

**ФИЗИКО-ХИМИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**



СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

11-15 апреля 2016 года

Звенигород

ISBN 978-5-85493-196-0

УДК 53.09
ББК 544

Конференции “Физико-химия наноструктурированных катализаторов”, 11-15 апреля 2016 г., Московская область, г. Звенигород, Россия: Сборник тезисов докладов, под ред.: к.ф.-м.н. Кирсанкин А.А., Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия, 110 стр.

Сборник содержит тезисы докладов Конференции “Физико-химия наноструктурированных катализаторов”, организованной при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-20061).

ISBN 978-5-85493-196-0



9 785854 931960

© Авторы, 2016.

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Некоммерческое партнерство по научной, образовательной и
инновационной деятельности «Центр диагностики наноструктур и
наноматериалов»

Программный комитет:

проф. Шуб Б.Р.	председатель
акад. Алдошин С.М.	
чл.-корр. Анаников В.П.	
акад. Берлин А.А.	
чл.-корр. Бухтияров В.И.	
чл.-корр. Гехман А.Е.	
проф. Гордон Е.Б.	
проф. Корчак В.Н.	
проф. Мельников М.Я.	
проф. Немухин А.В.	
чл.-корр. Озерин А.Н.	
акад. Пармон В.Н.	
проф. Плахутин Б.Н.	
проф. Товбин Ю.К.	
проф. Трахтенберг Л.И.	
акад. Цветков Ю.Д.	
проф. Цодиков М.В.	

Организационный комитет:

к.ф.-м.н. Кирсанкин А.А.	председатель
акад. Берлин А.А.	
чл.-корр. Гехман А.Е.	
проф. Гордон Е.Б.	
проф. Корчак В.Н.	
проф. Мельников М.Я.	
проф. Плахутин Б.Н.	
проф. Немухин А.В.	
акад. Цветков Ю.Д.	
проф. Цодиков М.В.	

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

**Каталитические системы с управляемыми
свойствами 4**

**Компьютерное моделирование элементарных
процессов каталитических реакций 18**

**Механизмы гомогенных и гетерогенных
каталитических реакций 38**

**Процессы и механизмы дезактивации
катализаторов 66**

**Создание и физико-химические методы
исследования наноструктурированных
катализаторов 76**

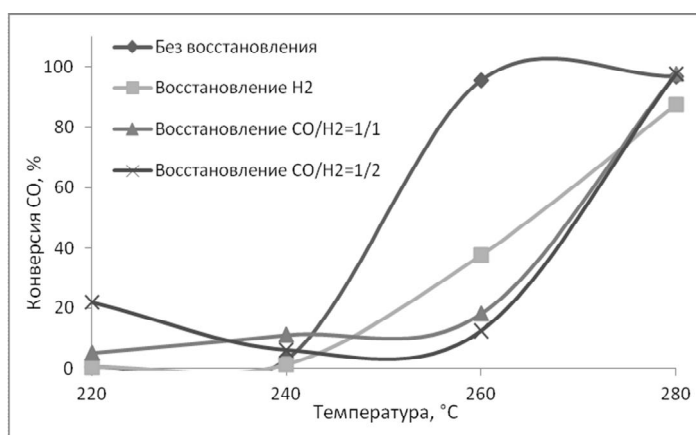
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ

Получение спиртов C₂-C₄ из синтез-газа в присутствии металлосодержащих каталитических систем

Чудакова М.В., Куликова М.В., Земцов Л.М., Иванцов М.И.

ИНХС РАН, Москва

В данной работе описаны Fe-содержащие катализаторы получения спиртов из синтез-газа, представляющие собой металл-углеродные наноконпозиты, в которых наночастицы железа пространственно упорядочены в полисопряженной углеродной матрице на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила (ПАН). Методом ИК-Фурье спектроскопии изучены катализаторы, приготовленные при разной интенсивности ИК-излучения ($T=50-800^{\circ}\text{C}$). Установлено, что при комнатной температуре образуются комплексы между лигандами металлов, $-\text{C}\equiv\text{N}$ группами ПАН и $-\text{C}=\text{O}$ группами амидного растворителя, при 200°C образуются нафтиридиновые структуры с $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}=\text{N}-$ сопряженными связями к которым координирован металл. Такая координация металла с участками сопряжения препятствует диффузии металла и определяет пространственную упорядоченность металлических наночастиц в углеродной матрице. С увеличением интенсивности ИК-излучения имеет место полное удаление растворителя, разрушение комплексов и развиваются процессы карбонизации. В результате формируется наноструктурированный углеродный материал, в котором наночастицы металлических фаз диспергированы в углеродной матрице ИК-пиролизованного ПАН. Показано, что конверсия CO в присутствии данных композитов достигает 97%, однако, исследование влияния природы восстановительного агента на основные показатели синтеза спиртов показало, что использование водорода и синтез-газа с различным соотношением приводит к формированию активной фазы катализатора при более высокой температуре, чем в отсутствие восстановления.



Установлено, что в процессе ИК-пиролиза полимера и формирования углеродной матрицы на его основе происходит выделение значительного количества газообразных продуктов, которые способствуют восстановлению металла и предварительная активация не требуется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 18.

Диффузия энантиомеров в хирально поляризованной среде

Козлова С.Г., Компаньков Н.Б., Завахина М.С., Майничев Д.А.
ИНХ СО РАН, Новосибирск

Исследование механизмов, определяющих процесс хирального распознавания и возникновения гомохиральности органических соединений является одной из важных проблем химии и возникновения жизни. С этой проблемой связаны также задачи практического разделения хиральных молекул на гомохиральные. В синтезе лекарств, агрохимикатов, душистых веществ и других биологически активных соединений необходимо соблюдать хиральную (оптическую) чистоту продукта, поскольку биологические системы во многих случаях воспринимают пары энантиомеров как различные соединения.

В работе изучались коэффициенты диффузии в хирально чистых, а также хирально поляризованных жидкостях фенилэтанола, карвона и диаминциклогексана методом ЯМР DOSY. Обнаружено, что коэффициенты диффузии зависят от степени хиральной поляризации и от внешнего магнитного поля.

В докладе будут обсуждаться механизмы обнаруженных эффектов.
Работа поддержана грантом РФФИ № 15-03-04905.

Особенности синтеза Фишера-Тропша в трехфазном реакторе в присутствии низкоконцентрированных железосодержащих суспензий

Вульпе А.В.¹, Дементьева О.С.², Чудакова М.В.²

1. МИТХТ, г. Москва

2. ИНХС РАН имени А.В. Топчиева, г. Москва

На сегодняшний день, в связи с ужесточением экологических требований приобретает актуальность получение компонентов моторных топлив по методу Фишера-Тропша. Полученные таким способом углеводородные продукты не содержат сернистых и ароматических соединений.

Применение в качестве катализаторов суспендированных систем обеспечивает равномерный теплоотвод, что приводит к повышению стабильности контактов. В настоящее время важным является выявление особенностей осуществления СФТ в присутствии наноразмерных систем, поскольку такой катализатор в силу малого размера частиц проявляет высокую активность. В связи с этим было проведено изучение серии катализаторов с низким содержанием Fe.

В настоящей работе была изучена серия катализаторов с различным содержанием железа (0,1 – 8% масс). Показано, что при снижении концентрации Fe в системе от 8 г до 1,2 % сохраняется высокая активность катализатора с увеличением его селективности по его целевым продуктам синтеза: конверсия CO составляла 76-78%, при этом выход жидких углеводородов увеличивался от 72 до 106 г/м³. При понижении концентрации активного компонента до 0,1% масс. наблюдали сдвиг активности образца в сторону больших температур.

Изучение ряда образцов с концентрацией железа 2,5% масс. при нагрузке по синтез-газу 10-30 л/г_{Fe}/ч показало, что с увеличением времени контакта синтез-газа с катализатором скорости превращения CO и образования продуктов реакции снижаются. При этом скорость превращения CO с увеличением температуры все более значительно зависит от времени контакта с катализатором, однако после 310°C достигается определенный максимум и дальнейшее повышение температуры не оказывает какого-либо влияния на значение степени превращения исходного сырья от температуры реакции. Также для данных железосодержащих систем был установлен оптимум температуры (260-310°C), для которого показана наибольшая разница между скоростями образования целевых продуктов синтеза и побочной реакции водяного газа при значительных скоростях конверсии CO.

Каталитические свойства наноразмерных Cu-содержащих суспензий для синтеза метанола в условиях трехфазной системы.

Рыжикова А.И.¹, Губанов М.А.², Чудакова М.В.²

1. МИТХТ, г. Москва

2. ИНХС РАН имени А.В. Топчиева, г. Москва

Метанол является одним из важнейших крупнотоннажных продуктов органического синтеза, на основе которого базируется производство моторного топлива и других важных продуктов нефтехимической индустрии. В настоящее время значительное внимание привлекает технология синтеза метанола в сларри-реакторе. Использование трёхфазной системы газ-жидкость-твёрдое тело позволяет применить совершенно новые подходы к приготовлению наноразмерных каталитически активных суспензий для синтеза метанола. В данной работе изучена серия Cu-содержащих катализаторов, с добавками оксидов Zn и Al. Каталитические суспензии были приготовлены методом капельного термолиза в токе инертного газа в дисперсионной среде (парафин П-2).

Активность монометаллических Cu-катализаторов демонстрирует склонность к снижению при увеличении температур выше 2000С: так, конверсия СО понижается от 12 до ~1.5 %. Максимальная селективность в образовании метанола достигается при 220°С и составляет 91%. По-видимому, дезактивация каталитической системы происходит в результате спекания медь-содержащих частиц.

Введение ZnO в состав катализатора позволяет повысить стабильность образца. Так, при повышении температуры до 240°С конверсия СО возрастает до 18%, при этом содержание метанола в продуктах составляет 93% масс. Кроме того, данная система проявляет высокую стабильность: при увеличении температуры до 300°С конверсия СО снижается до 3.4%, однако, метанол продолжает образовываться и его концентрация в продуктах составляет 89-92%. Стоит отметить, что в ходе синтеза при T=300°С начинается образование диметилового эфира.

Включение в состав катализатора оксида алюминия позволяет сдвинуть активность катализатора в сторону высоких температур. Так, при 260°С конверсия СО составляет 24% при концентрации метанола 89%. Образец сохраняет активность до 320°С ($K_{CO}=13,8\%$; $[CH_3OH]=36,4\%$). В составе жидких продуктов идентифицировали ДМЭ во всем диапазоне температур.

Показано, что введение оксидных добавок в состав катализатора позволяет регулировать его термическую стабильность. В присутствии каталитических систем, содержащих Al_2O_3 , приготовленных методом капельного термолиза, интенсифицируются процессы дегидратации, что приводит к образованию ДМЭ.

Каталитически активные композиционные материалы на основе пиролизованных полимерных систем

*Иванцов М.И.^{1,2}, Дементьева О.С.¹, Куликова М.В.¹, Муратов Д.Г.¹,
Земцов Л.М.¹, Бондаренко Г.Н.¹, Чернавский П.А.²*

1. ИНХС РАН имени А.В. Топчиева, г. Москва

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Синтезированы композиционные материалы на основе различных полимерных матриц (полистирол (ПС), сополимер стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ), поливиниловый спирт (ПВС) и целлюлоза) и нитрата железа методом ИК-пиролиза. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показано, что полученные композиты представляют собой пиролизованную полимерную матрицу с диспергированными в ее структуре наноразмерными железосодержащими частицами. Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено, что начальной стадией формирования наночастиц является донорно-акцепторное взаимодействие между прекурсором катализатора и полимерной матрицей, а на стадии пиролиза происходит формирование полисопряженной структуры в цепях макромолекул.

Рентгенофазовым анализом показано, что вне зависимости от типа полимера происходит формирование высокодисперсных наночастиц магнетита, а средний размер ОКР оксидной фазы имеет значение в диапазоне 7-15 нм, что подтверждается данными ПЭМ.

Синтезированные системы проявили высокую активность (K_{CO} достигала 97-98%) в синтезе Фишера-Тропша, а образцы на основе ПС-ДВБ и целлюлозы продемонстрировали высокую производительность по жидким углеводородам (800-1300 г/кгFe/час), которая значительно превышает показатели современных промышленных катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № МК-7017.2015.3).

Нанокластеры полупроводниковых коллоидных квантовых точек: получение и спектрально-люминесцентные свойства

Бричкин С.Б.

ИПХФ РАН, г.Черноголовка

Уникальность полупроводниковых коллоидных квантовых точек (ККТ) состоит в том, что их спектрально-люминесцентные характеристики зависят от размера частиц и могут быть перестроены в широком спектральном диапазоне. Это их свойство очень привлекательно для различных практических применений, включая светодиоды, ячейки солнечных батарей, перестраиваемые лазеры, фазовые модуляторы системы контроля окружающей среды и состояния человека, хемо- и био-сенсоры и др. В большинстве приложений ККТ используются в виде нанесенных на твердые подложки плотно упакованных многослойных систем, в которых ККТ строго упорядочены в слое в заданных положениях и точно выдержаны межслойные расстояния. При этом важную роль играют эффекты коллективного взаимодействия между ККТ, такие как ферстеровский резонансный перенос энергии (FRET) электронного возбуждения и транспорт зарядов, чрезвычайно чувствительные к расстоянию между частицами. Создание таких систем является очень тонкой и сложной задачей.

Альтернативой таких систем могут стать нанокластеры (НК) ККТ, получаемые непосредственно в коллоидных растворах при добавлении специально подобранных осаждающих растворителей. При введении таких растворителей в раствор, содержащий ККТ, их растворимость уменьшается, а усиливающееся взаимодействие между ними приводит к самоорганизации частиц в НК. В зависимости от скорости формирования НК, их структура может быть либо стеклообразной, либо упорядоченной кристаллоподобной. В таких плотно упакованных НК при малых расстояниях между частицами эффекты коллективного взаимодействия оказывают существенное влияние на конечные спектрально-люминесцентные характеристики НК.

В данном докладе представлены последние собственные экспериментальные и литературные данные о предполагаемой структуре и возможности управления размерами получаемых НК, о влиянии эффекта блинкинга в ККТ и безызлучательного переноса энергии между ними, определяющих люминесцентные свойства НК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 14-13-01426.

Конверсия этанола и растительного масла в углеводородные компоненты топлив в присутствии Pt-Sn содержащих катализаторов

*Жарова П.А.¹, Чистяков А.В.^{1,2}, Шаповалов С.С.³, Пасынский А.А.³,
Цодиков М.В.^{1,2}*

¹ ИНХС РАН, Москва

² РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

³ ИОНХ РАН, Москва

В настоящее время примерно половина всей добываемой нефти используется для производства моторных топлив. При этом динамика роста энергопотребления транспортном является самой быстрой в энергетическом секторе. В этой связи активно развиваются подходы по переработке биомассы в различные виды топлив. Несомненными плюсами использования возобновляемого сырья являются уменьшение выбросов CO₂, оксидов серы и азота, а также диверсификация источников энергии, повышение энергетической безопасности районов, лишенных источников ископаемых энергоносителей либо удаленных от их инфраструктуры и стимулирование развития экономики сельского хозяйства.

В работе изучены закономерности превращения этанола и растительного масла в углеводородные компоненты топлив и субстраты нефтехимии в присутствии Pt-Sn/Al₂O₃ катализаторов с различным соотношением нанесенных компонентов. Обнаружено, что полученный из гетерометаллического комплекса-предшественника со связями платина-олово 1Pt-5Sn/Al₂O₃ катализатор, при 400 °С позволяет получать фракцию алифатических углеводородов C₃₊ с выходом превышающим 99 мас.% в расчете на пропущенный углерод, при этом выход узких алкан-олефиновых фракций C₃, C₁₆, C₁₈ и C₂₀ (продуктов гидрогенолиза) составляет 90, 5 мас.%. Полученный результат позволяет минимизировать потери глицеринового фрагмента триглицеридов жирных кислот растительного масла в такие тупиковые продукты как оксиды углерода и метан. Показано, что этанол в присутствии 1Pt-5Sn/Al₂O₃ катализатора превращается в алкан-олефиновую фракцию углеводородов C₃-C₁₀ и небольшое количество ароматических соединений.

С использованием широкого ряда методов структурного анализа изучен генезис Pt-Sn/Al₂O₃ катализаторов и выявлены корреляции между их структурными особенностями и селективностью в изучаемых реакциях.

Влияние электрического поля на взаимодействие молекулярного водорода с нанесенными наночастицами золота

*А.К. Гатин, М.В. Гришин, А.А. Курсанкин, Н.Н. Колченко, С.Ю. Сарвадий,
Б.Р. Шуб*
ИХФ РАН, Москва

Ранее нами было установлено, что на наночастицах золота, нанесенных на пиролитический графит, при 300 К происходит диссоциативная адсорбция водорода. В контрольных экспериментах, адсорбции водорода на наночастицах золота, нанесенных на золотую подложку, обнаружено не было. Зависимость адсорбционных свойств наночастиц от типа подложки связана, по нашему мнению, с переносом заряда в системе графит-золото. Цель настоящей работы — непосредственное определение влияния электрического поля (заряда) на процессы к диссоциативной адсорбции водорода. Эксперименты проведены с использованием сканирующего туннельного микроскопа для определения результатов химического взаимодействия.

До экспозиции в водороде зависимости туннельного тока от напряжения (ВАХ), измеренные на нанесенных на графит золотых наночастицах, соответствовали чистому металлу, т.е. имели S-образную форму. После экспозиции в водороде форма ВАХ качественным образом зависит от знака приложенного потенциала. При $U=+5$ В ВАХ не содержит участка с нулевой проводимостью, т.е. электронное строение наночастиц не изменилось, хемосорбции водорода не произошло. При $U=+1$ В картина в целом сохраняется, однако в некоторых точках на поверхности наночастицы можно наблюдать кривые Z-образной формы. При $U=0$ В и $U=-1$ В форма ВАХ полностью менялась от исходной S- к конечной Z-образной, с выраженной областью нулевой проводимости, что свидетельствует о заметном изменении свойств золотых нанокластеров вследствие диссоциативной адсорбции водорода.

Механизм эффекта влияния поля на вероятность диссоциативной адсорбции водорода на нанокластерах золота интерпретируется в рамках резонансной модели хемосорбции. Полученные результаты поддерживают предположение о том, что основной причиной инертности «макроскопического» золота относительно хемосорбции водорода является дефицит мест поверхности с локальной плотностью состояний, обеспечивающей необходимое для диссоциации разрыхление Н-Н связи. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты №№ 14-03-00156, 15-03-02126, 15-03-02523, 15-33-20831, 16-03-00046.

Влияние заряда на адсорбционные свойства никелевых наночастиц

*Гришин М.В., Гатин А.К., Кирсанкин А.А., Сарвадий С.Ю.,
Харитонов В.А., Шуб Б.Р.*

ИХФ РАН, Москва

Средствами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии исследованы процессы взаимодействия молекулярного водорода и паров воды с наночастицами никеля, нанесенными на различные подложки.

Кристаллические наночастицы никеля, полученные методом выращивания в растворе обратных мицелл и имеющие на своей поверхности слой оксида, были нанесены на подложки, различающиеся электронным строением. Подложки были изготовлены из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), а также кремния, алюминия и титана, покрытых тонкой оксидной пленкой. Для изучения процессов адсорбции, подложки с наночастицами выдерживались в камере СТМ в атмосфере выбранного газа при постоянном давлении $P = 1 \times 10^{-6}$ Торр в течение 30 минут, после чего газ откачивали из установки и с помощью сканирующего туннельного микроскопа проводили измерения вольт-амперных зависимостей в некоторых точках поверхности.

В ходе эксперимента по адсорбции водорода было выявлено, что процесс восстановления наночастиц никеля при $T=300\text{K}$ проходит лишь в случаях, когда значение разности работ выхода для никеля и подложки составляет по модулю 0,3 эВ и более (подложки из титана и кремния). При этом знак заряда, возникающего на наночастицах из-за разности работ выхода, роли не играет. В остальных случаях (подложки из ВОПГ и алюминия) процессы адсорбции и восстановления не наблюдаются.

В то же время эксперименты по адсорбции воды показали, что вода может адсорбироваться на наночастицах никеля как диссоциативно, так и без диссоциации, а форма адсорбции зависит лишь от знака заряда, возникающего на наночастицах из-за разности работ выхода для никеля и подложки. При возникновении положительного заряда (подложки из ВОПГ и кремния) молекулы воды адсорбируются без диссоциации. Если же на наночастицах возникает отрицательный заряд (подложки из алюминия и титана), адсорбция проходит с диссоциацией. При этом значение по модулю разности работ выхода для никеля и подложки роли не играет.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты №№ 14-03-00156, 15-03-02523, 15-33-20831, 16-03-00046.

Разложение аммиака борорганическими и платиновыми наночастицами

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

Материал подложки оказывает значительное влияние на каталитическое разложение аммиака борорганическими наночастицами (БОН) состава $(C_2B_{10}H_4)_n$: степень конверсии аммиака за счет БОН, нанесенных на графит (ВОПГ), в два раза превосходит тот же параметр для БОН, нанесенных на оксид кремния, и несколько больше, чем для БОН, нанесенных на оксид алюминия. Исследование в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) показало, что разности потенциалов БОН и подложек SiO_2 , Al_2O_3 и ВОПГ составляют -0.6 , -0.2 и 0.0 В, соответственно. Благодаря взаимодействию с подложками БОН приобретали отрицательный заряд, приводящий к снижению степени конверсии аммиака. Задача работы состояла в прямом определении влияния потенциала (заряда) на свойства БОН и платиновых наночастиц.

