EM@tversu.ru

² ФГ БОУ ВО «Тверской ГМУ Минздрава России», Тверь

Детальное исследование электронного строения конформеров может быть полезным для понимания причин различия их энергетических свойств.

В настоящей работе нами произведены расчеты характеристик электронного строения цис- и транс- дивинилов в рамках квантовой теории атомов в молекуле (QTAIM) [1].

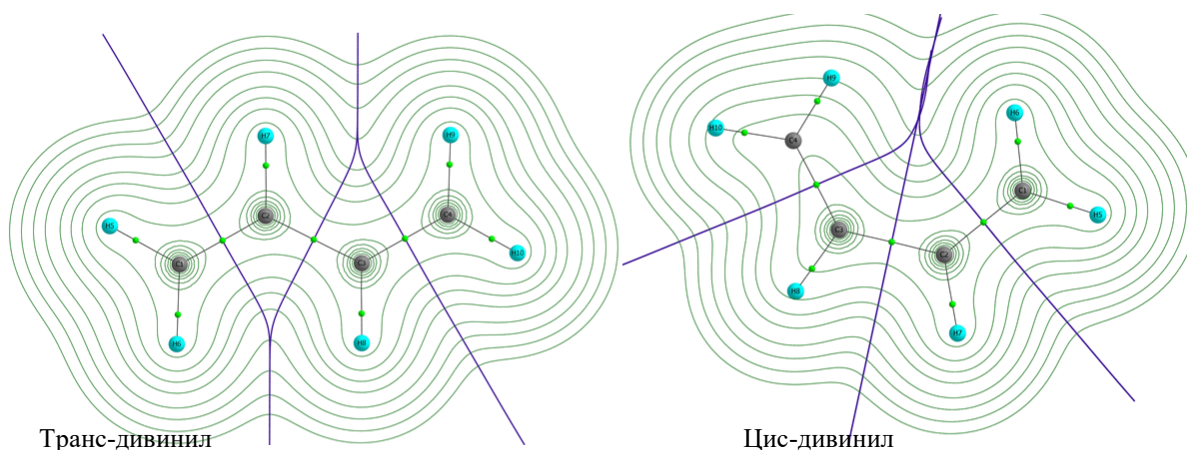


Рисунок 2. Электронная плотность конформеров дивинила.

Равновесное строение было найдено с использованием пакета прикладных программ Gaussian'03 методом B3LYP в базисе 6-311++g(3df,3pd) 6d 10f [2]. Дополнительный инструмент (AIMALL [3]) позволил разбить электронную плотность молекулы на атомы, группы атомов и фрагменты. Дополнительно так же были исследованы параметры связевых путей.

Анализ электронного строения в конформерах дивинила проводилась по интегральным параметрам атомных групп и связевым характеристикам в исследуемой молекуле и сравнении с параметрами «стандартных» виниловых фрагментов, заимствованных из исследования н-алкенов [3].

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9.

- [1] Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. Мир, Москва, 2001. 532 с.
- [2] Gaussian 03. Revision E.1./M.J.Frisch et.al/, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
- [3] AIMALL (version 17.01.25), Todd A.Keith 2017 (<http://aim.tkgristmill.com>)
- [4] Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 17. № 24. С. 13-15.

Технология получения формованных катализаторов окислительного дегидрирования метанола в формальдегид на основе молибдата железа

¹*Шатохин В.С.,¹Русакова А.О.,¹Гаврилов Ю.В.,¹Синицин С.А.,
²Половинкин М. А.*

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», г. Москва, pochta@muctr.ru

²АО «Техметалл-2002», г. Кировград

В последние годы для получения формальдегида путем окислительного дегидрирования метанола взамен серебряного все чаще применяют оксидный железо-молибденовый катализатор (ЖМК). Он представляет собой смесь молибдата железа (III) и оксида молибдена (VI) с атомным отношением молибдена к железу равным 2 – 2,5. Процесс синтеза формальдегида с использованием оксидного катализатора является высокоэффективным, но промышленный способ его получения (соосаждение из водного раствора солей железа (III) и парамолибдата аммония (ПМА)) характеризуется существенным недостатком – использованием большого количества воды и, как следствие, необходимостью в утилизации образующихся кислых стоков.

В качестве альтернативных авторами работы применены методы, не требующие при их реализации расходов воды в значительных количествах: сжигание концентрированного водного раствора, содержащего ПМА, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и лимонную кислоту; спекание смеси ПМА и Fe_2O_3 в присутствии лимонной кислоты; спекание смеси ПМА и $\text{FeO}(\text{OH})$ в присутствии лимонной кислоты. Вышеуказанные процессы проводились при температуре 550 °С, при этом выход продукта заданного состава ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + 2\text{MoO}_3$) близок к 100 %. Состав продуктов подтвержден РФА.