Полярность и величина потенциала БОН оказывают существенное воздействие на степень каталитического разложения ими аммиака. При потенциале частиц $\varphi_1 = +6$ В степень конверсии возросла на 26 %, а при потенциале $\varphi_2 = -6$ В падала на 37 % по сравнению со степенью конверсии при $\varphi_0 = 0$ В. Для платиновых наночастиц при потенциале $\varphi_1 = -6$ В степень конверсии аммиака увеличивалась на 44 %, а при потенциале $\varphi_2 = +6$ В – возросла на 70 % по сравнению со конверсии при $\varphi_0 = 0$ В. Возможное объяснение наблюдаемых эффектов заключается в следующем. БОН трансформируются в бирадикалы, которые взаимодействуя с NH_3 образуют радикалы $NH_2\cdot$ и $H\cdot$, ускоряющие распад NH_3 . При достаточно большом потенциале поверхностная концентрация бирадикалов будет превышать концентрацию бирадикалов при нулевом потенциале частиц и увеличивает степень конверсии аммиака. Подача на БОН отрицательного потенциала приводит к снижению концентрации поверхностных бирадикалов и, следовательно, уменьшению степени конверсии аммиака.

Для платиновых наночастиц подача на образец потенциала приводит к перестройке ее электронной конфигурации, следствием чего является появлению неспаренного электрона. Т.е. и при положительном, и при отрицательном потенциалах может происходить образование заряженных радикалов, ускоряющих распад аммиака.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты № 14-03-00156, 14-03-31068, 15-03-00515.

Гидрирование С8-С10 ненасыщенных углеводородов на наночастицах палладия и платины, стабилизированных пористыми ароматическими каркасами

Куликов Л.А. , Винникова М.А. , Максимов А.Л. , Караханов Э.А.
МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

Гидрирование непредельных углеводородов – один из важнейших процессов в современной нефтехимической промышленности: гидрирование олефинов в бензиновой и дизельной фракциях позволяет избегать их полимеризации, ухудшающей характеристики товарного продукта, при хранении топлива, а селективное удаление ацетиленов и диенов гидрированием продуктов пиролиза метана предотвращает дальнейшее отравление катализаторов полимеризации олефинов. В связи с этим, разработка и создание новых эффективных катализаторов привлекает всё больше внимания исследователей.

Известно, что характеристики катализаторов во многом зависят от природы материала подложки. Например, рутений проявляет значительно большую активность в гидрировании цитраля, будучи нанесённым на графит, чем на цеолит типа KL. Таким образом, поиск новых подходящих материалов подложки позволит улучшить характеристики известных катализаторов. Одним из новых многообещающих материалов является новый тип органических полимеров с регулярной структурой – пористые ароматические каркасы (ПАК). Данный материал совмещает основные преимущества традиционных неограниченных и углеродных носителей.

В данной работе исследуются катализаторы на основе наночастиц Pd и Pt, нанесённых на ПАК. Полученные катализаторы проявляли активность в гидрировании различных непредельных углеводородов ряда С8-С10 в мягких условиях (60 °С, 1 МПа H₂).

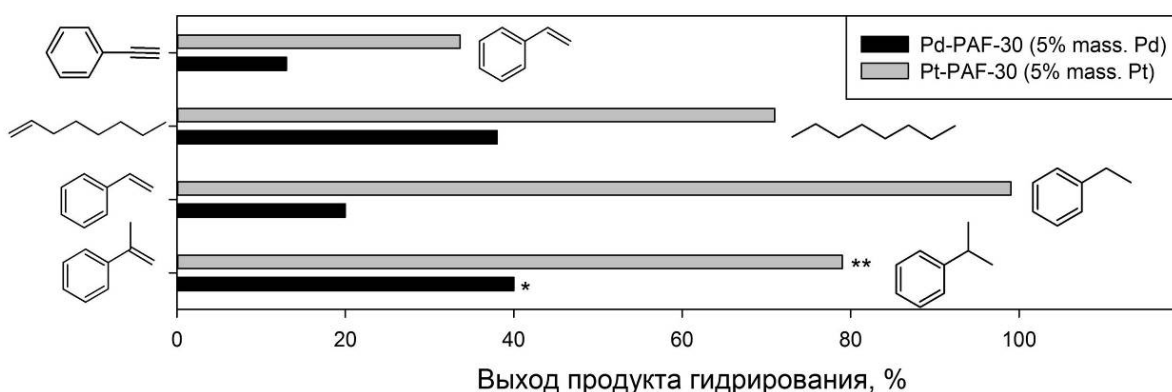


Рис.1 Гидрирование непредельных углеводородов на Pd-PAF-30 и Pt-PAF-30. Условия реакции: 1 мг катализатора; субстрат:металл = 27000:1 (мольн.); 60 °С; 1 МПа H₂; время реакции 30 минут; для α-метилстирола на Pd-PAF-30 время реакции составляет 120 минут (*), на Pt-PAF-30 – 60 минут (**)

Пористые керамические мембранно-каталитические системы для малогабаритных энергетических установок

Федотов А.С.¹, Антонов Д.О.¹, Цодиков М.В.¹, Уваров В.И.², Лорян В.Э.²

¹ИНХС РАН, г. Москва,

²ИСМАН РАН, г. Черноголовка, МО.

В последнее десятилетие отмечается повышенный интерес к использованию мембранных технологий, в особенности, к керамическим и металлокерамическим мембранам содержащих поры нано метрового и субнанометрового размера и обладающие высокой каталитической, термической и химической стойкостью, а также повышенной механической прочностью.

Работа посвящена формированию каталитически активных мембран методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с восстановительной стадией в вакууме и содержащих каталитически активные нано частицы никеля и кобальта для генерирования водородсодержащего газа при высокоэффективной реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ без нанесения дорогостоящих каталитических слоев активных компонентов.

Исследован синтез новых нано структурных пористых материалов с восстановительной стадией методом СВС в режиме теплового взрыва в вакууме с улучшенными эксплуатационными свойств на основе интерметаллидов: порошок из сплава ПТЮ (95%Ni- 5% Al) +Co₃O₄, и получены мембраны со следующими характеристиками: открытая пористость, % 91; величина пор, мкм 0,01-30; предел прочности при изгибе, МПа 70; удельная поверхность, м²/г 6-100. Было рассчитано влияние изменения удельного объемного эффекта материалов при химической реакции на основе (95%Ni- 5% Al) +Co₃O₄. Расчеты показали, что синтезированный материал будет обладать пористостью на 5.2-5,3% больше, чем пористость исходного образца. На основании структурных исследований получено, что в процессе приготовления мембраны, формируются нано частицы сплава Ni-Co размером 20-50 нм. При этом происходит ликвация сплава — это свойство сплавов распадаться при переходе из жидкого в твердое состояние на составные нано частицы или отдельные соединения, которые имеют различные точки плавления. Разработан макет, являющийся прототипом энергетической станции, в которой использован твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ), интегрированный с мембранно-каталитическим конвертером топлива, включающий разработанные мембраны. Были достигнуты высокие массогабаритные характеристики батареи элементов: удельный объем 3,3 л/кВт и 1,6 кг/кВт. Основной вклад в давление насыщенного пара легкоплавкой составляющей жидкой фазы СВС реакций составляет давление пара алюминия.

Получение синтез-газа из лигнина при стимулировании микроволновым излучением

*Арапова О.В.¹, Цодиков М.В.¹, Бондаренко Г.Н.¹, Эллерт О.Г.²,
Васильков А.Ю.³*

¹ ИНХС РАН, Москва

² ИОНХ РАН, Москва

³ ИНЭОС РАН, Москва

В настоящей работе представлены результаты по изучению превращения лигнина* в присутствии высокодисперсных частиц никеля, сформированных непосредственно на поверхности лигнина, и микроволнового излучения в токе диоксида углерода. В качестве инициатора плазмы использовали углеродный адсорбент, обладающий высокими диэлектрическими потерями.

Каталитические системы были нанесены на поверхность лигнина из органического раствора 1-металлокомплексного соединения, и 2-коллоидного раствора супердисперсных частиц никеля, полученных методом металло-парового синтеза.

Нанесение частиц никеля повышало выход синтез-газа в 3 раза по сравнению с его превращением без активных компонентов. В процессе углекислотного риформинга лигнина, содержащего 1,5 мас.% никеля, при микроволновом излучении скорость образования синтез-газа составляет 86 см³/г*мин с соотношением СО/Н₂~1, конверсия лигнина по выходу водорода достигает 85% при общей конверсии органической массы 65%.

На основании исследования методами рентгеновской дифракции, ПЭМ и магнитных измерений показано, что на поверхности лигнина формируются суперпарамагнитные частицы никеля с узким распределением частиц по размерам $\langle d \rangle \sim 6$ нм. Методом колебательной спектроскопии изучены закономерности превращения органической массы лигнина в процессе риформинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-01015 мол_а.

*- заводская партия лигнина смешанного состава Кировской области

**КОМПЬЮТЕРНОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**Селективное гидрирование ненасыщенных альдегидов на химически модифицированной поверхности субнаночастиц Pt₂₄.
Квантовохимическое исследование**

Игнатов С.К. ., Гаджиев О.Б., Охапкин А.И. , Разуваев А.Г.
ННГУ, г. Нижний Новгород

Методом DFT (BLYP/CRENBS(Pt,S)/6-31G(d,p)) изучены элементарные реакции процесса гидрирования ненасыщенных альдегидов в ненасыщенные спирты, протекающего на поверхности катализаторов нового поколения на основе наночастиц платины, поверхность которых химически модифицирована органическими лигандами, обеспечивающими селективность реакции. Моделью каталитической системы являлся субнаноразмерный кластер Pt₂₄ с привитыми лигандами *n*-C₄H₉SH. Размер кластера платины составлял около 8Е, что близко к реальным размерам частиц катализаторов (12-15Е), полученных золь-гель методом. Элементарными реакциями на поверхности кластера являлись (1) физическая адсорбция органических лигандов и молекулярного водорода; (2) химическая адсорбция лигандов с диссоциацией связи SH и образованием ковалентных связей S-Pt; (3) диссоциативная адсорбция молекулярного водорода; (4) поверхностная миграция образованных атомами водорода между различными сайтами кластера; (5) физическая адсорбция акролеина и кротонового альдегида на поверхности; (6) гидрирование альдегида атомами водорода, адсорбированными на поверхности. Рассмотрены различные режимы координация адсорбированных молекул, их число варьировалось от 1 до 9. Показано, что энергия координации H₂ варьируется от -1.4 до -5.9 ккал/моль, тогда как энергия диссоциативной хемосорбции лежит в диапазоне от -9.4 до -17.2 ккал/моль в зависимости от режима координации. Энергия физической адсорбции и хемосорбции лигандов составляет -40 и -42-44 ккал/моль соответственно. Установлено, что гидрирование альдегидной группы может протекать по двум различным механизмам с существенно различными барьерами активации. Энергия активации составляют 14.8 ккал/моль для прямой передачи атома водорода на кислород группы СОН, и 58.6 ккал/моль для альтернативного двухстадийного механизма Н-передачи на углерод с дальнейшей миграцией кислорода. Влияние различных режимов координации, число адсорбированных молекул лигандов и совместно адсорбированных реагента и продуктов на термодинамические и кинетические параметры каталитических реакций обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00585)

Квантовохимические расчеты методом функционала плотности критических точек на поверхности потенциальной энергии реакций взаимодействия модельных соединений серы с водой в условиях акватермолиза

Аминова Р.М. , Лысогорский Ю.В.
КФУ, Казань

Каталитический акватермолиз – важная область исследований и решения проблем, возникающих в ходе эксплуатации тяжелой неочищенной нефти. В состав тяжелых нефтей входят высокомолекулярные соединения, в том числе, содержащие атомы серы, которые являются одними из основных причин высокой вязкости нефти.

С целью детального рассмотрения на молекулярном уровне реакций взаимодействия с водой некоторых компонентов асфальтенов нами предпринято систематическое квантовохимическое изучение механизмов взаимодействия ряда модельных серусодержащих молекул с водой. В этих условиях вода может принимать участие не только как растворитель, но и как реагент или как катализатор. В частности, нами были изучены критические точки на поверхности потенциальной энергии для реакции взаимодействия циклогексилфенилсульфида с молекулой воды.

Расчеты были проведены в рамках метода функционала плотности по программам *Prigoda* (функционал PBE, базис 6-311(d,p) [Лайков, 2005] и *GaussianG09* на уровне *wB97XD/TZVP*. Были рассчитаны оптимизированные геометрии реагентов, продуктов и переходных состояний и установлено, что рассматриваемая реакция взаимодействия дифенилсульфида с одной молекулой воды может протекать как в одну стадию, так и в две. В одностадийной реакции найдено два переходных состояния, одно из которых лежит на пути между кластером Ph-S-C₆H₁₁ с одной молекулой воды и продуктами Ph-SH и C₆H₁₁-OH (TS₃, – 937.594023 а.е.), другое – между кластером и продуктами Ph-OH и C₆H₁₁-SH.

Для двухстадийной реакции было найдено переходное состояние ($E = -937.58998$ а.е.), которое лежит на пути между кластером Ph-S-C₆H₁₁ с одной молекулой воды и интермедиатом, в котором атом серы становится четырехвалентным. Второе переходное состояние в двухстадийной реакции ($E = -937.571545$ а.е.) выше по энергии первого на 11.568 ккал/моль. Спуск с вершины этого переходного состояния ведет к интермедиату с четырехвалентным атомом серы – в одном направлении, и к продуктам Ph-OH и C₆H₁₁-SH – в другом направлении. Таким образом, более выгодным является путь реакции через переходное состояние TS₃.

Перераспределение электронной плотности в системе Au₁₃C₅₄и его влияние на адсорбцию водорода

Дохликова Н.В. , Гришин М.В. , Колченко Н.Н. , Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва

В приближении функционала электронной плотности исследовано влияние взаимодействия с наночешуйкой графена на атомную и электронную структуру нанокластера золота Au₁₃. Установлено, что разность химических потенциалов нанокластеров Au₁₃ и C₅₄ вызывает перенос электронной плотности на наночешуйку графена. При контакте объемных графита и золота перенос заряда происходил бы в обратном направлении, что обусловлено сильной размерной зависимостью в нанобъектах на основе углерода.

Благодаря переносу заряда электронная структура нанокластера золота подвергается трансформации, что приводит к смещению энергетических уровней. Перестройка энергетической структуры оказывает воздействие на физико-химические свойства нанокластера золота, в частности на взаимодействие с водородом. Энергия связи водорода с нанокластером золота в системе Au₁₃C₅₄ на 0.1 эВ больше, чем в свободном нанокластере.

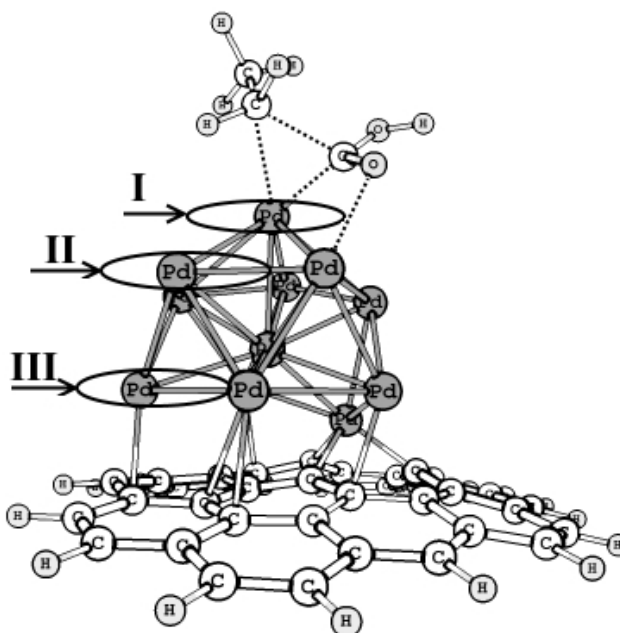
Квантово-химическое моделирование влияния углеродного носителя на каталитический распад пропановой кислоты

Фомина Е.А. , Соколов И.Е. , Шамсиев Р.С.

Московский технологический университет, МИТХТ, Москва

Изучение процессов, протекающих с расщеплением С–С связи в насыщенных молекулах, является одной из актуальных задач катализа. Примером такого процесса является каталитическая деоксигенация карбоновых кислот. Ранее было показано, что ключевой стадией процесса является разрыв С–С связи с формированием COOH -частицы, координированной на металле.

В настоящей работе в рамках скалярно-релятивистского метода DFT-PBE/L11 исследовано влияние углеродного носителя катализатора на активационный барьер стадии разрыва С–С связи пропановой кислоты. В качестве модели катализатора была выбран кластер Pd_{12} , иммобилизованный на графеноподобной структуре с дефектной областью. Моделирование разрыва С–С связи проводилось на различных областях поверхности активного центра.



Данные расчетов показали, что энергетический барьер исследуемой стадии существенно зависит от положения активного центра. Наименьшему энергетическому барьеру (130 кДж/моль) отвечает наиболее удаленная от подложки область - **I**.

Роль межмолекулярных комплексов иона гидроксония с различными газами в атмосферных процессах

Кобзев Г.И. , Заика Ю.В.
ОГУ, Оренбург

На сегодняшний день в научной литературе нет ответа на вопрос, могут ли катионные комплексы иона гидроксония с молекулами воды и атмосферными газами являться источниками скрытой энергии в атмосфере и какие механизмы обуславливают ее высвобождение в определенных количествах. Неизвестно, способен ли ион гидроксония повышать выход свободного радиолитического водорода, находясь в катионных формах с молекулами воды и атмосферными газами. Поскольку образующиеся ионные и нейтральные фрагменты обладают существенной кинетической энергией, то распад катионных и нейтральных комплексов ионов гидроксония с молекулами воды и атмосферными газами могут вносить достаточно большой вклад в баланс энергии плазмы.

Квантовохимическими методами проведен расчет и анализ результатов устойчивости би-, три- и тетрамолекулярных комплексов иона гидроксония с молекулами воды и молекулами атмосферных газов O_2 , N_2 , NO_2 , CO_2 , SO_2 , H_2S , а также с пятью и шестью молекулами воды, содержащими в своем составе одну открытую связь O-H иона гидроксония, и без открытой связи.

В работе обобщен материал, который указывает на более высокую гигроскопичность катионных комплексов иона гидроксония по сравнению би- и тримолекулярными комплексами воды, и доказано что ион гидроксония всегда располагается на поверхности водного кластера.

Показано, что катионные комплексы иона водорода с атмосферными газами могут выступать в качестве центров конденсации и обуславливать высвобождение скрытой энергии, тем самым влияя на энергетический баланс атмосферы, при этом процесс является спинзапрещенным с участием промежуточного возбужденного нейтрального состояния молекулы H_3O .

Рассмотрен электронный спектр катионного кластера иона гидроксония с молекулами воды и ИК спектры комплексов с атмосферными газами. Показано, что в ИК-спектрах поглощения присутствуют области частот, характерных только для систем, включающих ион гидроксония, по которым можно судить о структуре кластера и его молекулярности.

Простая решеточная модель обратимого изменения формы нанесенного металлического наноостровка в условиях химической реакции

Коробов А.И.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков

Форма островков является одним из существенных факторов каталитической активности нанесенных катализаторов. Экспериментальные данные свидетельствуют, что она может изменяться в ходе реакции. Акцентируем три хорошо установленных факта: (i) каталитическая активность кластеров может зависеть от их размеров и формы; (ii) хемосорбция молекулы на атоме металла может значимо увеличить его подвижность на подложке (skyhook effect); (iii) форма металлических островков может изменяться с изменением состава газовой фазы (shape transition). Такое влияние адсорбата приводит к вопросу, что можно ожидать, если в систему добавляется второй реагент. Ответ связан с изучением согласованного движения атомов островка. Возникающие при этом экспериментальные и теоретические проблемы оправдывают включение в арсенал средств предельно упрощенных моделей, рассматриваемых как возможные составляющие более реалистичных механизмов.

Основные положения модели. Нанесенный металлический островок катализирует реакцию между двумя адсорбированными реагентами, один из которых (А, дипольная молекула) предпочитает атомы островка, в то время как другой (В) предпочитает атомы подложки, хотя оба могут адсорбироваться в любом месте поверхности и легко диффундируют. Металлический островок первоначально компактен и каталитически неактивен. Каталитической активностью обладают только однократно координированные атомы металла. Они появляются в результате отталкивания комплексов $Me-A$ по мере увеличения степени покрытия островка адсорбатом А; компактный островок при этом разворачивается. Атомы металла не могут отделяться от островка и в отсутствие адсорбата образуют компактные структуры.

Модель изучена с помощью кинетического метода Монте Карло. В частном случае, когда число молекул А в точности равно числу атомов островка и десорбция запрещена, маленький (5x5) изначально компактный островок полностью разворачивается и становится разветвленным. Если адсорбат мгновенно удалить, он возвращается в компактное состояние, близкое к исходному. При отсутствии этих ограничений модель, несмотря на предельную упрощенность, демонстрирует несколько режимов обратимого изменения формы островка. Предельными случаями являются режим стационарной развернутой формы с практически постоянной каталитической активностью и режим неупорядоченных колебаний формы и каталитической активности. С точки зрения производительности модельной системы стационарный режим предпочтителен; частые движения атомов металла и комплексов $Me-A$ снижают эффективность каталитической системы.

Компьютерное моделирование полного каталитического цикла Аспартоацилазы.

Коц Е.Д.^{1,2}, *Хренова М.Г.*¹, *Луцкекина С.В.*², *Немухин А.В.*^{1,2},
*Варфоломеев С.Д.*²

1. МГУ имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва
2. ИБХФ имени Н. М. Эмануэля РАН, Москва

Аспартоацилаза (АспА) – фермент класса карбоксипептидаз, расщепляющий пептидную связь N-ацетил-аспартата (НАА). Было показано, что таким психиатрическим заболеваниям, как рассеянный склероз, шизофрения и болезнь Альцгеймера, сопутствует общее понижение концентрации НАА в олигодендроцитах и нейронах. Таким образом, изучение механизма полного цикла реакции гидролиза НАА, включающего выход продуктов в раствор, позволит в дальнейшем предложить методы регуляции ферментативной активности.

Для построения полного каталитического цикла цинк-зависимого фермента АспА были проведены квантово-механические расчёты химических стадий гидролиза, а также молекулярно-динамическое моделирование с применением аддитивных силовых полей. Химические превращения были описаны гибридным методом квантовой/молекулярной механики в программном пакете Nwchem-6.5 с применением силового поля AMBER99. Расчёт профилей свободной энергии для стадий образования белок-субстратного комплекса и выхода продуктов в раствор был осуществлён методом HREMD (Hamiltonian Replica-ExchangeMolecularDynamics). Данный метод позволяет избежать задержания в локальном минимуме поверхности свободной энергии, свойственную обычным методам МД (Зонтичная выборка, Потенциал средней силы и др.), с помощью алгоритма обмена координат между несколькими параллельно рассчитываемыми репликами системы с различными гамильтонианами через конечные промежутки времени.

Полученный энергетический профиль полного цикла ферментативного гидролиза НАА позволяет предположить, что скорость лимитирующая стадия процесса не образование тетраэдрического интермедиата в результате нуклеофильной атаки воды в активном сайте АспА, а выход продуктов в раствор. Расчёт k_{cat} по модели энергетического цикла позволило получить расчётное значение в 6 с^{-1} , что отлично согласуется с литературными данными (12.7 с^{-1}).

По результатам проделанной работы подготовлена рукопись “Modelingthecomplet catalyticcycleofAspartoacylase” KotsE., KhrenovaM., LushchekinaS., VarfolomeevS., GrigorenkoB., NemukhinA. (находится на рецензии в журнале ACS PhysicalChemistryB).

Электронное состояние оксоцентров гидроксокомплексов железа активное в процессах окисления метана и воды

Ковальский В.Ю. , Шубин А.А. , Рузанкин С.Ф. , Зильберберг И.Л. ,
Пармон В.Н.

ФГБУН ИК СО РАН, г. Новосибирск

Гидроксиды железа катализируют реакцию окисления воды окислителями типа $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$. Предполагается, что ключевые интермедиаты содержат группу $[\text{Fe}-\text{O}]^{2+}$ с терминальным оксо-центром. Аналогичные центры активны в активации С-Н связей природными окислителями. В представленной работе предпринято квантовохимическое исследование данных центров в рамках DFT с кластерными моделями гидроксидов Fe(III) и Fe(IV): $\text{O}=\text{Fe}(\text{OH})_2$, $(\text{HO})_2\text{Fe}(\mu\text{-OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{O}=\text{Fe}(\mu\text{-O})_4\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Рис. 1). Терминальный оксо-центр в этих комплексах может находиться как в феррильном состоянии $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, так и в оксильном состоянии $\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{-O}\cdot$. Последнее является бирадикальным и проявляется в смешанных по спину

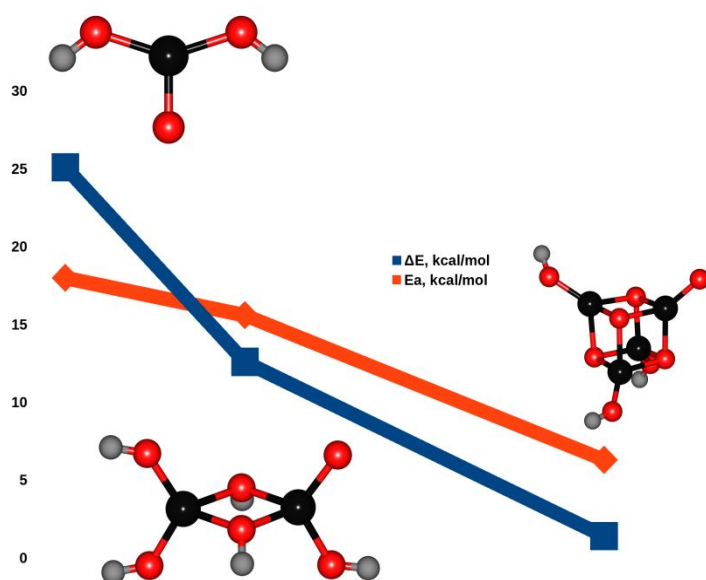


Рис. 1. Изменение разницы энергий между феррильным и оксильным состоянием для трёх разных кластеров гидроксида железа в сравнении с изменением барьеров отрыва водорода от метана.

Окислению метана, выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-13-01155).

Часть работы, связанная с окислением воды, выполнена при финансовой поддержке РФФИ-ОФИ (грант 15-29-01275).

решениях со значительной спиновой поляризацией. Показано, что барьер отрыва водорода от метана оксо-центра падает с уменьшением разницы энергий возбуждённого $\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{-O}\cdot$ состояния и основного $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ в ряду: мономер $(\text{HO})\text{OFe}(\text{OH})$, димер $(\text{HO})\text{OFe}(\mu\text{-OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_2$ и тетрамер $\text{OFe}_4(\mu\text{-O})_4\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Рис. 1). В базисе парных орбиталей выявлены характерные изменения спиновой плотности активного центра при отрыве водорода.

Часть работы, посвящённая

Зарядовая структура полупроводниковых наночастиц

М.А. Кожушнер
ИХФ РАН, Москва

Развита методика расчёта распределения ионизованных доноров и электронов в сферической полупроводниковой наночастице с поверхностными ловушками электронов. Минимизируется полная свободная энергия системы зарядов в наночастице, включая поверхностные заряды, с учётом возможности неоднородного распределения ионизованных доноров.

Реакции этилирования и винилирования в сборке бициклооктанов: квантово-химическое исследование механизма реакции

Витковская Н.М.¹, Ларионова Е.Ю.², Кобычев В.Б.¹, Трофимов Б.А.³

1. ФГБОУ ВПО «ИГУ», Иркутск
2. ФГКОУ ВПО ВСИ МВД России, Иркутск.
3. ИРИХ СО РАН, Иркутск

В последние годы неожиданное развитие получили реакции ацетилена, в которых ярко проявляется его двойственная способность выступать в роли электрофила и нуклеофила [1]. К таким сборкам, протекающим в присутствии супероснований, относится одnoreакторный диастереоселективный синтез 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов.

Механизм стереоселективной сборки 2,3,4-триметил-7-метилен-1,5-ди(тиофен-2-ил)-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октана изучен с применением квантово-химического подхода MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31G* с учетом сольватационных эффектов в рамках модели поляризуемого континуума РСМ. Показано, что данная реакция может быть реализована как последовательность стадий винилирования, изомеризации, нуклеофильного присоединения к двойной связи, этилирования с замыканием цикла и внутримолекулярного винилирования, приводящего к замыканию второго цикла и формированию экзоциклической двойной связи.

Первая стадия реакции – С–винилирование 1-(тиофен-2-ил)пропан-1-она ацетиленом осуществляется с активационным барьером 15,2 ккал/моль и приводит к образованию β,γ-ненасыщенного кетона. Дальнейшее нуклеофильное присоединение 1-оксо-1-(тиофен-2-ил)пропанид-2-иона к двойной С=C связи образовавшегося β,γ-ненасыщенного кетона, приводящее к образованию 1,5-дикетона, сопряжено с незначительным активационным барьером, не превышающим 1 ккал/моль. Этилирование образованного в смеси 1,5-дикетона, осуществляется с барьером 6,7 ккал/моль и с замыканием цикла приводит к образованию аниона третичного ацетиленового спирта с понижением энергии системы до 71,1 ккал/моль. Активационный барьер внутримолекулярного винилирования, завершающей стадии реакции, составляет 12,0 ккал/моль. Общий тепловой эффект реакции стереоселективной сборки 2,3,4-триметил-7-метилен-1,5-ди(тиофен-2-ил)-6,8-диоксабицикло-[3.2.1]октана оценен 93,2 ккал/моль.

Работа выполнена в рамках задания № 2014/51 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России и при поддержке РФФИ (грант № 15-03-03880).

1. (a) В. А. Трофимов, Е. Ю. Schmidt, I. A. Ushakov, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, **30**, 5142; (b) Б.А. Трофимов, Е.Ю. Шмидт, *Изв. АН. Сер. хим.* **2013**, 11, S. 2292.

Конформационное строение реагентов и продуктов стереоселективной сборки 2,3,4-триметил-1,5(тиофен-2-ил)пентан-1,5-диона: квантово-химическое исследование

Ларионова Е.Ю.¹, Витковская Н.М.², Трофимов Б.А.³

1. ФГКОУ ВПО ВСИ МВД России, Иркутск.
2. ФГБОУ ВПО «ИГУ», Иркутск
3. ИРИХ СО РАН, Иркутск

В настоящее время возрос интерес к новому типу реакций ацетиленов, в частности, стереоселективным каскадным сборкам 7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов из двух молекул ацетилена и двух молекул кетона, протекающих в суперосновных системах MOH/DMSO (M = Na, K, Cs), KOBut/DMSO [1]. Ключевая стадия этого синтеза – сборка бициклического скелета с участием 1,5-дикетонов, недавно реализована как новая самостоятельная реакция [1].

С применением квантово-химического подхода MP2/6-311++G**//V3LYP/6-31G* с учетом сольватационных эффектов в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) исследовано конформационное строение реагентов и интермедиатов реакции образования 2,3,4-триметил-1,5(тиофен-2-ил)пентан-1,5-диона.

Наименее стабильной формой карбаниона исходного 1-(тиофен-2-ил)пропан-1-она является *AP,AP*-структура, тогда как наиболее стабильна структура в которой атом серы гетероцикла и углеродный атом метильной группы находятся в *SP,SP*-положении по отношению к двойной связи C=O группы. Из восьми возможных промежуточных структур 2-метил-(1-тиофен-2-ил)бут-2-ен-1-она термодинамически предпочтительны структуры с *SP*-ориентацией атома серы тиофенового цикла относительно соседствующей – C=O группы. Структуры с *AP*-ориентацией менее выгодны, чем их *SP*-аналоги, на ~3.0 ккал/моль. Для 1,5-дикетонов термодинамически устойчивым является конформер, у которого атомы серы тиофеновых циклов находятся в *SP,SP*-положении относительно двойной связи –C=O группы. Менее устойчивы конформеры со «смешанной» *SP,AP* ориентацией; наименее стабильный конформер имеет *AP,AP*-строение. Уменьшение обоих торсионных углов RCCC до 30° в R–C¹H(CH₃)–C²H(CH₃)–C³H(CH₃)–R (R=C₄H₄S–C(O)–) приводит к дополнительному отталкиванию метильных групп и повышению энергий конформеров до ~7.6 ккал/моль.

Работа выполнена в рамках задания № 2014/51 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-03880).

1. Б.А. Трофимов, Е.Ю. Шмидт, *Изв. АН. Сер. хим.* 2013, 11, S. 2292.

Геометрические различия и относительная устойчивость изомеров (^tBuN=)MoH[-N(^tBu)SiPhH₂](PMe₃)₂ в условиях сольватации

Оханкин А.И., Игнатов С.К., Разуваев А.Г.
ННГУ, г. Нижний Новгород

Для комплекса (^tBuN=)MoH[-N(^tBu)SiPhH₂](PMe₃)₂, являющегося интермедиатом реакции гидросилилирования, квантово-химическим методом определено несколько изомерных форм, отличающихся между собой как расположением внутренних лигандов координационной сферы молибдена, так и наличием или отсутствием в своём составе гипервалентного взаимодействия Mo...H-Si (таблица 1). Расчет проводился с использованием модели поляризационного континуума PCM (B3PW91/ Hay-Wadt DZ, 6-31G(d)).

Таблица 1

Различия в геометрии изомеров (^tBuN=)Mo H [-N(^tBu)SiPhH₂](PMe₃)₂

Изомер	Расположение силиламидного фрагмента	Расположение H	Наличие агостической связи
1	транс к PMe ₃	транс к ^t BuN=	+
2	транс к PMe ₃	транс к ^t BuN=	-
3	транс к PMe ₃	цис к ^t BuN=	+
4	транс к H	цис к ^t BuN=	+
5	транс к ^t BuN=	цис к ^t BuN=	-

С целью определения природы связей в этих структурах дополнительно был проведен NBO-анализ (Natural Bond Orbital), который подтвердил наличие в **1,3** и **4** агостической связи донорно-акцепторного типа.

Таблица 2

Рассчитанная абсолютная энергия (в ккал/моль) изомеров
(^tBuN=)MoH [-N(^tBu)SiPhH₂](PMe₃)₂, относительно комплекса **1** в вакууме.

Среда	Изомер				
	1	2	3	4	5
	$\Delta E^\circ(298 K)$				
<i>вакуум</i>	0	3,4	3,8	0,3	-2,1
<i>толуол</i>	-2,4	0,4	0,8	-2,2	-4,4
<i>гексан</i>	-1,8	1,2	1,6	-1,5	-3,8

В вакууме, как и в растворителях (толуол и гексан) наиболее устойчивым оказался неагостический комплекс **5** со структурой бипирамиды (таблица 2), который стабильнее **1** на 2 ккал/моль. Тoluол увеличивает стабильность комплексов гораздо сильнее, чем гексан, поскольку обладает большим значением диэлектрической проницаемости.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект 14-03-00585).

Механизм внедрения этилена в хелатный комплекс (^tBuN=)(η³-HPhSi-^tBuN-N-SiPhH)Mo(SiH₂Ph)(H)(PMe₃)₂

Охалкин А.И. , Игнатов С.К. , Разуваев А.Г.
ННГУ, г. Нижний Новгород

Агостический комплекс (^tBuN=)(η³-HPhSi-^tBuN-SiPhH)Mo(SiPhH₂)(H)(PMe₃)₂ (**1**), описанный в работе [1], имеет в своём составе хелатный силилаамидный лиганд, благодаря чему он способен вступать в реакцию с этиленом путём внедрением алкена по связи Mo-Si. Однако экспериментальное изучение этих превращений затруднено в виду малого времени жизни образующихся интермедиатов. В связи с этим целью данной работы является исследование механизма взаимодействия комплекса **1** с этиленом квантово-химическим методом. Расчет проводился с использованием функционала B3PW91 с псевдопотенциалом Hay-Wadt DZ для атома Mo и базисом 6-31G(d,p) для остальных атомов.

В результате квантово-химического исследования был установлен семистадийный механизм реакции, приводящий к образованию продукта (^tBuN=)[η³-HPhSi-^tBuN-SiPhH-C(CH₃)H]Mo(PMe₃) (**2**). Он включает в себя элиминирование фенилсилана и триметилфлсфина, координацию и внедрение C₂H₄, а также перенос гидридного атома, сопровождающийся структурной перестройкой лигандного окружения молибдена. Δ_rE процесса составила -1,3 ккал/моль. При этом лимитирующей оказалась стадия внедрения алкена с энергией активации 35,2 ккал/моль. Соответствующее переходное состояние, найденное методом квадратичного синхронного транзита (QST2) имело единственную мнимую частоту при 61i см⁻¹, вектор колебания которой совпадал с направлением процесса циклизации. Столь высокое значение E_a противоречит экспериментальным данным, согласно которым реакция протекает в сравнительно мягких условиях. Видимо существует альтернативный механизм, не связанный с Si-C-Mo циклизацией, определить который пока не удалось. Внедрение второй молекулы C₂H₄ в комплекс **2** энергетически невыгодно, что выражается повышением энергии реакции на 6,2 ккал/моль.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект 14-03-00585).

1. A.Y. Khalimon, N.A. McLeod, S.K. Ignatov, A.I. Okhapkin, L.G. Kuzmina, J.A.K. Howard, and G.I. Nikonov // *Dalton. Trans.* 43 (2014), 8446-8453.

Квантово-химический расчет ароматичности и диффузия энантиомеров

Козлова С.Г., Рыжиков М.Р., Слупков В.А.
ИНХ СО РАН, Новосибирск

В ряде работ [1-4] представлены результаты исследований влияния внешнего магнитного поля (магнетизма) на процессы хиральной селективности. Интерпретация взаимодействий хиральных молекул и связанных с ними эффектов в этом направлении исследований остается дискуссионной, но все они управляются магнитными свойствами твердых тел, наночастиц и поверхностей, также наложением внешнего магнитного поля.

Для целенаправленного использования хиральных молекул в рамках экспериментальных работ, связанных с выяснением влияния внешних магнитных полей на селективную сорбцию, методами квантовой химии был проведен анализ электронного строения молекул энантиомеров фенилэтанола, карвона и диаминциклогексана. Изучалось, какие молекулярные орбитали вносят максимальный вклад в ароматичность молекул и, связанное с ней, возникновение индукционных магнитных моментов в молекулах. Подобные исследования в настоящее время проводятся при анализе ароматичности/ антиароматичности молекулярных систем [5]. В нашей работе изучались тензоры магнитного экранирования, полученные в центрах бензольных колец исследуемых молекул.

В докладе полученные расчетные данные будут сопоставлены с данными ЯМР по коэффициентам диффузии молекул фенилэтанола, карвона и диаминциклогексана, проведенными в разных магнитных полях.

Работа поддержана грантом РФФИ № 15-03-04905.

1. Choi, et al., Chem. Commun. 2009, 42, 6454.
2. Wei et al, J. Mater. Chem. 2012, 22, 8499.
3. Rosenberg et al., Phys. Rev. Lett. 2008, 101, 178301.
4. Micali et al., Nature Chem. 2012, 4, 201.
5. Boldyrev et al., J. Phys. Chem. A 2011, 115, 12555.

Выбор оптимальной квантовохимической модели и расчет термодинамических свойств оксида германия

Туровцев В.В. , Орлов Ю.Д. , Каплунов И.А.
ТвГУ, Тверь

К настоящему времени в квантовой химии накоплено значительное число моделей, позволяющих рассчитывать геометрические параметры, частоты колебаний и термодинамические свойства соединений. Однако часть из их применима к структурам, состоящим только из 5-7 атомов, в других изучают кластеры из сотен атомов, но точность таких расчетов невелика.

Германий применяется в оптике, полупроводниковой технике, фотонике. При этом в нем всегда содержатся фоновые примеси, такие как кислород. Наличие кислорода приводит к образованию дислокаций и микродефектов, что влияет на время жизни неравновесных носителей заряда. Изучение поведения кислорода в кристаллах германия требует предварительной калибровки методов на менее требовательных задачах. Здесь наиболее простым соединением является оксид германия GeO.

Поиск равновесного строения и частоты ω был проведен с помощью GAUSSIAN 09. Все расчеты сделаны в базисе 6-311++(3df,3pd), как с помощью MP2, так и с функционалами HFB, BLYP, HFS, B2PLYP, BPW91, HCTH, mPW2PLYP, VSXC, XAlpha, SVWN, B3LYP, B1LYP, B971, B3PW91, B972, B98, B3P86, M06, PBE1PBE, MPW1PW91, B1B95, BHandHLYP, BHandH. Наилучшее согласие с экспериментом и для ω , и для $r(\text{Ge-O})$ показали SVWN, XAlpha, B972, B3PW91, B1LYP и B3P86, при этом, mPW2PLYP, VSXC, XAlpha, SVWN и B3LYP точнее воспроизводят ω , а MB97-2, B972, B3LYP и LDA(SVWN), XAlpha, B3P86, B1B95, B1LYP, B98, B971, B3PW91, MPW1PW91, PBE1PBE, M06 длину $r(\text{Ge-O})$.

Проведенное исследование дало возможность оценить применимость различных методов теории функционала плотности к расчету свойств GeO. Кроме того, это позволяет дать прогноз по ω на основании только геометрических параметров. Для этого нами была рассмотрена корреляция между частотой ω и $r(\text{Ge-O})$ и вычислены параметры линейной регрессии «гармоническая частота-длина связи».

Исходя из экспериментальной и гармонической частот и постоянной ангармоничности, в ангармоническом приближении (модель «жесткий ротатор-ангармонический осциллятор», ЖРАО) были найдены термодинамические функции газообразного оксида германия в диапазоне 298 – 1500 К. Также сделаны оценки свойств в гармоническом приближении (модель «жесткий ротатор-гармонический осциллятор»). На основании совокупности экспериментальных и расчетных (ЖРАО) данных получена зависимость энтальпии и свободной энергии Гиббса реакции разрыва связи в интервале 298 – 1500 К.

Модели суперосновного каталитического центра реакций этинилирования и винилирования

Витковская Н.М.¹, Кобычев В.Б.¹, Орел В.Б.¹, Ларионова Е.Ю.²,
Бобков А.С.¹, Трофимов Б.А.³

1. ФГБОУ ВПО «ИГУ», Иркутск
2. ФГКОУ ВПО ВСИ МВД России, Иркутск.
3. ИРИХ СО РАН, Иркутск

Моделирование механизмов реакций, осуществляемых в суперосновных средах, связано с необходимостью включения в расчет элементарных компонентов среды – недиссоциированной молекулы гидроксида щелочного металла и ближайшего сольватного окружения из молекул DMSO.