С целью увеличения производительности процесса, повышения удельной поверхности ЖМК, а также улучшения показателей пористой структуры, для формования вместо обычно используемого метода таблетирования использовался метод экструзии. Формованию подвергались водные катализаторные пасты с добавлением связующего с получением материала специальной формы с рифленой поверхностью – типоразмер «звезда». Этот катализатор является мезопористым с ярко выраженным обратимым гистерезисом сорбции.

На прочностные характеристики, получаемого ЖМК оказывают влияние многие факторы: процентное содержание связующего, наличие технологических добавок,

температура прокаливания. С ростом процентного содержания связующего возрастает и прочность ЖМК. Следует, однако заметить, что увеличение доли связующего более 10 %_{масс} нецелесообразно, так как существенно снижается доля активной фазы. Поэтому было принято решение использовать специальные технологические добавки в виде пептизатора Fe(NO₃)₃ для улучшения формуемости катализаторных паст и увеличения прочности получаемого материала. Наилучшие показатели достигаются при остаточном содержании Fe₂O₃ в прокаленном формованном продукте в интервале 0,5 – 0,9 %_{масс}. Упрочняющее влияние оказывает и увеличение температуры прокаливания, причем при температурах 600 °С и 700 °С получаются схожие по прочностным характеристикам материалы независимо от процентного содержания связующего или пептизатора. Кроме того, добавкой в катализаторную пасту окисленных многослойных углеродных нанотрубок в количестве 0,1 %_{масс} можно увеличить прочность формованного ЖМК на 15 – 20 %.

На выход формальдегида, так же как и на прочностные характеристики получаемых ЖМК, оказывают влияние многие факторы. Причем, зачастую условия получения катализаторов, увеличивающие его прочность, негативно сказываются на выходе целевого продукта. Так увеличение температуры прокаливания выше 600 °С значительно (в 5 – 10 раз) снижает выход CH₂O; отрицательно сказывается и добавление нитрата железа, так как остающийся в материале после прокаливания Fe₂O₃ снижает селективность процесса, повышая выход СО. Подобная проблема характерна и для катализатора полученного методом спекания Fe₂O₃ с ПМА. На выход формальдегида оказывает влияние и вид применяемого связующего: лучшие результаты достигаются при применении каолиновой глины.

Среди всех материалов наилучшие результаты были достигнуты при применении экструзионного ЖМК, полученного методом сжигания раствора, с использованием в качестве связующего каолиновой глины (10 %_{масс}) без добавления нитрата железа и прокаленного после формования при 400 °С. Максимально достигнутый выход формальдегида составил 98,3 %, что, соответствует требованиям, предъявляемым к промышленным катализаторам.

**Экспрессия, очистка и характеристика оксидазы
D-аминокислот из дрожжей *Hansenula Polymorpha***

¹Шеломов М.Д., ²Атрошенко Д.Л.

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

Оксидаза D-аминокислот (DAAO, КФ 1.4.3.3) катализирует реакцию образования α -кетокислот с выделением пероксида водорода и иона аммония, используя в качестве субстратов соответствующие D-аминокислоты и молекулярный кислород. Ген данного фермента был обнаружен в большом количестве различных организмов, от дрожжей до человека. В микроорганизмах он служит для включения D-аминокислот в метаболизм клетки и возможности использовать их в качестве единственного источника азота. Также данный фермент находит широкое практическое применение в различных областях биотехнологии. Это и синтез α -кетокислот, получение неприродных L-аминокислот, отдельно стоит отметить процесс получения 7-аминоцефалоспоровой кислоты, из которой затем получают цефалоспориновые антибиотики различных поколений. Таким образом, существует потребность в поиске оксидаз D-аминокислот с параметрами, подходящими для их использования в промышленности. Также интересно изучение их роли в метаболизме микроорганизмов. В метилотрофных дрожжах *Hansenula Polymorpha* были обнаружены четыре гена, предположительно кодирующие DAAO [1].

Целью нашей работы стало получение рекомбинантной оксидазы D-аминокислот из дрожжей *Hansenula Polymorpha* и изучение ее свойств.

Была проведена экспрессия в клетках *E.coli*, выделение и очистка хроматографическими методами. Определена pH- и температурная стабильности и активности, также были определены каталитические параметры фермента с набором D-аминокислот.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант №17-04-01487).