В рамках метода MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G* с учетом сольватационных эффектов на уровне РСМ исследовано строение ближайшего окружения NaOH и KOH в диметилсульфоксиде, подтверждено, что в ближайшем сольватном окружении гидроксидов натрия и калия находится четыре и пять молекул DMSO, соответственно, при этом анион вытесняется на периферию реакционного комплекса.

В рамках подхода Coalescence kick выполнен поиск глобального минимума для NaOH·4DMSO, энергии ближайших локальных минимумов при этом отклоняются на величину ~ 1,0 ккал/моль. При внедрении молекулы воды в этот комплекс возможно вытеснение молекул растворителя из ближайшего окружения, тогда как в комплексах KOH·5DMSO·H₂O молекула воды остается на периферии.

Таблица – Активационные барьеры этинилирования и винилирования ацетона фенилацетиленом в моделях различного уровня сложности

$\square H^\ddagger$, ккал/моль	Этинилирование	Винилирование
Анион	6,1	14,0
1 DMSO	5,0	17,8
5 DMSO	5,9	16,3

Плотное лигандное окружение катиона сохраняется на всем пути следования от реагентов к продуктам как в реакции этинилирования ацетона фенилацетиленом, так и в реакции винилирования. На основании полученных данных проанализирована применимость упрощенных моделей реакций ацетилена в суперосновном окружении. В рамках модели с явным включением в расчет единственной молекулы растворителя рассмотрена реакционная способность в ряду замещенных кетонов.

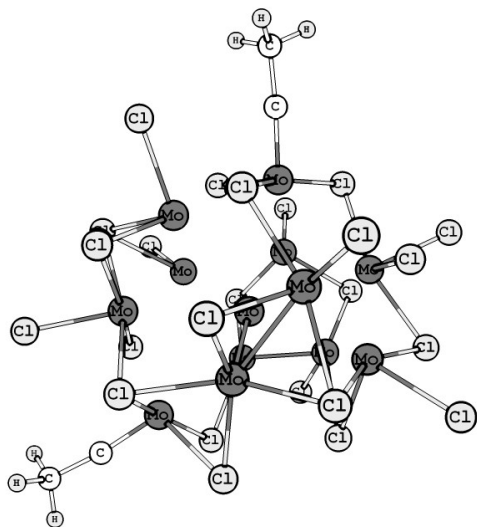
Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания № 4.1504.2014/К Минобрнауки РФ Минобрнауки России и при поддержке РФФИ (грант № 15-03-03880).

Структура и химические свойства 13-атомных кластеров 4d- и 5d-металлов

Яржемский В.Г.
ИОНХ РАН, г.Москва

Кластеры 4d- и 5d- металлов в низших степенях окисления имеют структуру, близкую к икосаэдрической, поэтому их называют неорганическими фуллеренами [1]. В настоящей работе методами квантовой химии исследуются структура и свойства кластеров на основе Mo_{13} и $Au_{12}M$ ($M=Hf, Ta, W, Re, Os$). Результаты сравниваются с данными масс-спектрометрии и EXAFS.

На рисунке представлена теоретическая структура кластера $Mo_{13}Cl_{24}(C_2H_3)_2$ - нового типа неорганического фуллерена, что соответствует массе 2270, обнаруженной в масс-спектре [2].



На примере кластеров $Au_{12}MX$ исследовалось 18-электронное правило образования икосаэдрических структур. 18-электронный кластер $Au_{12}W$ имеет икосаэдрическую структуру, а кластеры $Au_{12}Hf, Au_{12}Ta, Au_{12}Re, Au_{12}Os$ с числом валентных электронов, отличным от 18 имеют форму искаженного кубооктаэдра симметрии D_{4h} [3]. Такие же кластеры с лигандами, формально отдающими или принимающими электроны, $Au_{12}HfH_2, Au_{12}TaH, Au_{12}ReF, Au_{12}OsF_2$ имеют

икосаэдрическую структуру. Исследовалось также взаимодействие замещенных кластеров с лигандами SH, PH_3, SiO_3H . Таким образом, для замещенных кластеров золота выполняется правило, установленное ранее для кластеров Au_N . Кластеры с магическим числом N атомов Au подобны инертным газам, кластеры с числом электронов, меньшим N подобны галогенам, а кластеры с числом электронов большим N подобны щелочным металлам. [4]

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-02-92019 ННС-а
Литература.

1. Tenne R., et.al.// Nature. 1992. V. 360. P.444 .
2. Ильин Е.Г., Яржемский В.Г. и др.// ЖНХ. 2013. Т.53. С. 1623
3. Яржемский В.Г. и др.// ДАН. 2015. Т.462. № 1. С.55
4. Larsen A.H., et.al.// Phys.Rev.B 2011. V. 84. 245429.

Теоретическое изучение восстановительной дегидратации этанола на алюмоплатиновом катализаторе

Завелев Д.Е.¹, Цодиков М.В.¹, Жидомиров Г.М.^{2,3}

1. ИНХС РАН, Москва
2. ИК СО РАН, Новосибирск
3. ИОХ РАН, Москва

Известный промышленный алюмоплатиновый катализатор АП-64 после длительной восстановительной активации и последующей обработки парами воды меняет свою селективность в превращении этанола: этанол в Ag при температуре 300–350 °С превращается в алкановую фракцию C₃–C₁₀₊ с преимущественным содержанием *n*-алканов с четным числом углеродных атомов и выходом до 40%. Данные XAFS показали, что атомы Pt взаимодействуют с атомами Al вплоть до образования прямой связи Pt–Al длиной 0.257 нм. Апротонные кислотные центры носителя катализатора (γ -Al₂O₃) трансформируются в сильные брэнстедовские, не уступающие по силе центрам цеолитных катализаторов.

Поверхность катализатора моделировалась кластерным методом (кластеры Pt₆Al₄ и Pt₆) методом DFT (PBE/SBK), программа ПРИРОДА 13.

Обнаружен ряд стационарных точек на ППЭ, соответствующих переходным состояниям разных стадий и интермедиатам. После адсорбции молекула этанола теряет водород СН₃-группы, далее происходит перенос водорода с атома Pt в позицию между двумя атомами Pt, затем – переход ОН-группы на атом Al, в результате чего на атоме Pt координируется адсорбированный этилен. Хемосорбция второй молекулы аналогична.

При хемосорбции первой молекулы этанола парой Pt–Al лимитирующей стадией является разрыв связи С–Н, в то время как при хемосорбции парой Pt–Pt – разрыв связи С–О; наименьшие активационные барьеры соответствуют хемосорбции на кластере Pt₆. Хемосорбция второй молекулы на Pt–Al центре протекает с увеличением активационного барьера, на двух атомах Pt (как Pt₆Al₄, так и Pt₆) существенного изменения активационного барьера лимитирующей стадии не наблюдается.

Активационный барьер димеризации этилена весьма велик (>50 ккал/моль); десорбция этилена выгодна (или сопровождается небольшим увеличением свободной энергии) на Pt–Al центрах, для кластера Pt₆ или при наличии хотя бы одной ОН-группы на Pt десорбция менее выгодна.

Т.о, платино-алюминиевые центры могут быть активными центрами селективного формирования этилена, как промежуточного продукта целевой фракции углеводородов, роль Pt заключается в переносе водорода и разрыве связи С–Н, а роль Al — в переносе ОН-группы и снижении изменения свободной энергии при десорбции образующегося этилена.

**Квантовохимическое исследование процессов образования АФК
в ходе взаимодействия оксидов металлов Fe, Cu, Ni, Zn
с молекулами и кластерами H₂O**

Зверева Т.В. , Кобзев Г.И.
ОГУ, Оренбург

В промышленных районах в атмосферу выбрасывается значительные количества атомов и ионов тяжелых металлов Fe, Co, Cu, Ni, Zn. Межмолекулярные комплексы газовых составляющих атмосферы с этими металлами являются зародышами малых кластеров аэрозолей, определяющих эффекты в атмосфере. Кроме того, возникновение таких комплексов может способствовать образованию активных форм кислорода (АФК), негативно влияющих на экологию и здоровье людей.

Целью данной работы является выявление механизмов образования АФК в ходе взаимодействия оксидов металлов Fe, Cu, Ni, Zn с молекулами и кластерами H₂O.

В настоящей работе методами DFT с использованием функционала B3LYP/6-31G (1p, 1d) рассчитаны устойчивость межмолекулярных комплексов оксидов металлов Fe, Cu, Ni, Zn с молекулами воды, их геометрические, электронные и спектральные характеристики исследованы механизмы генерации АФК в таких комплексах. Построены сечения ППЭ реакций возбужденных состояний оксидов металлов с молекулами воды методом MCSCF и оценены каналы генерации АФК в таких реакциях.

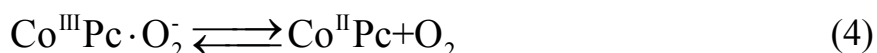
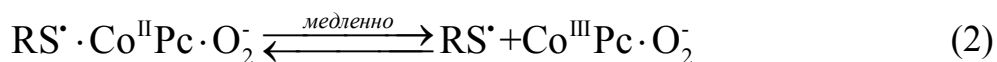
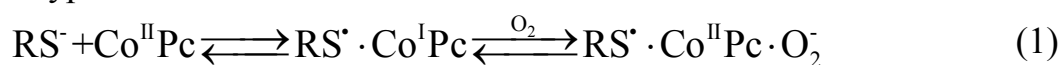
МЕХАНИЗМЫ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Механизм гомогенного окисления серосодержащих соединений на металлокомплексах водорастворимых фталоцианинов

Воронина А.А. , Кузьмин И.А. , Филиппова А.А. , Вашурин А.С. , Голубчиков О.А.
ИГХТУ, Иваново

Комплексы *d*- и *f*-металлов с замещенными фталоцианинами проявляют высокую каталитическую активность при окислении меркаптанов, карбаматов и др. серосодержащих соединений. Особое технологическое значение имеют окислительные процессы, протекающие в водных средах.

Однозначной трактовки механизма процесса окисления RSH соединений на сегодняшний день нет. В настоящей работе изучена кинетика мягкого окисления N,N-диэтилдитиокарбамата натрия (ДТК) кислородом воздуха в присутствии фталоцианиновых катализаторов и предложен механизм протекания данного процесса. В качестве катализаторов выбраны фенилкарбоновые кислоты фталоцианина кобальта, в которых мостиком между заместителем и макроциклом выступает гетероатом (S, N, O). При постоянной концентрации кислорода и рН среды для всех исследуемых систем кинетическая зависимость окисления ДТК подчиняется уравнению первого порядка. На основе кинетических данных и анализа сведений, имеющих в литературе, нами предложена схема данного механизма, показанная уравнениями 1-4.



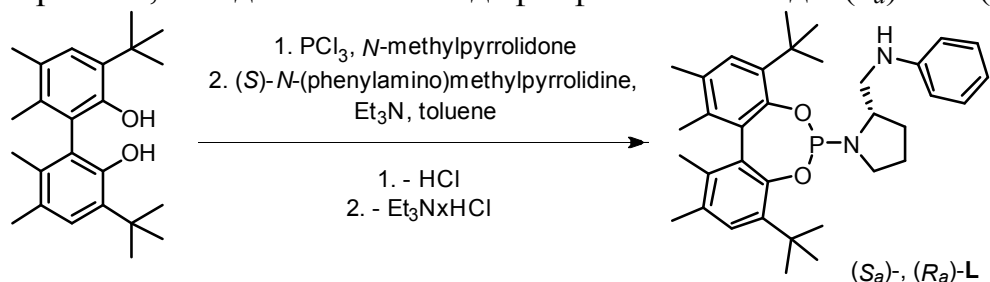
Исходя из этого механизма влияние природы периферического заместителя на каталитическую активность макроцикла определено будет связано с эффектами гетероатома, оказывающего действие на катион металла в молекуле фталоцианина, что в свою очередь определяет устойчивость тройного комплекса. Наблюдаемая нами зависимость скорости окисления ДТК от основности среды проходит через максимум в области рН 9-10, что отражает отсутствие процесса автоокисления ДТК, который характерен для цистеина и меркаптанов в сильно щелочных средах. Вероятнее, это обусловлено низкой основностью ДТК по сравнению с меркаптанами, что приводит к конкуренции за координационный центр между тиолат ионом и гидроксил ионом на стадии 1. Скорость замены OH⁻ на RS⁻ становится лимитирующей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (МК-2776.2015.3)

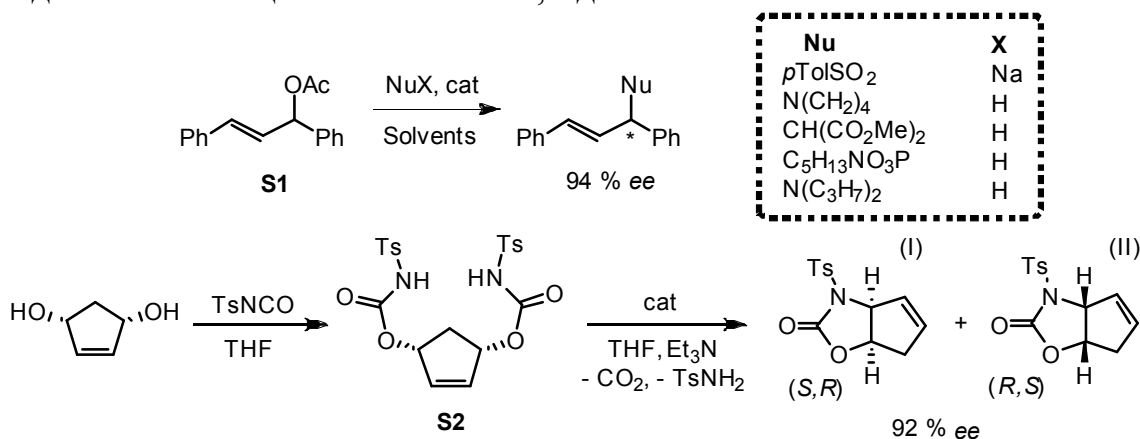
Новые диастереомерные *P,N*-бидентатные амидофосфитные лиганды на основе (*S_a*)- и (*R_a*)-VIPHEN-H₂ и их применение в асимметрическом металлокомплексном катализе

Чучелкин И.В. , Луговский В.В. , Захаров С.И. , Грошкин Н.Н.
РГУ имени С.А. Есенина, Рязань

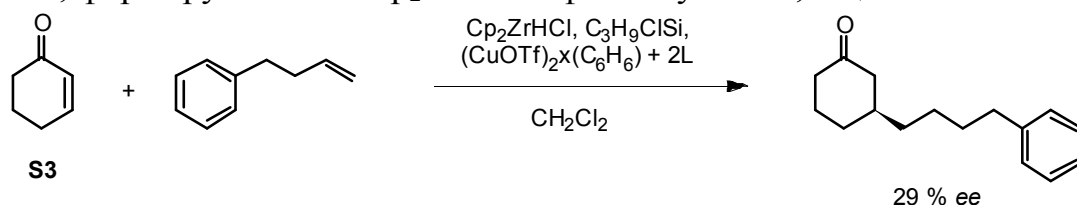
Взаимодействием (*S*)-*N*-(фениламино)метилпирролидина с хлорфосфитами на основе (*S_a*)- или (*R_a*)-VIPHEN-H₂ получены неизвестные ранее диастереомерные *P,N*-бидентатные амидофосфитные лиганды (*S_a*)- и (*R_a*)-**L**.



Для оценки эффективности новых индукторов хиральности были привлечены энантиоселективные Pd-катализируемые реакции аллильного замещения (*E*)-1,3-дифенилаллилацета **S1** и десимметризации бискарбамата *N,N'*-дитозил-мезо-циклопент-4-ен-1,3-диола **S2**.



С применением новых лигандов также была осуществлена Cu-катализируемая реакция сопряженного присоединения алкилциркониевого реагента, формируемого из Cp₂ZrHCl и фенилбутена-1, к циклогексенону **S3**.



Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00396-а.)

**Гидрокарбометоксилирование циклогексена в мягких условиях при
гомогенном катализе системой
 $\text{Ru}(\text{acac})_3 - \text{PPh}_3$ – моногидрат п-толуолсульфокислоты**

Баташев С.А. , Севостьянова Н.Т.
ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л.Н. Толстого», Тула

Гидрокарбометоксилирование представляет интерес как одностадийный способ получения разнообразных сложных эфиров из ненасыщенных соединений, спиртов и СО. На сегодняшний день наиболее хорошо изучено гидрокарбометоксилирование при катализе соединениями палладия. При использовании свободных органофосфинов и сильных протонных кислот в качестве промоторов реакция может протекать в растворе при 333-393 К и давлении СО 0,5-6,0 МПа. Однако каталитические свойства других платиновых металлов, в частности рутения, в этой реакции менее изучены. В данной работе представлены результаты исследования влияния п-толуолсульфокислоты ($\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) на каталитическую активность $\text{Ru}(\text{acac})_3$, промотированного свободным PPh_3 , в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена.

Кинетические исследования проводили в стеклянном реакторе, который помещали в стальной автоклав из диамагнитной стали. Все опыты проводили в среде толуола в условиях постоянства температуры (378 К) и давления СО (2,0 МПа). Используемый в качестве предшественника $\text{Ru}(\text{acac})_3$ хорошо растворялся в реакционной массе, образуя прозрачный раствор. В ходе экспериментов отбирали пробы реакционной массы, которые анализировали методом газо-жидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором.

Установлена экстремальная зависимость скорости гидрокарбометоксилирования циклогексена от концентрации $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и снижение скорости при добавлении свободной воды. При добавлении 0,1 моль/л воды в систему, содержащую $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{Ru}(\text{acac})_3$, $3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л PPh_3 и $6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, наблюдалось практически полное подавление гидрокарбометоксилирования, хотя при использовании предшественника $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ в близких условиях ранее отмечалось почти 1,5-кратное увеличение скорости. Следует отметить, что осадка мелкодисперсного рутения ни в одном опыте обнаружено не было, в то время как при использовании палладиевых предшественников в близких условиях в ряде случаев наблюдалось выпадение палладиевой черни, образующейся под действием водяного газа. В этой связи можно сделать вывод о более высокой стабильности рутениевых комплексов в условиях окислительно-восстановительной системы гидрокарбометоксилирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-00535-а.

Установление особенностей протекания гетерогенных реакций с участием параводорода

Буруева Д.Б.^{1,2}, Сальников О.Г.^{1,2}, Ковтунов К.В.^{1,2}, Коптюг И.В.^{1,2}

1. МТЦ СО РАН, г. Новосибирск
2. НГУ, г. Новосибирск

В настоящее время метод индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ) широко используется для значительного усиления сигнала ЯМР. Эффект ИППЯ наблюдается при условии парного присоединения двух атомов одной молекулы параводорода к кратной связи непредельного соединения, тем самым информация, извлекаемая из спектров ^1H ЯМР продуктов, может быть использована для установления механизма исследуемой реакции. В связи с этим, метод ИППЯ широко используется для изучения кинетики и механизмов реакций гидрирования в гомогенном и в последнее время в гетерогенном катализе.

В работе был разработан и предложен новый подход для исследования кинетики гетерогенного селективного гидрирования пропина с помощью метода ИППЯ [1]. Были оценены энергии активации как для парного, так и для непарного путей присоединения водорода. Было обнаружено, что при 175-275 °С энергии активации присоединения H_2 к тройной связи по парному и непарному путям имеют схожие значения (60-70 кДж/моль).

Исследование сильного взаимодействия металл-носитель методом ИППЯ позволило установить структуру активных центров для палладиевых катализаторов, ответственных за парный путь протекания реакции [2].

Метод ИППЯ был впервые использован для механистического исследования гетерогенной гидродесульфуризации тиофена. Известно, что процесс гидродесульфуризации тиофена может протекать по двум возможным маршрутам – гидрирования в дигидротиофен и тетрагидротиофен с последующим гидрогенолизом связи C-S и прямой гидродесульфуризации с образованием 1,3-бутадиена. Установлено, что в случае $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ гидродесульфуризация тиофена протекает преимущественно по пути гидрирования.

Работа поддержана грантами РФФИ 14-03-00374-а, 14-03-31239-мол-а и 14-03-93183 МСХ а.

1 – O. G. Salnikov, D. A. Barskiy, D. V. Burueva, *Appl. Magn. Reson.* **2014**, *45*, 1051-1061

2 – K. V. Kovtunov, D. A. Barskiy, O. G. Salnikov, D.V. Burueva, *ChemCatChem*, **2015**, Article in press, DOI: 10.1002/cctc.201500618

Влияние температуры и фазового состояния субстратов на конверсию этанола в линейные альфа-спирты в присутствии Au-Cu катализатора

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

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

Методами ионного обмена (ИО) и пропитки (ПР) получен образец Cu/Au/Al₂O₃ (ПР/ИО), содержащий 0.2 вес.% золота и 0.1 вес. % меди. Особенности каталитического действия Cu/Au/Al₂O₃ в зависимости от температуры реакции и фазового состояния реагентов изучены в прямой конверсии этанола в бутанол-1 и гексанол-1, которые являются ценными компонентами моторных топлив. Основные результаты приведены ниже.