- [1] NV Ravin, MA Eldarov, VV Kadnikov, AV Beletsky, J. Schneider, ES Mardanova, EM Smekalova, MI Zvereva, OA Dontsova, AV Mardanov, and KG Skryabin. Genome sequence and analysis of methylotrophic yeast *hansenula polymorpha* dl1. *BMC Genomics*, 14:837, 2013. [[DOI](#)]

Тепловизионное исследование сорбционных процессов на поверхности твердотельных структур разной физической природы с частицами золота, осажденными путем пропитки по влагоемкости

¹Шепелин А.В., ^{1,2}Вайнер Б.Г., ³Николаев С.А., ³Эзжеленко Д.И.

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск,

a.shepelin@q.nsu.ru

²Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН, Новосибирск,

³Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Настоящая работа актуальна для физики и химии твердого тела, так как ее результаты развивают новые подходы к решению задач, затрагивающих свойства гетерогенных систем (твердое тело – газ) [1].

Цель исследований состояла в получении динамических характеристик температуры твердотельных гранулированных структур разной физической природы, содержащих в своем составе частицы золота, при протекании сорбционных процессов на их поверхности. Для получения температурных зависимостей был использован высокочувствительный матричный тепловизор ТКВр-ИФП/СВИТ высокого временного (100 кадров в секунду) и температурного (0,03 °C) разрешения.

Библиотеки, включающие одновременно четыре образца, помещались в специальную герметичную камеру, обеспечивающую возможность напуска газообразного адсорбтива разного состава (атмосферный и сухой воздух, влажный воздух, CO, O₂ и др.) и создания безмасляного вакуума на уровне 10⁻² – 10⁻³ атм.

Полученные в эксперименте ряды данных, отражающие изменение температуры образцов от времени, количественно анализировались и подвергались последующей компьютерной и математической обработке. В частности, производилось вычисление их интегральных и дифференциальных характеристик с построением "адиабат адсорбции" (по аналогии с изотермами адсорбции).

На рис. 1 приведен ряд таких "адиабат" для структур, с частицами золота, осажденными путем пропитки по влагоемкости, и для их носителей разной физико-химической природы. Предполагается, что подобные графики могут дать новую информацию о свойствах поверхности твердотельных материалов.

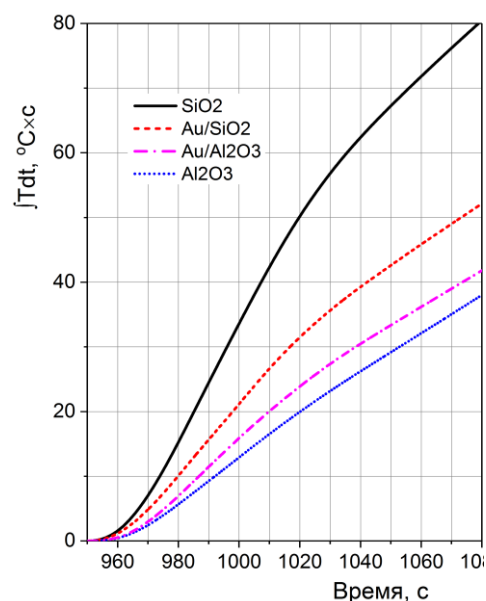


Рис. 1. "Адиабаты адсорбции" для образцов с разными носителями.

Благодарность (Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 18-08-00956)

- [1] Ершов Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. – Москва: Высшая школа. 2003, 560 с.

Тепловизионное исследование адсорбции и десорбции молекул воды в оксидных системах, покрытых углеродной "шубой"

^{1,2}Вайнер Б.Г., ³Володин А.М., ¹Шепелин А.В.

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск,

²Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН, Новосибирск, boris-stmt@yandex.ru,

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Изучение взаимодействия молекул воды с твердотельными системами актуально для множества задач, так как свойства гидрофильности и гидрофобности материалов в некоторых ситуациях могут иметь важное практическое применение (удаление разливов нефти, фармакология, косметика и др.) [1].

Цель настоящей работы – выявление температурных характеристик поверхности гранулированных оксидных систем, покрытых углеродной "шубой", при взаимодействии с молекулами водяного пара. Температура здесь отражает характер протекания сорбционных процессов.

В качестве основного средства измерений был применен тепловизор нового поколения с высоким временным и температурным разрешением (100 кадров в секунду и 0,03 °C, соответственно).

При комнатной температуре были исследованы две группы образцов, покрытых углеродной "шубой": 1 – на носителе χ - Al_2O_3 с прекурсором из поливинилового спирта, 2 – на носителе γ - Al_2O_3 с прекурсором из сахарозы. Библиотека из четырех образцов (2 разных носителя и такие же носители в "шубе"), помещалась в реакционную камеру, где циклически подвергалась вакуумированию с целью удаления молекул H_2O с поверхности и напуску сухого или влажного воздуха.