Нагревание этанола, находящегося в сверхкритическом состоянии, приводит к накоплению продуктов его конверсии при температурах свыше 245 °С. Установлено, что при 275 °С конверсия этанола и селективность по спиртам (C₄+C₆) достигают своих максимальных значений, равных 34 и 92 %, соответственно. Понижение температуры реактора с 275 до 245 °С приводит к уменьшению конверсии этанола на 29 % и уменьшению селективности по спиртам (C₄+C₆) на 31 %. Снижение эффективности работы Au-Cu катализатора при 245 °С, можно объяснить высоким содержанием промежуточных соединений образования бутанола-1, таких как ацетальдегид и 2-бутен-1-ол. Их накопление в реакционной смеси свидетельствует о вероятном лимитировании скорости процесса стадией гидрирования 2-бутен-1-ола в бутанол-1. Повышение температуры с 275 до 295 °С приводит к увеличению конверсии этанола всего на 2 %, при этом селективность по целевым спиртам (C₄+C₆) снижается на 30 %. Анализ продуктов показывает, что снижение селективности по спиртам (C₄+C₆) при 295 °С обусловлено активизацией процессов дегидратации этанола, что приводит к увеличению выхода побочных продуктов – простых эфиров и олефинов. В целом, приведенные выше данные указывают на тот факт, что оптимальной для реакции является температура равная 275 °С.

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

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

Введении легких углеводородов в продукты богатого пламени метана как способ получения олефинов

Шаповалова О.В.¹, Погосян Н.М.^{1,2}, Погосян М.Дж.³, Арутюнов В.С.¹

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

2 РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

3 Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА, Ереван

На мировом рынке ощущается острая нехватка пропилена и более тяжелых олефинов, потребность в которых в настоящее время удовлетворяется в основном за счет пиролиза все менее доступной и дорогой нефти. Разработка методов получения олефинов C_3+ из легкого углеводородного сырья – этана и метана – имеет большое практическое значение.

В работе [1] было показано значительное влияние метана на состав продуктов окислительного крекинга этилена и пропана. Введение метана в реагирующую смесь значительно повышает выход пропилена, как предполагается, за счет участия в процессе окисления образующихся метильных радикалов. Образование значительного количества метильных радикалов увеличивает выход всех продуктов реакции, кроме CO. При высоких температурах присоединение метильных радикалов к этилену приводит в основном к образованию пропильных радикалов, что повышает выход пропилена.

В настоящей работе изучено влияние ввода углеводородов непосредственно в продукты богатого пламени метана, стабилизированного поверхностью проницаемой матрицы [2].

Литература

1. Погосян Н.М., Погосян М.Дж. Хим. ж. Армении, 2009, т.62, №3-4, с. 316.
2. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Рахметов А.Н., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н. // Известия РАН., сер. хим. 2013. № 7. с. 1504.

Моделирование процессов поверхностной сегрегации, наблюдаемых на поверхности обновляемых электродов из эвтектических сплавов

Чоба М.А.¹, Сафонов В.А.¹, Алешин Ю.К.²

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

Экспериментальные и теоретические исследования процессов самопроизвольного обогащения поверхности твердых сплавов отдельными компонентами (поверхностной сегрегации) на границе с растворами электролитов представляют большой научный и практический интерес. Это связано с тем, что именно поверхностная сегрегация компонентов играет определяющую роль в каталитических и коррозионных процессах, процессах разрушения материалов в агрессивных средах, при фазовых переходах в многокомпонентных системах, при разработке специальных методов обработки поверхности металлов, при решении ряда технологических задач в микроэлектронике и т.д.

В представленной работе с использованием традиционных электрохимических методов (импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии) исследованы временные эффекты, которые наблюдаются на механически обновляемых электродах из сплавов эвтектического типа Sn-Pb и Ag-Bi в растворах поверхностно неактивных электролитов. Показано, что с ростом времени контакта с момента обновления наблюдаются изменения измеряемых величин дифференциальной емкости на исследуемых электродах, которые свидетельствуют о протекании процессов обогащения поверхности атомами Sn и Bi, соответственно, т.е. эти компоненты проявляют поверхностно активные свойства. На основании анализа полученных результатов сделан вывод о том, что поверхностная сегрегация указанных компонентов обусловлена разницей величин обратимой работы образования поверхности компонентов сплавов и реализуется по механизму поверхностной диффузии от границ зерен поверхностно активных компонентов на свободные от них участки поверхности.

Проведены оценочные расчеты коэффициентов поверхностной диффузии. Представлена модельная интерпретация процессов сегрегации, протекающих на поверхности электродов из сплавов указанного типа.

Результаты сопоставлены с полученными методами AES, SIMS и ESCA данными для границы тех же сплавов с вакуумом. Высказаны и обоснованы предположения, позволяющие непротиворечиво интерпретировать различия в кинетике процессов поверхностной сегрегации, которые реализуются на разных межфазных границах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-05477).

Особенности процессов поверхностной сегрегации индивидуальных компонентов сплавов на границе с растворами электролитов

Чоба М.А.¹, Сафонов В.А.¹, Алешин Ю.К.²

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

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

К настоящему времени известно, что состав и структура поверхности сплавов могут существенно отличаться от их объемных характеристик. Одной из причин этого является самопроизвольный выход одного или нескольких компонентов на поверхность (поверхностная сегрегация). Механизм процесса представляет очевидный научный и практический интерес. Это связано с тем, что именно поверхностные характеристики металлов играют определяющую роль в катализе и электрокатализе, в процессах разрушения материалов в агрессивных средах, при решении ряда технологических задач в микроэлектронике и нанотехнологии. С появлением современных методов исследования поверхности сплавов на границе с вакуумом, таких как РФЭС и ОЖЕ, это явление исследуется во многих лабораториях мира. Но, несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ, вопросы, связанные с выяснением кинетики и механизма процессов поверхностной сегрегации на границе сплавов с вакуумом к настоящему времени недостаточно изучены. Кроме того, данные, полученные в условиях вакуума, представляющие интерес для фундаментальной науки, редко могут найти применение в практических аспектах, поскольку в реальных условиях процессы сегрегации идут на поверхности сплавов, контактирующих с газовой или жидкой фазой. Именно эффекты поверхностной сегрегации на границе сплавов с электролитами во многом определяют особенности их электрокаталитического и коррозионного поведения, а также являются ответственными за протекающие во времени процессы модификации структуры. В представленном докладе дан краткий обзор результатов примененного электрохимического подхода к исследованию процессов поверхностной сегрегации, реализующихся на границе *in situ* обновляемой поверхности электродов из бинарных сплавов с растворами электролитов. Используются методы импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии. В качестве объектов исследования выбраны сплавы различного фазового состава: двухфазные сплавы эвтектического типа, сплавы, в которых реализуется образование интерметаллических соединений, твердые растворы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Результаты исследований эффектов сегрегации на границе сплав-электролит сопоставлены с данными Оже-спектроскопии и РФЭС для границы тех же сплавов с вакуумом. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-05477).

Получение высших олефинов деоксигенацией стеариновой кислоты в присутствии никелевых нанокатализаторов

Данюшевский В.Я. , Беренблум А.С. , Кузнецов П.С. , Кацман Е.А.
Московский технологический университет (МИТХТ), Москва

Исследование деоксигенации стеариновой кислоты (Ст), получаемой из возобновляемого сырья (масел и жиров), до высших олефинов, является весьма актуальной задачей [1].

Проведение деоксигенации Ст на нанокатализаторе, содержащем 3,2% Ni на γ - Al_2O_3 при температуре 350°C и давлении водорода 15 атм в течение 2 ч (стандартные условия) показало, что конверсия Ст достигала 78,5% при селективности по гептадеценам 42,6%. Методами электронной микроскопии и микродифракции установлено, что этот катализатор содержит фазу Ni_3S_2 с размером частиц $4,7 \pm 0,7$ нм. Изучен химизм и разработана кинетическая модель реакции деоксигенации. Установлено, что при проведении реакции в атмосфере водорода низкопроцентный никелевый катализатор малоактивен в гидрировании олефинов. Наблюдаемое по кинетическим данным торможение олигомеризации олефинов, а значит и повышение селективности по ним, может объясняться образованием гидридов никеля, которые способны обрывать радикально-цепные процессы. Это также повышает селективность реакции в образовании олефинов.

На аналогичном по содержанию никеля катализаторе, нанесенном на силикагель КСКГ, в тех же условиях конверсия Ст достигает 98% при селективности 40%. Сравнение выхода по олефинам на катализаторах Ni/ Al_2O_3 и Ni/ SiO_2 в стандартных условиях показывает, что для носителя Al_2O_3 он составляет 33,5% против 39,2% для SiO_2 .

Понижение температуры до 325°C при проведении реакции на Ni/ SiO_2 позволяет достигнуть более высокого выхода по олефинам (44,5%), что еще более превышает выход олефинов на катализаторе Ni/ Al_2O_3 , малоактивного при этой температуре. Изучение кинетики реакции на Ni/ SiO_2 показало, что для обоих катализаторов математическая модель идентична.

Высокая селективность катализатора на SiO_2 , возможно связана тем, что введение в систему более кислотного носителя Al_2O_3 приводит к дополнительному ускорению побочной реакции олигомеризации.

Работа проведена при поддержке министерства Образования и Науки (№114120870179, проект №564).

Список литературы

Berenblyum A.S., Danyushevsky V.Ya., Katsman E.A., Shamsiev R.S., Flid, V.R. Specifics of the stearic acid deoxygenation reaction on a copper catalyst. *Petroleum Chemistry*, 2013, V. 53 (6), 362-366.

Парамагнитные комплексы никеля в каталитических реакциях формирования С-С-связи

Флид В.Р. , Замалютин В.В. , Дураков С.А. , Шамсиев Р.С.
Московский технологический университет, МИТХТ, Москва

Парамагнитные комплексы никеля являются потенциальными катализаторами или интермедиатами в серии важных каталитических процессов. Так соединения Ni (I) и Ni (III) обнаружены в реакциях гомо- и кросс-сочетания арилгалогенидов, олигомеризации пропена, тримеризации фенилацетилена, полимеризации стирола и норборнена, циклодимеризации норборнадиена (НБД). Тем не менее, их роль в катализе остается неясной.

При взаимодействии Ni II (all-C $_3$ H $_5$, 1-CH $_3$ C $_3$ H $_4$, 2-CH $_3$ C $_3$ H $_4$, 1-C $_6$ H $_5$ C $_3$ H $_4$) с НБД зафиксирован парамагнитный комплекс никеля (I). При 298K его относительная стационарная концентрация составляет 10 $^{-3}$ - 10 $^{-6}$ от общей концентрации никеля. В состав комплекса никеля (I) в качестве стабилизирующего лиганда входит молекула НБД. Зависимость концентрации парамагнитных частиц от строения Ni II указывает на возможное участие в формировании Ni (I) аллильного лиганда. Предложен механизм образования Ni (I). В его основе лежат реакции стехиометрического аллилирования НБД и кондиспропорционирования Ni II и Ni(НБД) $_2$. Основные стадии получили экспериментальное и теоретическое подтверждение при использовании модельных систем.

Очевидно, при формировании комплексов Ni (I) и Ni (III) существенную роль играют гидриды никеля. Экспериментально доказано их наличие в реакционной системе. В то же время наблюдаемые спектры ЭПР относятся к соединениям негидридной природы. Методом DFT/PBE теоретически обоснован «гидридный» маршрут в каталитической димеризации НБД. Тем не менее, его вклад в суммарный процесс, вероятно, незначителен.

Разработана серия высокоэффективных катализаторов на основе комплексов никеля с диазабутадиеновыми лигандами для гомосочетания арилгалогенидов. Новые катализаторы в низкой концентрации позволяют с высокими выходами получать биарилы различных типов, в том числе стерически затрудненные. Методом ЭПР-спектроскопии впервые зафиксирован и исследован парамагнитный комплекс никеля (I) – вероятный интермедиат каталитической реакции. На основании кинетических и спектральных данных предложен непротиворечивый механизм гомосочетания арилгалогенидов в присутствии комплексов никеля.

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

Молекулярный дизайн гомогенных и гетерогенизированных катализаторов для реакций с участием норборнадиена

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

Московский технологический университет, МИТХТ, Москва

Каталитические процессы с участием норборнадиена (НБД) открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов. Эффективное использование таких синтетических приемов как гомодимеризация, содимеризация, метатезис и нетрадиционное аллилирование широкого круга норборненов и норборнадиенов позволяет разработать уникальную стратегию получения карбоциклических структур, содержащих метиленовые, винильные и метиленциклобутановые фрагменты.

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 управления скоростью и селективностью различного уровня, в том числе осуществления энантиоселективных синтезов. Исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы.

В ряде случаев обнаружены парамагнитные комплексы никеля - потенциальные катализаторы или интермедиаты процессов с участием НБД. Предложен механизм формирования Ni (I). Основные стадии получили экспериментальное и теоретическое подтверждение. Тем не менее, роль парамагнитных комплексов никеля в катализе остается неясной.

Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры. Селективность и количество циклов зависят от состава каталитической системы и эффективного заряда на металле. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью и представляющих интерес в качестве сомономеров для получения модифицированных каучуков и газоразделительных мембран.

Разработаны технологичные гетерогенные катализаторы для реакций с участием НБД. Проведено сопоставление эффективности применения гомогенных и гетерогенных металлокомплексных катализаторов, выявлены общие черты и различия в реакционных механизмах.

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

Кинетика эпоксидирования аллилхлорида пероксидом водорода с использованием наноструктурированного силикалита титана в спиртах

*Флид В.Р.¹, Леонтьева С.В.¹, Флид М.Р.², Трушечкина М.А.², Сулимов А.В.³,
Овчарова А.В.³*

1. Московский технологический университет (МИТХТ), г. Москва
2. НИИЦ «Синтез», г. Москва
3. НГТУ им Р.Е. Алексеева, Н.Новгород

Среди α -оксидов эпихлоргидрин (ЭХГ) является одним из наиболее распространенных промышленных продуктов. Благодаря особенностям строения ЭХГ реагирует с различными классами соединений, что позволяет получать продукты, востребованные во многих отраслях промышленности (эпоксидные смолы, лаки, клея, каучуки и др.).

Одним из перспективных способов получения эпихлоргидрина является жидкофазное эпоксидирование аллилхлорида пероксидом водорода, экологически чистым окислителем, в органическом растворителе биоспирте (метаноле) в присутствии наноструктурированного силикалита титана.

Нами была изучена кинетика жидкофазного эпоксидирования аллилхлорида пероксидом водорода в биоспирте в присутствии силикалита титана с целью построения кинетической модели данного процесса.

С целью определения параметров предложенной модели и проверки её адекватности, мы провели несколько серий экспериментов, различающихся начальными условиями. В этих экспериментах мы варьировали высоту слоя катализатора, скорость потока ($(2-14.8) \text{ Ч } 10^{-5} \text{ л/с}$), температурный режим ($30-60^\circ\text{C}$), начальную концентрацию пероксида водорода ($0.11-2.28 \text{ моль/л}$), начальную концентрацию хлористого аллила ($1.37-4.86 \text{ моль/л}$), и концентрацию метанола ($14.03-24.16 \text{ моль/л}$).

Статистическая обработка кинетической модели с использованием критерия Фишера показала, что при уровне значимости 0.05 предлагаемая модель адекватно описывает экспериментальные данные и предоставляет средства для прогнозирования состава реакционной смеси в широком диапазоне переменных факторов при различной конверсии пероксида водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение о предоставлении субсидии № 14.577.21.0093, уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0093).

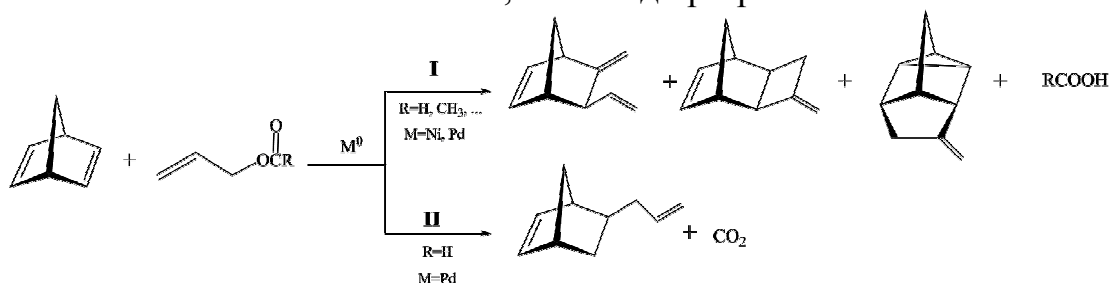
Регулируемая вариативность процессов переноса водорода при каталитическом аллилировании норборнадиена сложными аллиловыми эфирами в присутствии комплексов никеля и палладия

Дураков С.А., Флид В.Р.

Московский технологический университет, МИТХТ, Москва

Важное место в группе реакций по образованию новых углерод-углеродных связей занимают превращения с участием норборнадиена (НБД). Одной из наиболее интересных реакций НБД и его производных является их аллилирование, позволяющее разработать уникальные стратегии для получения карбоциклических структур, содержащих метиленовые, винильные, аллильные и метиленициклобутановые фрагменты.

Особенностью этой реакции является регулируемая вариативность характера присоединения к НБД аллильного фрагмента, который может претерпевать значительные изменения, вплоть до разрыва С-С-связи:



Принципиальное отличие между направлениями I и II заключается в том, что в первом случае аллильная группа, присоединяясь к НБД, теряет атом водорода (окислительное аллилирование), а во втором - присоединяет его (восстановительное аллилирование). При использовании аллилформиата возможна реализация обоих направлений одновременно.

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере аллилирования НБД показана возможность регулирования скорости и селективности различного уровня для реакций этого типа.

Каталитическое аллилирование НБД характеризуется высокой атомной эффективностью и минимальным количеством побочных продуктов. Разработаны концепции проведения никель- и палладий-катализируемых реакций с участием легко доступных реагентов – аллилового спирта и монооксида углерода, генерирующих *in situ* аллильные фрагменты.

Подробно исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы. Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры.

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

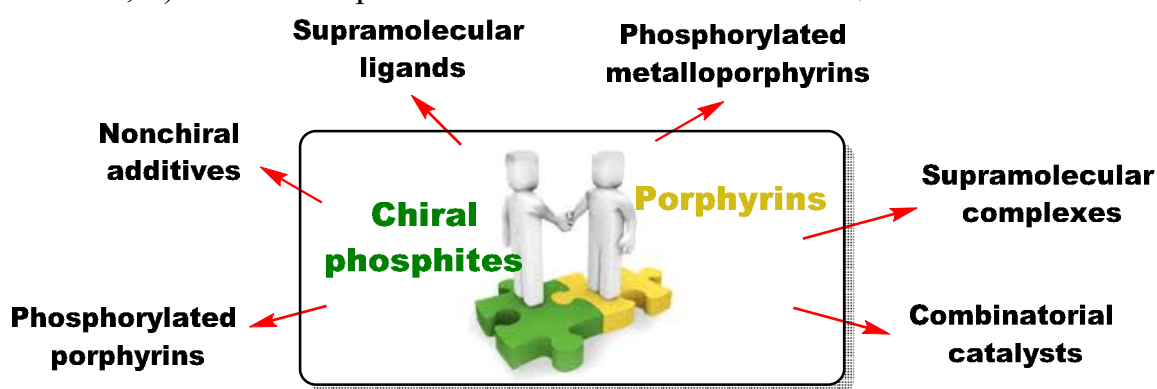
Супрамолекулярные асимметрические каталитические системы на основе хиральных фосфитов и металлопорфиринов: варианты дизайна и синтеза

Гаврилов К.Н. , Максимова М.Г. , Луговский В.В.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

Металлокомплексный асимметрический катализ является эффективным инструментом синтеза энантио чистых или, в общем случае, энантиоизбыточных органических и элементоорганических соединений, поскольку при общих низких затратах обеспечивает высокие химические выходы и высокую степень энантиомерной чистоты конечных продуктов.

В состав ключевого каталитического интермедиата, помимо центрального атома (иона) - комплексообразователя, входят координированные молекулы субстрата, реагента и хирального лиганда. При этом металлический центр обуславливает низкоэнергетический путь реакции, в то время как лиганд регулирует его реакционную способность и обеспечивает эффективный перенос хиральности. Соответственно, повышенное внимание исследователей привлекают супрамолекулярные каталитические системы, имеющие общие черты с ферментами.

Рассмотрены результативные подходы к конструированию супрамолекулярных энантиоселективных палладиевых катализаторов с привлечением: а) металлопорфиринов в качестве нехиральных добавок; б) хиральных индукторов фосфитной природы с фрагментами порфиринов и металлопорфиринов; с) молекулярных лигандных и координационных ансамблей; d) комбинаторных каталитических композиций.



Такие подходы нашли успешное применение в ряде энантиоселективных Pd-катализируемых реакций аллильного замещения и десимметризации, в том числе используемых в асимметрическом синтезе ценных органических и природных соединений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 14-13-01383

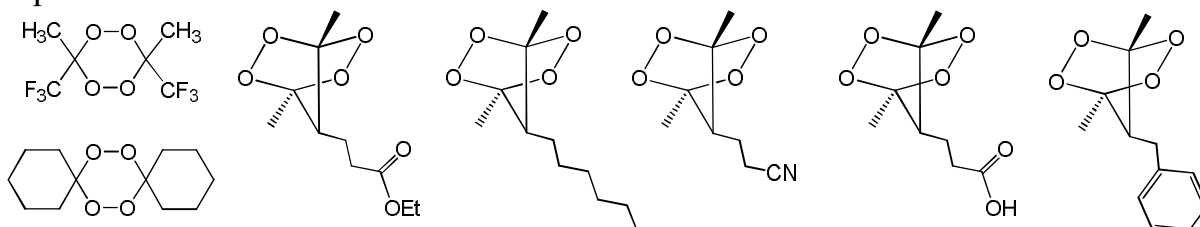
Каталитическое разложение 1,2,4,5-тетраоксанов: хемилюминесцентное исследование

Газеева Д.Р.¹, Васильев В.Ю.², Семенова И.П.², Галимов Д.И.¹

1. ИНК РАН, Уфа

2. ФГБОУ ВПО БГПУ им. М. Акмуллы, Уфа

1,2,4,5-Тетраоксаны – соединения, содержащие две пероксидные группы в шестичленном гетероцикле, обладают широким спектром биологической активности и очень эффективны как антималярийные, антигельминтные средства. В тоже время механизм их терапевтического действия до сих пор является предметом дискуссии. Известно лишь, что ключевую роль в этом процессе играет взаимодействие двухвалентного железа с О-О связью тетраоксанов.



В данной работе изучены темновые и световые процессы, протекающие при каталитическом разложении 1,2,4,5-тетраоксанов под действием железа(II) в составе металлоорганического соединения – ферроцена Cp_2Fe . С применением методов УФ-, ИК-, масс-спектрометрии и на основании данных иодометрического титрования установлено, что взаимодействие исследуемых тетраоксанов с Cp_2Fe , в отличие от неорганических солей Fe(II) , протекает нестехиометрически и носит каталитический характер с образованием в качестве основных продуктов реакций моно- и дикарбонильных соединений. Обнаруженный эффект представляется важным в связи тем, что в живой биосистеме организма человека также протекают ферментативные редокс-процессы с участием разновалентных ионов железа.

Кроме того, взаимодействие всех исследуемых тетраоксанов с Cp_2Fe сопровождается низкоинтенсивной ХЛ, которая значительно усиливается в присутствии активатора свечения – родамина 6Ж. Изучены кинетические, концентрационные закономерности и спектральный состав ХЛ. Также определены квантовые выходы прямой и активированной ХЛ, идентифицированы эмиттеры ХЛ. Установлено, что благодаря высокой каталитической активности Cp_2Fe и эффективности усиления ХЛ родамином 6Ж, хемилюминесцентный метод анализа позволяет достичь пикомолярные (10^{-12} моль/л) пределы обнаружения 1,2,4,5-тетраоксанов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 14-03-01025_а.

Альдольная конденсация н-бутаналь на цирконий-содержащих цеолитных катализаторах

Коц П.А.¹, Иванова И.И.¹

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

В промышленности альдольную конденсацию н-бутаналь используют для получения 2-этилгексеналь. В дальнейшем 2-этилгексеналь гидрируется до 2-этилгексанола, важнейшей пластифицирующей добавки к ПВХ-композитам. На сегодняшний день в промышленности в качестве катализатора альдольной конденсации используют водный раствор щелочи, что связано с образованием большого количества побочных продуктов и коррозией оборудования. Основные оксидные катализаторы также являются активными в этой реакции. В работах Белла и соавт. показано, что твердые льюисовские кислоты способны активировать бутаналь за счет поляризации C=O связи. Недавние исследования, указывают, что цирконий-содержащие цеолиты проявляют повышенную активность в альдольной конденсации. Эти материалы имеют в своей структуре частично гидролизованные «открытые» $Zr(OH)(OSi)_3$ и полностью конденсированные «закрытые» $Zr(OSi)_4$ льюисовские кислотные центры изолированные в силикатной матрице.

Цель настоящего исследования – установление механизма альдольной конденсации бутаналь на цирконий-содержащих цеолитных катализаторах. Реакцию проводили в дифференциальном реакторе. Пиридин, 2,6-дитретбутил пиридин и диоксид углерода использовали как молекулы зонды в экспериментах с *in situ* отравлением.

Кинетический анализ показал, что реакция подчиняется механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, предположительно енолизация бутаналь является скоростью лимитирующей стадией. Добавки в сырье пиридина приводили к дезактивации всех кислотных центров и падению активности до нуля. Пиридин с третбутильными зонтиками дезактивировал селективно открытые центры, что позволило определить их вклад в общую активность. Диоксид углерода, который использовался как кислотный яд, приводил к сильному падению активности с образованием гидрокарбонатов, что указывает на участие основных центров (кислорода решетки) в катализе. На основании полученных данных предложен тандемный механизм с участием пары кислород-цирконий.

Резонансная многофотонная диссоциация молекулы оксида азота (II)

*Малышев Н.С.¹, Озеров Г.К.¹, Куверова В.В.¹, Адамсон С.О.²,
Голубков Г.В.¹, Голубков М.Г.¹*

1. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва
2. Химический факультет МГУ, Москва

Оксид азота (NO) играет важнейшую роль в жизни человека, поскольку является мощным внутренним регулятором внутриклеточных и метаболических процессов. Обнаружение процесса синтеза молекул NO внутри живых клеток привело к поиску возможных путей его ускорения или замедления при взаимодействии с нервной, эндокринной и иммунной системами организма. В связи с этим возникло направление биофизических исследований - «NO-биология», которое открыло принципиально новые возможности для развития современной медицины [1]. В 1998 году за установление фундаментальной роли молекулы NO в кардиологии троим американским ученым R. Furchgott, Luis J. Ignarro и Ferid Murad была присуждена Нобелевская премия [2].

В ионосфере возмущение окиси азота (NO) влияет на глобальное распределение ионосферных параметров во время геомагнитной бури [3]. В стратосфере молекулы NO и NO₂, образуясь за счет фотохимического окисления азота под действием ультрафиолетового излучения Солнца, участвуют в процессах разрушения озона [4].

В представленном докладе рассматривается процесс многофотонной диссоциации невозбужденной молекулы NO, протекающий с участием промежуточных ридберговских состояний, которые заселяются слабым пробным полем и распадаются за счет неадиабатических переходов в преддиссоционные состояния валентных конфигураций. Проанализирована роль пондеромоторного взаимодействия, возникающего при воздействии на рассматриваемую систему интенсивного электромагнитного монохроматического излучения. Предложен теоретический подход, позволяющий описать динамику процесса фотодиссоциации. Рассмотрены возможности лазерного стимулирования реакции, которые сводятся к поиску таких областей изменения частот и напряженностей интенсивного лазерного излучения, где достигается наибольшая эффективность резонансного фотопроцесса.

1. *Ванин А.Ф.* Оксид азота в биологии: история, состояние и перспективы исследований // Биохимия. 1998. Т. 63. N. 7. С. 867.
2. *Ванин А.Ф.* // Природа. 1999. N. 1. С. 1.
3. *Кореньков Ю. Н., Бессараб Ф. С., Клименко В.В., и др.* // Химическая физика. 2013. Т. 32. N. 9. С. 54.
Зеленин К.Н., Алексеев В.В. Химия общая и биоорганическая. Санкт-Петербург: ЭЛБИ, 2003.

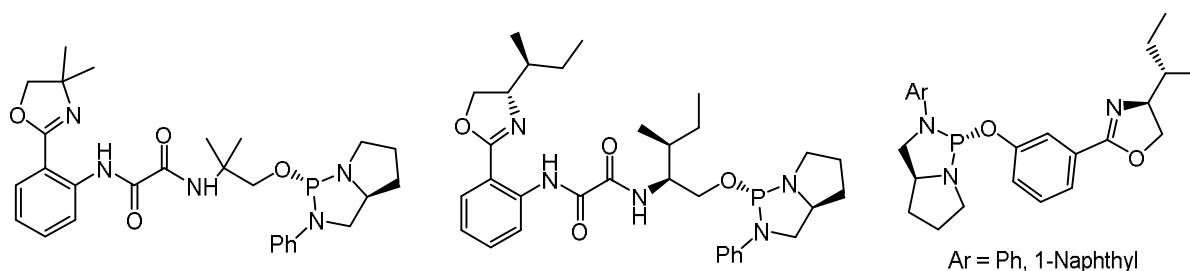
Асимметрические индукторы фосфитной природы с оксазолиновыми заместителями

Новиков И.М. , Ширяев А.А. , Гаврилов К.Н.

РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

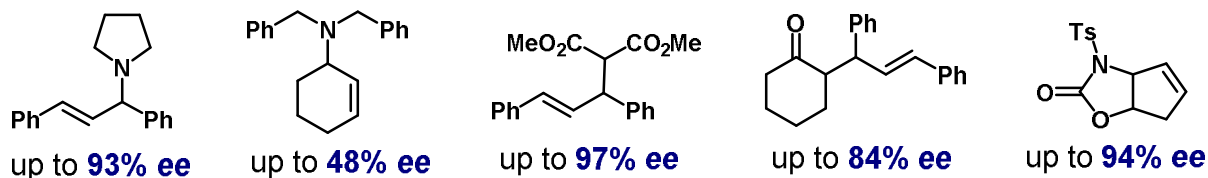
Асимметрические превращения, катализируемые комплексами переходных металлов с хиральными фосфорсодержащими лигандами, представляют собой эффективную методологию синтеза энантиоочищенных органических и элементоорганических соединений. Такие вещества широко используются при получении лекарственных препаратов и витаминов, химических средств защиты растений, душистых веществ и пищевых добавок, хиральных полимеров и материалов с нелинейными оптическими свойствами. В частности, аллильные амины представляют собой важную группу соединений, применяющуюся при построении молекул α - и β -аминокислот, алкалоидов, производных углеводов, а также азагетероциклов.

Путём простых конденсационных процессов были получены неизвестные ранее P^*,N -содержащие лиганды, располагающие оксазолиновыми фрагментами:



К установлению их состава, строения и стереохимических характеристик были привлечены методы ЯМР ^{31}P , ^1H и ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

С их участием успешно реализованы значимые энантиоселективные реакции аллильного замещения и десимметризации, катализируемые комплексами палладия и рутения:



Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00396-а)

Железо-нанесенные катализаторы синтеза Фишера-Тропша, промотированные медью: динамика образования карбидов.

Панкина Г.В. , Казак В.О. , Чернавский П.А.

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

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) - метод превращения синтез-газа, получаемого из угля, природного газа или биомассы в жидкое топливо и полезные углеводороды. Медь и калий наиболее часто используют в качестве химических промоторов для промышленных железосодержащих катализаторов СФТ, однако, влияние Cu в таких катализаторах остается наименее исследованным [1-2].

В настоящей работе изучено влияние промотора меди на процесс образования карбидов железа в процессе активации катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ монооксидом углерода и синтез-газом H_2/CO .

Кинетика образования карбидов железа в процессе активации железонанесенного катализатора $\text{Fe-Cu}/\text{SiO}_2$ синтеза Фишера-Тропша, монооксидом углерода и синтез-газом исследована магнитометрическим методом *in situ*.

Установлено, что в токе CO и в CO/H_2 присутствие меди ведет к уменьшению температуры начала восстановления гематита до магнетита и образования карбида Хэгга $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$. Причем, скорость образования карбида при восстановлении магнетита для катализаторов как Fe/SiO_2 , так и $\text{Fe-Cu}/\text{SiO}_2$ почти на 2 порядка меньше, чем в реакции восстановления гематита до магнетита как в CO, так и в CO/H_2 .

Степень превращения магнетита в карбид в CO и CO/H_2 для Fe/SiO_2 одна и та же и составляет 75%, а для FeCu/SiO_2 – 63 и 77%, соответственно. Т.е., степень превращения магнетита в карбид для промотированного катализатора выше при восстановлении в смеси CO/H_2 .

1. V.R.R. Pendyala, U.M. Graham, G. Jacobs, H.H. Hamdeh, B.H. Davis //Catal. Lett. 2014. V.144. P. 1704.
2. R.J. O'Brien, B.H. Davis //Catal. Lett. 2004. V.94. P. 1.

Влияние промоторов К и Си на кинетику карбидирования железа в катализаторе Fe/SiO₂

Чернавский П.А. , Панкина Г.В.

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

Промоторы К и Си являются «классическими» промоторами промышленных катализаторов синтеза Фишера-Тропша (Ф-Т). Тем не менее, роль этих промоторов остается до конца не выясненной и является предметом многочисленных публикаций.

Основная масса работ посвященных этой теме имеет дело с соосажденными железосодержащими катализаторами с сравнительно малой удельной поверхностью. Что касается нанесенных систем, то в этом случае работы малочисленны, однако, очевидно отличие этих катализаторов от приготовленных методом соосаждения.

Известно, что в Fe-содержащих катализаторах Ф-Т каталитически активным компонентом служит карбид Хегга (Fe₅C₂), который образуется или в процессе предварительного восстановления в синтез газе или в чистом СО. Кинетика процессов протекающих при восстановлении исследована сравнительно мало и оставляет много вопросов.

В настоящей работе для исследования кинетики топохимических превращений сопровождающих восстановление катализатора в токе СО или синтез газа использован метод непрерывной регистрации намагниченности как в изотермическом, так и в неизотермической режиме проведения процесса.

В результате проведенного исследования показано, что реакция восстановления протекает в два этапа с существенно различными константами скоростей. На первом этапе образуется магнетит, который в последующем восстанавливается до карбида. Установлено, что присутствие К значительно понижает скорость образования магнетита как при восстановлении в СО (в 7-8 раз) так и при восстановлении в СО/Н₂ (в 1,5-1,3 раза). Напротив, на стадии образования карбида К оказывает заметное ускоряющее действие (в 1,5 в СО и 1,3 в СО/Н₂). В присутствии Си во всех случаях наблюдается ускорение процессов восстановления, однако, на стадии образование карбида эффект меди заметно больше. Так при восстановлении в СО/Н₂ присутствие меди ускоряет реакцию образования карбида в 6 раз.

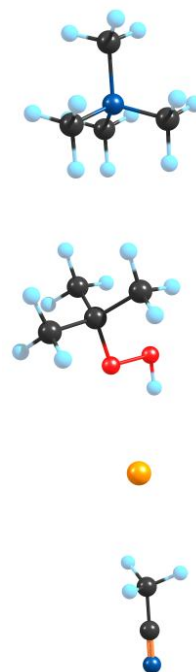
Стадия комплексообразования в процессе каталитического распада третичных гидропероксидов в присутствии бромидов тетраалкиламмония

Берестнева Ю.В.¹, Ракиа Е.В.¹, Туровский Н.А.², Зубрицкий М.Ю.¹,
Гребенюк С.А.¹

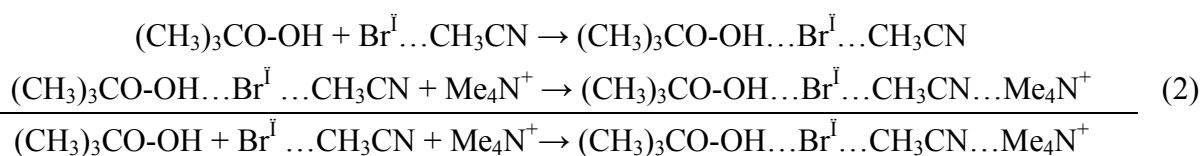
1. ГУ "ИНФОУ", г. Донецк
2. ДонНУ, г. Донецк

Систематические кинетические исследования каталитического распада пероксидных соединений (гидропероксидов, диацильных пероксидов, пероксидов кетонов) в присутствии бромидов четвертичного аммония (Alk_4NBr) выявили наличие стадии комплексообразования между пероксидом и катализатором.

В работе проведено комплексное исследование стадии комплексообразования третичных гидропероксидов с бромидом тетраалкиламмония, исследовано влияние природы катиона Alk_4NBr , гидропероксида и растворителя на термодинамические параметры образования комплекса гидропероксид - Alk_4NBr , что является необходимым для выявления причин активации гидропероксидов в присутствии катализаторов такого типа. На основе результатов квантово-химических и ЯМР спектроскопических исследований предложена модель комплекса гидропероксид *трет*-бутила - бромид тетраметиламмония в виде субстратора разделенной ионной пары с одной молекулой растворителя (ацетонитрила). Рассмотрены возможные пути образования предполагаемого комплекса $(\text{CH}_3)_3\text{CO-OH}$ с Me_4NBr :



- по механизму выменивания – когда молекула гидропероксида замещает молекулу растворителя в ассоциатах типа сольватора разделенной ионной пары (уравнение (1));
- постадийное образование комплекса при взаимодействии гидропероксида с сольватированным анионом (уравнение (2)), с последующим взаимодействием с катионом



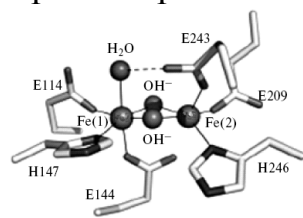
Уникальная оксигеназа sMMO: механизм и химические модели

Штейнман А.А.

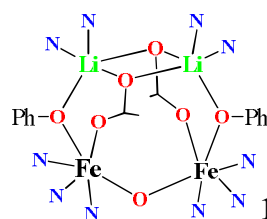
ИПХФ РАН, Черноголовка

Создание эффективных химических аналогов метанмонооксигеназ (ММО), осуществляющих мягкое и селективное окисление CH_4 в метанол, до сих пор привлекает большое внимание [1]. Активный центр (АЦ) sMMO содержит 2Fe, связанных ОСО-мостиком. Активация O_2 в этом АЦ идет путем последовательного образования интермедиатов: пероксидного **P** и диферрильного **Q**, способного отрывать атом Н от алканов, включая CH_4 .

Ранее нами впервые: 1) Выдвинута концепция мостикового механизма активации O_2 в АЦ sMMO [2,3], получившая признание; 2) Для биядерных комплексов железа показан перенос феррильного атома О в С-Н связь [4]; и 3) Синтезированы ранние химические модели АЦ sMMO [5].



АЦ sMMO



С целью поиска более эффективных моделей sMMO был синтезирован новый гептадентатный лиганд L и на его основе приготовлен комплекс $[\text{Fe}_2\text{OL}_2]^{2+}$, который, согласно РСА, имеет строение тетраядерного гетерокластера **1** [6]. В этом кластере связи ОСО с Fe являются наиболее слабыми и потому рвутся с заменой их на молекулы растворителя или субстрата, указывая на лабильные координационные места в **1**, нужные для каталитической активности. Изучено окисление ряда углеводородов H_2O_2 при катализе этим комплексом. Характер образующихся продуктов и тесты на механизм доказывают участие феррильного интермедиата в этих процессах. Низкотемпературные УФС и ESI-MS позволили обнаружить пероксидный интермедиат $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2)\text{L}_2]$, находящийся в равновесии с диферрильным интермедиатом $[(\text{Fe}=\text{O})_2(\text{O})\text{L}_2]$, который и является ключевым окислителем в изучаемом процессе [6]. Это – первая эффективная окислительная система, которая моделирует образование и взаимопревращение **P**- и **Q**-подобных интермедиатов.

1. A. A. Shteinman. Bio-Inspired Methane Oxidation in “Methane in the Environment”, Ed. A. Basile, Nova Sci. Publ., 2013, 322-357.
2. A. A. Shteinman, *FEBS Lett.*, 1995, **362**, 5-9.
3. A. A. Shteinman, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 1998, **3**, 325-330.
4. A. A. Штейнман *et al*, *Mendeleev Comm.* 1996, 119-121.
5. A. A. Штейнман *et al*, *Кинетика и катализ*, 1998, **39**, 858-862.
6. B. Das, A. A. Shteinman *et al*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 3590-3601.

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы палладия в гомогенном катализе гидрирования алкенов и алкинов

Столяров И.П., Якушев И.А., Чураков А.В.
ИОНХ РАН, Москва

В молекулах таких комплексов атомы палладия и др. металла расположены на коротких расстояниях (меньше суммы ковалентных радиусов атомов) и связаны между собой четырьмя карбоксилатными мостиками. Квантовохимические расчеты не подтвердили гипотезы о наличии связи металл-металл в этих соединениях, но вопрос о влиянии второго атома металла на реакционную способность палладия оставался открытым. Каталитические свойства самих комплексов до сих пор были изучены поверхностно, но некоторые из них оказались хорошими прекурсорами для получения биметаллических катализаторов. При восстановлении водородом в жестких условиях комплексов $\text{PdZn}(\text{OAc})_4$ и $\text{PdCu}(\text{OAc})_4$ были получены интерметаллиды PdZn и PdCu , способные катализировать парциальное гидрирование алкинов с высокой селективностью [1, 2].

Синтезированы новые комплексы этого типа и строение одного из них - $\text{PdIn}(\text{OAc})_5$ установлено методом РСТА. Межатомное расстояние $\text{Pd}\cdots\text{In}$ в нем равно 2,74 Å. При проверке каталитической активности гетерометаллических комплексов в реакции гидрирования алкенов в среде ДМФА установлено, что в отличие от $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ они не разрушаются в ходе реакции и катализируют гомогенное гидрирование стирола до этилбензола. При этом максимальную каталитическую активность проявили $\text{PdGa}(\text{OAc})_5$ ($\text{TOF } 220 \text{ h}^{-1}$) и $\text{PdIn}(\text{OAc})_5$ (75 h^{-1}), а минимальную $\text{PdCu}(\text{OAc})_4$, $\text{PdCd}(\text{OAc})_4$ и $\text{PdPb}(\text{OAc})_4$. Для комплексов палладия с редкоземельными металлами TOF лежит в диапазоне $10\text{-}50 \text{ h}^{-1}$. В конкурентной реакции в растворе $\text{PdCu}(\text{OAc})_4$ обнаружен эффект значительного ускорения гидрирования фенилацетилена в присутствии стирола. Селективность по стиrolу в растворах $\text{PbPd}(\text{OAc})_4$ достигает 96-98 % при конверсии фенилацетилена 99%. Обсужден механизм реакции гидрирования в растворах гетерометаллических комплексов палладия.

[1] O. P. Tkachenko, A. Yu. Stakheev, L. M. Kustov, I. V. Mashkovsky, M. van den Berg, W. Gr̃nert, N. Yu. Kozitsyna, Zh. V. Dobrokhotova, V. I. Zhilov, S. E. Nefedov, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev, *Catalysis Letters* **112** (2006) 155.