На рис. 1 приведены температурные кривые, отражающие индивидуальные сорбционные свойства поверхности вышеупомянутых структур, демонстрирующие высокую информативность тепловизионного метода исследования скрытых физико-химических процессов.

Благодарность (Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 18-08-00956).

- [1] Чугунов, А. О. Физическая водобоязнь / А. О. Чугунов, А. А. Полянский, Р. Г. Ефремов // Природа. – 2013. – Вып. 1169, № 1. – С. 24-34.

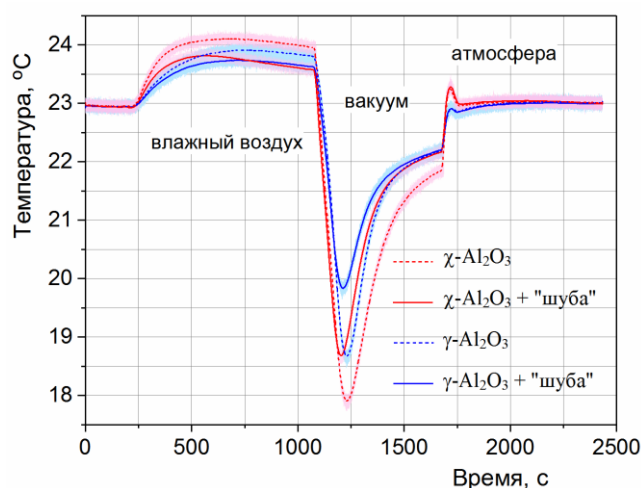


Рис. 1. Зависимость температуры образцов с углеродной шубой и их носителей от времени в разных экспериментальных условиях.

Влияние условий получения иерархического цеолита MWW на его каталитические свойства в реакции алкилирования бензола пропиленом

*¹Шкуропатов А.В., ¹Пономарева О.А., ²Князева Е.Е., ¹Добрякова И.В.,
^{1,2}Иванова И.И*

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

²ИНХС РАН, Москва ALEXANDERSHKUROPATOV@GMAIL.COM

В современных технологиях алкилирования бензола пропиленом используются гетерогенные катализаторы на основе цеолитов структурных типов BEA, FAU и MWW. Цеолит MWW обладает наиболее низкой олигомеризующей способностью, что позволяет использовать менее разбавленные реакционные смеси и значительно снизить энергозатраты на выделение бензола из продуктов реакции. Наличие микропор в структуре MWW создает диффузионные затруднения для транспорта крупных молекул реагентов и продуктов реакции. Создание мезопор в структуре цеолита является эффективным способом снятия диффузионных ограничений и увеличению доступности активных центров. Целью данной работы стала разработка способов получения микро-мезопористых цеолитов со структурой MWW методом рекристаллизации [1], исследование влияния степени рекристаллизации на их физико-химические и каталитические свойства.

В работе исследовали MWW с Si/Al 15, который синтезировали методом гидротермальной кристаллизации с использованием гексаметиленмина в качестве темплата, а также микро-мезопористые материалы с разной степенью рекристаллизации, достигнутой варьированием концентрации щелочи в реакционной смеси, в присутствии катионного ПАВ.

Физико-химические свойства образцов изучали методами низкотемпературной адсорбции азота, РФС, СЭМ, ТПД NH₃, РФА. Каталитические свойства образцов исследовали в проточной установке при 30 атм, 170°C, мольном отношении бензола к пропилену 4:1, скорости подачи сырья 300 г/гч.

Было установлено, что увеличение концентрации щелочи приводит к росту содержания мезопор. По данным РФА увеличение степени рекристаллизации способствует аморфизации цеолита. Разрушение кристаллической структуры и сопутствующая аморфизация приводят к уменьшению объема микропор, однако объем мезопор при этом существенно возрастает. По данным ТПД NH₃ увеличение степени рекристаллизации приводит к снижению количества кислотных центров в образцах, при этом концентрация сильных кислотных центров уменьшается сильнее, чем слабых, что приводит к уменьшению конверсии пропилена и глубины алкилирования бензола, поэтому на сильно рекристаллизованных цеолитах селективность по кумолу выше, а по ди- и три-изопропилбензолам ниже, чем на исходном цеолите.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0167).

[1] Ivanova I.I. // Chem.Soc. Rev. 2013. V.42. P.3671.

XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике:

сб. трудов

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