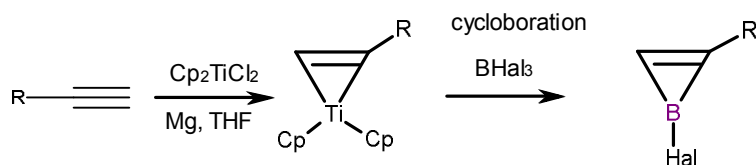
[2] P.I. Markov, G.O. Bragina, G.N. Baeva, O.P. Tkachenko, I. V. Mashkovsky, N. Yu. Kozitsyna, Y.A. Yakushev, M. N. Vargaftik, A. Yu. Stakheev, *Catalysis Letters* (в печати)

Механизм трансметаллирования алкилтитанацклопропена с помощью хлорида бора: квантовохимический подход

Тюмкина Т.В. , Хафизова Л.О. , Исламов Д.Н. , Хусаинова Л.И. ,
Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

Реакция трансметаллирования или обмена лигандами между металлами широко используется в синтетической практике. Экспериментальный и теоретический механизм данной реакции в литературе широко обсуждается в приложении только к известным синтетически значимым процессам, таким как реакции Негиши, Сузуки, Стилла [1], так как является ключевой стадией в реакциях кросс-сочетания. Однако механизм трансметаллирования в трёхчленных циклах неизвестен, хотя ряд примеров реакций прямого циклоалюминирования [2] и циклоборирования [3] олефинов с получением замещённых 1-этил-алюмина- и 1-галоген-борациклопропанов описан. С целью прогнозирования целевого синтеза труднодоступных 1-галоген-бориренов в данной работе проведено квантовохимическое исследование (PBE/3z, Природа 6.0 [4]) механизма трансметаллирования титанацклопропенов с помощью хлорида бора, ключевой стадии циклоборирования ацетиленов.



В результате были найдены термодинамические и активационные параметры элементарных стадий всех возможных маршрутов реакции. На основании полученных данных была предложена теоретически обоснованная схема реакции, включающая двухстадийный механизм образования борирена через внутримолекулярную трансформацию бор-титанового интермедиата, первоначально образующегося при взаимодействии исходных реагентов. Таким образом, нами подтверждена возможность получения новых 1-хлор-2-алкил-бориренов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 14-03-00295.

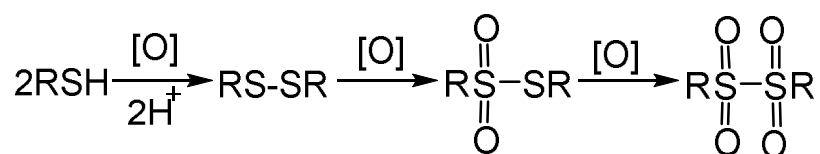
Литература:

- [1] A. Casado, P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 8978.
- [2] У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, А.П.Золотарев, Р.Р.Муслухов, Г.А.Толстикова, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1989, 207.
- [3] Л.И. Хусаинова, Л.О. Хафизова, Т.В. Тюмкина, У.М. Джемилев, *ЖОрХ*, 2015, 51, 1551.
- [4] D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 281, 151.

Механизмы окисления меркаптанов и тиокарбаматов в присутствии гомогенных фталоцианиновых катализаторов

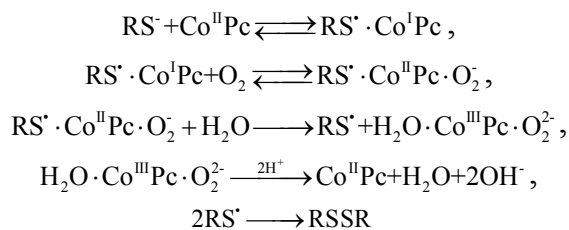
Вашурин А.С.
ИГХТУ, Иваново

Использование при жидкофазном окислении меркаптанов (RSH) фталоцианиновых катализаторов позволяет повысить селективность процесса и создать мягкие условия его протекания. Это обуславливает, то, что в качестве продукта окисления, возможно, преимущественно получать дисульфиды. Использование же неорганических катализаторов не позволят контролировать данный процесс, и окисление идет дальше.



Некоторые дисульфиды имеют практически важное значение, например при окислении N,N-карбомодитиолата образуется тиурам E, который находит дальнейшее применение в тонком органическом синтезе.

Полученные экспериментальные и расчетные данные позволили предложить механизм для гомогенного процесса, который включает в себя ряд элементарных стадий



Выявлено, что стадия разрушения промежуточного комплекса с общим зарядом лимитирует протекание реакции.

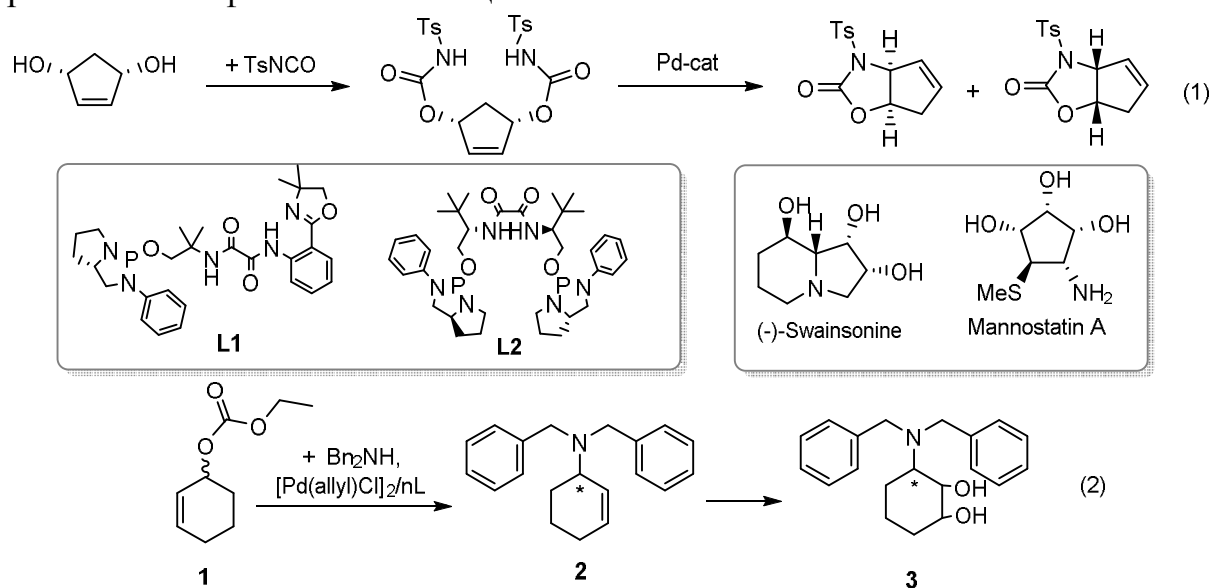
С учетом равновесного состояния первых двух этапов и равновесной константы скорости прямой и обратной реакций получено формальное кинетическое описание процесса, которое линеаризуется в координатах Лайнуивера-Бёрка, что находится в хорошем согласии с экспериментом.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (2293) и частичной финансовой поддержке гранта Президента России для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект № МК-2776.2015.3).

Получение биоактивных ингибиторов методом асимметричного металлокомплексного катализа

Жеглов С.В., Гаврилов В.К., Филиппова Т.В., Зимарёв В.С., Гаврилов К.Н.
ФГБОУ ВПО Рязанский государственный университет имени С.А.
Есенина, Рязань.

Поиск фармакологических ингибиторов различных биологических процессов является важным направлением получения новых лекарственных препаратов. Например, ингибиторы гликопротеиновых процессов способны блокировать нормальную переработку сложных олигосахаридов на вирусные гликопротеины (mannostatin A и (-)-swainsonine), а 2,6,9-тризамещенные пурины могут ингибировать циклин-зависимые киназы, играющие ключевую роль в смене фаз клеточного цикла.



Одним из методов получения таких соединений является энантиоселективный металлокомплексный катализ. Полученная нами каталитическая система на основе лиганда **L1** показала до 94 % *ee* в реакции десимметризации *N,N'*-дитозил-бискарбамата циклопентендиола, продукты которой могут быть преобразованы в mannostatin A и (-)-swainsonine (Схема 1).

N,N-дибензилциклогекс-2-ен-1 амин получен с выходом до 97 % *ee* (Схема 2). При этом наиболее эффективной оказалась каталитическая система на основе лиганда **L2**. Полученное соединение играет ключевую роль в синтезе диола **3** – предшественника тризамещенного пурина [1].

[1] J. N'gompaза-Diarra, K. Bettayeb, N. Gresh, L. Meijer, N. Oumata, *Eur. J. Med. Chem.*, 2012, 56, 210.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках НИР по госзаданию № 2014/378 (проект № 1901).

ПРОЦЕССЫ И МЕХАНИЗМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Перспективные методы получения и свойства консолидированных порошковых наноматериалов

Альмов М.И.

ИСМАН, г. Черноголовка

Многие проблемы создания материалов с заданными свойствами могут быть успешно решены методами порошковой металлургии, первое сообщение о которой опубликовано в 1827 г. П.Г. Соболевским [1]. В 1920 г. А. Гриффитс [2] впервые предсказал возможность значительно увеличить прочность за счет уменьшения размера зерна: «Можно поднять точку предела текучести материала путем его «измельчения», пока не будет достигнута теоретическая прочность». Значительный импульс получили исследования малоразмерных объектов для создания материалов по принципу «снизу вверх» после лекции Р. Фейнмана в 1959 г. "Внизу полно места: приглашение войти в новый мир физики" [3]. В 1981 г. Г. Гляйтер показал возможность создания консолидацией нанопорошков материалов с размерами зерен менее 100 нм [4].

К настоящему времени разработаны методы порошковой металлургии получения материалов в виде порошков, высокоплотных материалов, материалов с заданной пористостью, покрытий с уникальными свойствами. Определены факторы, влияющие на свойства нанопорошков, полученных разными методами. Получены сведения об особенностях структуры нанокристаллических материалов (размер зерен, значительная доля границ раздела и их состояние, пористость и другие дефекты структуры), определяющихся методами их получения и оказывающих существенное влияние на их свойства. Разработаны модели спекания порошковых наноматериалов. Определены перспективные области применения консолидированных порошковых наноматериалов.

1. Соболевский П.Г. Об очищении и обработке сырой платины. Порошковая металлургия. 1977. № 4. С.1-6.
2. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids. Phil. Trans. Roy. Soc. (London). 1921. A221. P.163-198. (А. Гриффитс. Явления разрушения и течения в твердых телах. МиТОМ. 1995. № 1. С.9-14.)
3. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики// Рос. хим. ж., 2002, Т. XLVI. № 5. С. 4-6.
4. H. Gleiter. In: Deformation of Polycrystals. Proceedings of the 2nd RISO International Symposium on Metallurgy and Materials Science. (Eds N. Hansen, A. Horsewell., T. Leffers, H. Litholt). RISO National Laboratory, Roskilde, 1981. P. 15.

Особенности формирования гибридных структур монослойного дисульфида молибдена с молекулярными и наноразмерными гетерокомпонентами

Голубь А.С.¹, Лененко Н.Д.¹, Головешкин А.С.¹, Бушмаринов И.С.¹,
Бузин М.И.¹, Цикалова М.В.¹, Зайковский В.И.^{2,3}

1. ИНЭОС РАН, г. Москва
2. ИК СО РАН, г. Новосибирск
3. НГУ, г. Новосибирск

2D характер кристаллической структуры дисульфида молибдена, образованной монослоями трехатомной толщины S-Mo-S, в сочетании с его электрофизическими свойствами делают этот материал чрезвычайно перспективным для создания тонкослойных устройств для электроники, оптоэлектроники и фотокатализа. Одним из эффективных методов модифицирования заряд-транспортных свойств MoS₂ является формирование его наногибридных структур с гетерокомпонентами различной природы.

В работе обсуждается применение для формирования подобных структур метода химической эксфолиации (расслаивания) массивных кристаллов MoS₂ в жидкой среде. Расслаивание осуществляется при переносе на слои MoS₂ отрицательного заряда (до 1 e/Mo). Полученные в результате жидкофазные дисперсии монослоев MoS₂ (толщина монослоя – 0.6 нм, латеральные размеры – десятки нм) использованы для вовлечения их в гибридные гетероструктуры двух типов: (i) слоистые, в которых органические молекулы заполняют пространство между плоскими монослоями MoS₂, формируя собственные слои (толщина – 0.5-2.5 нм) [1], и (ii) композитные, в которых наноразмерные монослои MoS₂ контактируют с наночастицами гетерокомпонента (углеродные нанотрубки диаметром 10-150 нм) и подстраивают под них свою геометрию [2]. С использованием данных PXRD, HRTEM, DSC обсуждаются влияние переноса заряда в процессе диспергирования и получения наногибридных структур на трансформации внутрислойной атомной структуры и морфологию монослоев MoS₂. Рассматриваются факторы, влияющие на типы периодических последовательностей монослоев MoS₂ и гетерокомпонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00287).

[1] A.S. Goloveshkin, N.D. Lenenko, V.I. Zaikovskii, A.S. Golub, A.A. Korlyukov, I.S. Bushmarinov. *RSC Adv.*, 2015, 5, pp. 19206-19212.

[2] N.D. Lenenko, V.I. Zaikovskii, A.S. Golub. *Superlatt. Microstruct.* 2014, 76, pp. 26–35.

[3] A.S. Goloveshkin, I.S. Bushmarinov, N.D. Lenenko, M.I. Buzin, A.S. Golub, M.Yu. Antipin. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117 (16), pp. 8509–8515.

Влияние нанодисперсного дисульфида молибдена на каталитические свойства функционализированных наночастиц оксида железа и сульфида кадмия

*Голубь А.С. , Кабачий Ю.А. , Кочев С.Ю. , Головешкин А.С. , Лененко Н.Д. ,
Бронштейн Л.М. , Валецкий П.М.*

ИНЭОС РАН, г. Москва

Узкодисперсные наночастицы (НЧ) Fe_3O_4 размером 5 и 12 нм и НЧ CdS размером 2-9 нм были получены термическим разложением олеатов соответствующих металлов (в случае CdS в присутствии молекулярной серы и триоктилфосфина) в высококипящем растворителе. Полученные НЧ были гидрофилизированы путем создания на их поверхности положительно заряженной оболочки из молекул катионного статистического сополимера 2-(метакрилоилокси)этилтриметиаммония и стеарилметакрилата. Наногибридные структуры (НГС), включающие НЧ и наноразмерные пластины MoS_2 получали (i) путем введения монослоевых частиц MoS_2 в реакционную систему на стадии высокотемпературного синтеза НЧ или (ii) при взаимодействии водных дисперсий функционализированных НЧ с дисперсиями, содержащими отрицательно заряженные монослоевые частицы $(MoS_2)^{x-}$.

Тестирование каталитических свойств показало, что НГС проявляют активность в каталитическом окислении сульфид-ионов (Fe_3O_4) и фотокаталитическом разложении воды (CdS), причем эта активность превышает активность самих НЧ (или их комбинаций с сокатализаторами) и нанодисперсного MoS_2 (табл. 1,2). Обсуждаются данные по строению полученных НГС и факторы, влияющие на их активность.

Таблица 1. Окисление ионов S^{2-} .

Образец	Активность мкмоль мин ⁻¹ мг ⁻¹
НГС Fe_3O_4 - MoS_2	0.68
Дисперсный MoS_2	0.42

Таблица 2. Получение H_2 фотокаталитическим разложением воды.

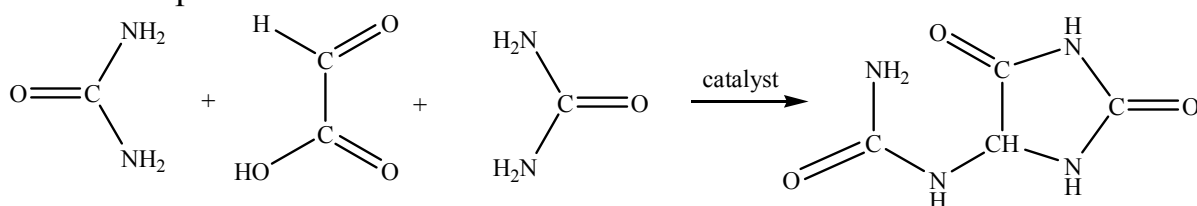
Образец (способ введения MoS_2)	Активность ($\lambda = 445$ нм) мкмоль H_2 час ⁻¹ мг ⁻¹
CdS	<0.1
Дисперсный MoS_2	<0.1
НГС CdS - 1% MoS_2 (в водной дисперсии)	9.8
НГС CdS - 1% MoS_2 (в синтезе НЧ)	16.0
CdS - 1% Pt	996
НГС CdS - 1% MoS_2 - 1% Pt (в синтезе НЧ)	1260

Оптимизация условий синтеза аллантаина

Татаренко О.В. , Тугульдурова В.П. , Мальков В.С.
НИ ТГУ, Томск

Аллантаин – гетероциклическое соединение, которое находит широкое применение в качестве одного из активных компонентов в средствах по уходу за кожей, также способствует заживлению рубцовых тканей и шрамов[1], поэтому востребован в косметологии и фармацевтике. Аллантаин и его производные проявляют активность в ингибировании антигена плоскоклеточной карциномы [2] и в перспективе могут использоваться для профилактики и лечения рака. Это соединение широко используется в сельском хозяйстве в качестве регулятора роста растений, входит в состав удобрений и ветеринарных дезинфицирующих средств [3,4]. На данный момент его производство в России отсутствует, поэтому разработка отечественного способа получения аллантаина является одной из актуальных проблем.

В настоящее время аллантаин получают путем конденсации глиоксалевой кислоты и карбамида в присутствии различных катализаторов.



В данной работе предложен метод получения аллантаина с использованием минеральных кислот средней силы в роли такого катализатора. Проведена оптимизация условий процесса по температуре синтеза, времени выдержки и мольным соотношениям исходных реагентов.

Обнаружено, что наибольший выход целевого продукта (70%) достигается при умеренном температурном режиме процесса 50-70 °С и времени выдержки реакционной массы в диапазоне 18-24 часа. Показано влияние добавок солей выбранной кислоты как катализатора на выход конечного продукта, обнаружено, что при внесении соли выход продукта резко падает.

1. Xu B, Sung C, Han B (2011) Crystal structure characterization of natural allantoin from edible lichen *Umbilicaria esculenta*. *Crystals* 1:128-135.
2. Патент США 20120283302, опубл. 2012.
3. Патент Германия 4137544, опубл. 1993.
4. L.K. Fox., C. Gradle, A. Dee, *Journal of Dairy Science*. 2006, 89, 2539 – 2541.

Наночастицы палладия, стабилизированные оксиэтилированными амфифилами, как катализаторы реакции Сузуки-Мияуры

Кашапов Р.Р.^{1,2}, *Кудряшова Ю.Р.*¹, *Захаров В.М.*², *Султанова Э.Д.*¹,
Захарова Л.Я.^{1,2}

1. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

2. КНИТУ-КХТИ, Казань

Одним из активно развивающихся подходов к модификации катализаторов Сузуки-Мияуры является объединение нескольких блоков в единой системе путем их нековалентной самосборки. Переход компонентов в наноразмерные ассоциаты приводит к существенному изменению свойств системы, в том числе, каталитического эффекта. Поэтому можно ожидать, что формирование совместных ассоциатов на основе поверхностно-активных веществ с включениями ацетата палладия приведет к увеличению выхода целевого продукта в реакциях Сузуки-Мияуры, широко используемой в препаративной органической химии для получения полиолефинов, стиролов, а также замещенных бифенилов [1]. В этом случае можно прогнозировать синергетическое усиление каталитического действия палладиевого катализатора за счет подключения факторов мицеллярного катализа и возможного эффекта органического электролита на структурные характеристики дисперсионной среды.

Нами исследована корреляция между мицеллообразующими свойствами неионных оксиэтилированных ПАВ (Brij-35, Brij-97, Тритон-Х-100) и выходом целевых продуктов в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура, катализируемой ацетатом палладия. На основании количественного анализа масс-спектров продуктов реакции Сузуки было выявлено, что выход в реакциях иод- и бромариллов не зависит от величины критической концентрации мицеллообразования. Однако была обнаружена корреляция между выходом продукта и количеством оксиэтильных фрагментов в структурах молекул ПАВ. С увеличением числа оксиэтильных групп увеличивается выход продуктов кросс-сочетания галогенпроизводных как фенола, так и толуола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (14-03-31141).

1. N. Miyaura, et al. *Tetrahedron Lett.* 1979, 3437-3440

Супрамолекулярный дизайн синтетических переносчиков лекарственных средств на основе ПАВ и каликс[4]аренов

*Кашанов Р.Р.^{1,2}, Харламов С.В.¹, Низамеев И.Р.¹, Рассадкина Р.И.²,
Кадиоров М.К.^{1,2}, Захарова Л.Я.^{1,2}*

1. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

2. КНИТУ-КХТИ, Казань

Супрамолекулярные системы на основе амфифильных соединений относятся к наиболее эффективным системам доставки лекарственных средств [1]. Их основные преимущества связаны с наномасштабными размерами, низким порогом агрегации, простотой получения и возможностью контролировать процесс самоорганизации и связывание/высвобождение «гостей». Подход, основанный на объединении нескольких компонентов разнообразной структуры путем реализации различных нековалентных взаимодействий с образованием супрамолекулярных амфифилов (суперамфифилов), позволил с относительной легкостью создать большое число систем, обладающих свойствами наноконтейнеров [2].

В данной работе были сформированы суперамфифилы на основе аминотетраметиллированных каликс[4]резорцинов (КР) с сульфonatoэтильной группой на нижнем ободе и анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН). Стабильность сформированных систем контролируется рН среды: протонирование аминогрупп КР в кислой среде стабилизирует формирование смешанных агрегатов с ДСН за счет электростатического взаимодействия с анионной группой ПАВ. Морфологические перестройки классических мицелл ДСН, содержащих гидрофобные домены с высокой сольубилизационной емкостью, в более сложные наноструктуры, в свою очередь, инициируют высвобождение сольубилизованных гидрофобных молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (СП-6310.2013.4).

1. Applications of Supramolecular Chemistry, (Editor Hans-Jorg Schneider) / CRC Press, Boca Raton, 2012, 453 p.

2. Kim K.T, et al. Nanoscale, 2010, 2, 844–858.

Анализ изменений физико-химических свойств алюмооксидного катализатора Клауса в процессе его промышленной эксплуатации

*Коваленко О.Н.¹, Исупова Л.А.¹, Калинин П.Н.¹, Глазырин А.В.¹,
Ведров В.Н.²*

1. ИК СО РАН, г. Новосибирск
2. ООО «НКЗ», Рязанская обл., г. Новомичуринск

Процесс Клауса является основным процессом производства элементной серы из кислых компонентов природного газа и газов нефтепереработки. Каталитическая стадия процесса Клауса заключается в пропускании смеси H_2S и SO_2 в мольном соотношении 2:1 через слой алюмооксидного катализатора при температуре 210-350°C. От эффективности работы катализатора зависит производительность установок производства серы и уровень загрязнения окружающей среды.

Цель работы – оценка состояния и эффективности работы отечественного алюмооксидного катализатора марки АК в ходе его промышленной эксплуатации, загруженного в реактор первой ступени установки получения серы Оренбургского ГПЗ в сентябре 2013 г.

Установлено, что в процессе эксплуатации катализатора, в зависимости от положения в слое, происходит потемнение гранул, снижение удельной поверхности, повышение массовой доли потерь при прокаливании и насыпной плотности вследствие процессов гидротермического старения, зауглероживания и сульфатации.

Поверхность катализатора из верхней части слоя покрыта отложениями, содержащими аморфный и структурированный углерод: 70% от общего количества гранул после 9 месяцев работы и всех гранул после 25 месяцев эксплуатации. По данным термографического анализа количество углерода на поверхности катализатора в этой части слоя катализатора превышает 20 % масс.

После 25 месяцев работы содержание поверхностных сульфатов в верхней части слоя катализатора увеличивается до 11,7 % масс., что на порядок превышает равновесное содержание поверхностных сернистых солей при температурах 325-345°C.

В образцах катализатора из средней и нижней частей слоя по сравнению с катализатором из верхней части слоя изменения менее выражены.

Наблюдаемые изменения, особенно существенные в верхней части слоя катализатора, не снизили эффективности каталитического процесса, обеспечивающего теоретически возможную конверсию H_2S и SO_2 при температуре 325–345°C.

Сделан вывод, что наблюдаемые изменения характеристик верхнего слоя катализатора в процессе его двухлетней эксплуатации, свидетельствуют о том, что эта часть слоя катализатора выполняет функцию защитного слоя.

Люминесцентные свойства металлоценовых катализаторов

Тухбатуллин А.А. , Ковязин П.В. , Парфенова Л.В. , Шарипов Г.Л.
ИНК РАН, Уфа

Комплексы Cp_2MCl_2 ($M = Ti, Hf, Zr$) и их модификации достаточно широко используются как катализаторы в реакциях построения C–H, C–C и металл – C связей. Однако, в настоящее время не решена проблема связи структуры таких комплексов с их активностью, хемо- и стереоселективностью в металлокомплексном катализе. Спектроскопическое исследование различных видов люминесценции металлоценов с целью выяснения закономерностей образования и дезактивации электронно-возбужденных состояний является важной задачей, решение которой внесло бы существенный вклад в понимание механизмов металлокомплексного катализа.

В связи с этим в настоящей работе проведено исследование фотолюминесценции (ФЛ) и триболоминесценции (ТЛ - люминесценции, возникающей во время механического воздействия на кристаллические тела [1]) металлоценовых комплексов.

В работе [2] показано, что в растворах электронными возбужденными состояниями, обусловленными переносом заряда с лиганда на металл обладают некоторые η^5 – комплексы Hf и Zr. Главной особенностью этих комплексов является высокий квантовый выход ФЛ $\phi \approx 1$. В соответствии с данными наблюдениями, нами установлено, что некоторые цирконоценовые комплексы обладают достаточно интенсивной ТЛ. В спектре ТЛ этих комплексов отсутствует газовая (азотная) компонента, которая возникает во время деструкции многих кристаллов в атмосфере воздуха [1,3,4]. Твердотельная компонента ТЛ, т. е. собственное свечение, совпадает со спектром ФЛ кристаллов изученных цирконоценов. Выявлено наличие батохромного сдвига максимума спектров ТЛ и ФЛ при переходе от циклопентадиенильных к инденильным комплексам.

Несмотря на неодинаковость механизмов возбуждения, совпадение спектров позволяет предположить, что механизм высвечивания при ТЛ и ФЛ является одинаковым. Так как время жизни возбужденных состояний цирконоцена $\tau \approx 2$ мс, что характерно для переходов $T_1 \rightarrow S_0$, то вероятно, люминесценция обусловлена переходом электрона с π -орбитали лиганда в триплетном состоянии на d -оболочку металла (Zr).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-02-97015, № 14-02-31019).

1. Sage I., Bourhill G. // *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 231.
2. Лукова Г.В., Смирнов В.А. // *Химия высоких энергий.* **41** (2007) 253.
3. G.L. Sharipov, et. al. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **47** (2011) 13.
4. G.L. Sharipov, et. al. // *J. Lumin.* **132** (2012) 175., *J. Lumin.* **148** (2014) 79.

Деактивация Rh-Pd трехмаршрутных катализаторов в ходе высокотемпературного старения

*Ведягин А.А.¹, Кенжин Р.М.¹, Володин А.М.¹, Стояновский В.О.¹,
Плюснин П.Е.², Шубин Ю.В.², Мишаков И.В.¹*

1. ИК СО РАН, Новосибирск

2. ИНХ СО РАН, Новосибирск

Со времени появления двигателей внутреннего сгорания и начала массового производства автомобильного транспорта и до настоящего времени проблема эффективной нейтрализации выхлопных газов представляется наиболее актуальной в области науки о защите окружающей среды. Для решения этой проблемы применительно к бензиновым двигателям, которые более распространены, применяют трехмаршрутные катализаторы, содержащие в своем составе Pt, Pd и/или Rh, нанесенные на оксидные носители (Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 и т.д.). В последние десятилетия исследователи стараются избегать использование платины, склоняясь в сторону монометаллических палладиевых систем или биметаллических Pd/Rh композиций [1].

При разработке трехмаршрутных катализаторов особо актуальным остается вопрос их стабильности. Известно, что удовлетворяющую предъявляемым требованиям активность в реакциях окисления CO и углеводородов, а также в восстановлении оксидов азота можно достичь при относительно небольших загрузках активных компонентов. Однако в ходе высокотемпературной эксплуатации, особенно длительной, большая часть активного компонента дезактивируется, а оставшегося в активной форме количества Pd и/или Rh оказывается недостаточно для обеспечения требуемого уровня активности каталитической композиции в целом. К основным причинам, вызывающим дезактивацию, относят следующие процессы: спекание палладия и образование крупных агломератов; переход родия в ионную форму и диффузия в объем носителя; поверхностная диффузия Pd и Rh, приводящая к образованию термодинамически стабильных сплавных частиц. С другой стороны, образовавшиеся ионы родия, диффундируя в объем носителя, вызывают фазовый переход гамма оксида алюминия в альфа фазу уже при температурах около 1000°C [2].

Данная работа посвящена изучению влияния природы оксида алюминия, роли фазовых переходов на процессы дезактивации трехмаршрутных катализаторов. Особое внимание уделено методам стабилизации активных Pd-Rh центров.

[1] Renzas J.R., Huang W.Y., Zhang Y.W., Grass M.E., Hoang D., Alayoglu S., Butcher D.R., Tao F., Liu Z., Somorjai G.A. (2011) *Phys Chem Chem Phys* 13:2556-2562.

[2] Vedyagin A.A., Gavrilov M.S., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Slavinskaya E.M., Mishakov I.V., Shubin Y.V. (2013) *Top Catal* 56:1008-1014.

**СОЗДАНИЕ И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Создание катализаторов для процесса парового риформинга метана, устойчивых к H₂S.

Константинов Г.И.^{1*}, Курдюмов С.С.¹, Максимов Ю.В.², Бухтенко О.В.¹, Цодиков М.В.¹

1. Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва
2. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

Паровой риформинг углеводородов является наиболее экономически выгодным процессом для производства водорода и синтез-газа, которые широко применяются в производстве аммиака, метанола, а так же в нефтехимической промышленности.

В промышленности широко используются Ni-содержащие катализаторы. Коксообразование и отравление активных центров катализатора серосодержащими соединениями, находящимися в исходном сырье – два основных фактора, отрицательно сказывающиеся на активности и селективности катализатора. В работе представлены результаты изучения активности и селективности никелевого катализатора парового риформинга метана, полученного на основе смешанных оксидов, выделенных из слоистого вермикулита, а также катализатора полученного синтетическим путем, по составу повторяющего вермикулитовый образец.

Установлено, что после нанесения активного компонента Ni и термообработки при 900°C на поверхности катализатора формируются фазы оксида никеля, суперпарамагнитные частицы γ -Fe₂O₃, распределенные в структуре смешанной шпинели состава Mg(FeAl)O₄±δ. В ходе предварительной восстановительной активации водородом происходит взаимодействие поверхностных фаз с формированием гибридных систем "ядро-оболочка". Ядро представляет собой сплав FeNi размером, которое окружено оболочкой, представленной в виде суперпарамагнитных кластеров γ -Fe₂O₃.

Так же было обнаружено, что после проведения процесса парового риформинга метана (ПРМ) с примесью H₂S в размере 30ppm, структура "ядро-оболочка" укрупняется. Укрупнение частиц происходит в результате увеличения размера ядра, в то время как размер оболочки остается без изменения. В случае синтетического катализатора на основе γ -Al₂O₃, было установлено, что он в ходе процесса катализатор проявляет высокую активность и селективность, концентрация продуктов практически достигает равновесных значений. В ходе ресурсного испытания по конверсии метана с примесью H₂S (50 ppm) было установлено, что на протяжении всего времени испытаний катализатор не отравляется и проявляет высокую производительность по целевому продукту.

Влияние содержания Bi на структуру и морфологию MoVTeNbBiO катализаторов селективного превращения $\text{C}_2\text{-C}_3$ алканов.

Ищенко Е.В.¹, Ищенко А.В.^{1,2}, Бондарева В.М.¹, Соколов В.И.¹

1. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Селективное превращение низших парафинов является одним из приоритетных направлений в переработке углеводородов. Наиболее эффективными катализаторами этих процессов считаются композиции MoVTeNbO [1-3]. В настоящей работе представлены материалы по исследованию влияния содержания висмута на морфологию, структуру и каталитические свойства MoVTeNbBiO катализаторов в реакциях селективного превращения $\text{C}_2\text{-C}_3$ алканов.

Катализаторы расчетного катионного состава $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{Bi}_{0-0.05}\text{O}_x$ получали способом, описанным в работе [3]. Электронно-микроскопические изображения порошков катализаторов получали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2010. Тестирование образцов в окислительных превращениях этана и пропана проводили в проточном реакторе с on-line хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси при $T=380\text{-}400^\circ\text{C}$.

Согласно данным ПЭМВР основными фазами в синтезированных катализаторах являются о-ромбическая M1 и псевдогексагональная M2, при этом морфология и структура фазы M1, ответственной за каталитическую активность, зависит от содержания висмута. Введение висмута способствует разупорядочению структуры и появлению протяженных дефектов. Увеличение содержания Bi сопровождается уменьшением размеров кристаллитов M1 от 100-200 нм до 10-15 нм, разрушением структуры крупных частиц с образованием нанодоменных сегрегатов и, в конечном счете, приводит к формированию аморфизованных частиц.

Зависимость каталитических свойств от содержания висмута носит экстремальный характер. Максимальную активность проявляют образцы содержащие 0.015 а.е. Bi , характеризующиеся наличием дефектов в структуре кристаллитов фазы M1, обеспечивающей наличие всех активных центров для селективного превращения легких алканов.

[1] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto, C.G. Lugmair, A.F. Volpe, T. Weingan // *Top. Catal.* 23 (2003) 5-22.

[2] J.M. Lyppez Nieto // *Top. Catal.* 41 (2006) 3-15.

[3] E.V. Ishchenko, T.Yu. Kardash, R.V. Gulyaev, A.V. Ishchenko, V.I. Sobolev, V.M. Bondareva // *Appl. Catal. A*: 514 (2016) 1-13.

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект 44.2.7.)

Особенности кристаллизации цеолита SAPO-11 с использованием псевдобемита различного фракционного состава

*Файзуллин А.В.*¹, *Фазлыева А.А.*¹, *Бикбаева В.Р.*², *Хайруллина З.Р.*²,
*Аглиуллин М.Р.*¹, *Просочкина Т.Р.*²,

1. ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

2. ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

Уникальная одномерная канальная структура с размером входного окна эллипсоидной формы 0.40*0.65 нм и наличие кислотных центров “умеренной” силы цеолита SAPO-11 обусловили его широкое применение в качестве кислотного компонента промышленных катализаторов гидроизомеризации нормальных парафинов[1].

Несмотря на большое количество публикаций по синтезу указанного цеолита, остается не до конца изученным влияние характеристик источника алюминия на физико-химические свойства последнего. Данная работа посвящена изучению влияния фракционного состава псевдобемита на фазовый состав и характеристики пористой структуры синтезируемого силикаалюмофосфата.

Цеолит SAPO-11 получали гидротермальным синтезом из реакционной смеси $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{SiO}_2 \cdot 1.0(\text{дипропиламин}) \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ по методике, описанной в [2]. В качестве источника алюминия использовали образцы псевдобемита следующего фракционного состава: 1-10, 10-80 и 80-140 мкм. Синтезированные силикоалюмофосфаты изучены с помощью рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и термопрограммированной десорбции аммиака.

При кристаллизации с использованием фракции псевдобемита размером не более 80 мкм формируется цеолит SAPO-11. Следует отметить, что при переходе от фракции псевдобемита с размером кристаллов 10-80 мкм к фракции 1-10 мкм наблюдается увеличение относительной степени кристалличности с 60 до 100%, удельной поверхности с 40 до 120 м²/г и суммарной кислотности по аммиаку с 150 до 300 мкмоль/г.

При кристаллизации с использованием фракции псевдобемита размером 80-140 мкм формируется смесь фаз SAPO-11 и непористого тримидита.

Литература:

[1] H. Deldari, Applied Catalysis A: General 293 (2005) 1–10

[2] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, US, 4440871, 1984-04-03.

Влияние калия на кинетику карбидирования Fe-нанесенных катализаторов синтеза Фишера-Тропша.

Казак В.О. , Чернавский П.А. , Панкина Г.В.
Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) является наиболее привлекательным методом получения жидкого топлива и других полезных химических соединений из возобновляемых источников. [1] Железо, кобальт и рутений наиболее часто используются в качестве катализаторов СФТ. Однако железосодержащие катализаторы имеют ряд преимуществ: низкая стоимость, высокая активность в реакции водяного сдвига (возможность использовать синтез-газ с низким содержанием водорода), высокая устойчивость к каталитическим ядам. [2, 3] Известно, что активной фазой железосодержащих катализаторов СФТ являются карбиды железа различного состава, а их активность и селективность зависит от состава активирующего катализатор газа. [4]

Калий относится к наиболее распространенным химическим промоторам для промышленных железосодержащих катализаторов СФТ. Считается, что калий усиливает хемосорбцию СО и подавляет хемосорбцию Н₂ за счет электронно-донорных свойств иона калия. [5] Промотирующая роль калия в процессе образования карбидов железа в Fe-нанесенных катализаторах является предметом дискуссий.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики образования карбидов железа в процессе активации железного катализатора, нанесенного на сибунит, монооксидом углерода и синтез-газом и влиянию на этот процесс калия. Для исследования кинетики применен метод непрерывного измерения намагниченности *in situ*.

Список литературы:

1. Yoon S.J., Choi Y.C., Son Y.I., Lee S.H., Lee J.G. // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. P. 1227.
2. Bartholomew C.H., Bowman R.M. // *Appl. Catal. A*. 1985. V. 15. P. 59.
3. Jothimurugesan K., Goodwin J.G., Gangwal S.K., Spivey J.J. // *Catal. Today*. 2000. V. 58. P. 335.
4. Dry M.E. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2004. P. 533.
5. Pendyala V.R.R., Graham U.M., Jacobs G., Hamdeh H.H., Davis B.H. // *Catal. Lett.* 2014. V. 144. P. 1704.

Механизм отрыва водорода метана на терминальном оксо-центре Fe(III)-гидроксидов: Определяющая роль «скрытого» оксильного состояния $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$

*Зильберберг И.Л., Шубин А.А., Рузанкин С.Ф., Ковальский В.Ю.,
Овчинников Д.А., Жидомиров Г.М., Пармон В.Н.*

ИК СО РАН, Новосибирск

Гидроксиды железа в последнее время становятся основным объектом исследований в области разработки катализаторов парциального окисления метана в метанол. Стратегической целью этих работ является создание катализаторов, сравнимых по эффективности с биокатализаторами – оксигеназами. Известно, что активность Fe-содержащих оксигеназ, способных окислить метан в метанол в одну стадию при мягких условиях, связана с формированием феррильной группы $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$. Предполагается, что отрыв водорода от метана проходит в этих системах через т.н. оксильное состояние $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$. В гетерогенном катализе наиболее близким к природным по эффективности является катализатор, содержащий т.н. α -кислородный центр $(\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet)_\alpha$ в FeZSM-5.

Загадка сверхвысокой активности терминального оксо-центров $[\text{FeO}]^{2+}$ некоторых систем в активации C-H связей мотивировала представленный в докладе цикл работ. В частности, нами была разработана схема анализа спин-поляризованных решений в базисе парных орбиталей, которая позволила идентифицировать оксильное состояние как решение с отрицательной спиновой плотностью на кислороде, а также оценить вес феррильных и оксильных состояний в DFT решениях. Активность группы $[\text{FeO}]^{2+}$ была изучена в расчётах отрыва водорода метана на модельных моно-, ди- и тетрамерных Fe(III)-гидроксидных комплексах. Показано, что в барьер отрыва водорода на этой группе в феррильном состоянии в несколько раз больше той же величины для оксильного состояния. Столь значительная разница, как ни парадоксально, определяется продуктом реакции, а именно электронной конфигурацией металла в группе $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$, в которой Fe^{III} -центр оказывается в невыгодном по энергии низкоспиновом состоянии $S=3/2$ для феррильного маршрута и в основном высокоспиновом состоянии $S=5/2$ для оксильного маршрута.

Из полученных результатов следует, что активация C-H связей на группе $[\text{FeO}]^{2+}$ с оксо-центром нерадикального типа определяется «скрытым» возбуждённым оксильным состоянием $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$, которое может обеспечить сверхактивность такого центра, присущую свободным радикалам.

Часть работы, посвящённая окислению метана, выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-13-01155).

Часть работы, связанная с окислением воды, выполнена при финансовой поддержке РФФИ-ОФИ (грант 15-29-01275).

Туннельное зондирование полиоксометаллатов

Далидчик Ф.И. , Ковалевский С.А., Балашов Е.М.
ИХФ РАН, г. Москва

Давно известные как эффективные катализаторы, сегодня полиоксометаллаты (ПОМ) изучаются как многообещающие наноматериалы XXI – го века. В сильных полях, типичных для экспериментов с СТМ, проводимости ПОМ определяются процессами бирезонансного электронного туннелирования (БРЭТ). Эти процессы проявляются максимумами на вольт-амперных (J-V) и ток – высотных (J-z) зависимостях. Псевдопересечения (ПП) электронных термов вблизи уровня Ферми, необходимые для БРЭТ, возникают из-за разрыва сильным полем СТМ слабых обменных связей отрицательных (кислородных) и положительных (металлических) периферийных ионов, занимающих эквивалентные положения. Резонансные максимумы коррелируют с химическими и физическими свойствами.

Особенности вольт-амперных зависимостей, т.н. «отрицательные дифференциальные сопротивления», ОДС, коррелируют с каталитической активностью и спектрами фотопоглощения (ширинами «запрещённых» зон).

Особенности ток – высотных зависимостей, коррелируют с ОДС (по токам и напряжениям, при которых они наблюдаются). Исчерпывающее объяснение всей совокупности экспериментальных данных по зондовой туннельной диагностике ПОМ даёт модель бирезонансного просветления потенциальных барьеров в условиях ПП комплексных уровней квазистационарных состояний [1,2].

Эта модель позволила сформулировать принципы туннельной зондовой спектроскопии ПОМ, одновременно стало возможным восстанавливать по спектрам ОДС значения электронно-колебательных параметров. Намечались принципиально новые подходы к решению проблемы оптимизации строения молекулярных элементов нанoeлектроники [3]. Бирезонансное просветление потенциальных барьеров – фундаментальный квантовый эффект, определяющий свойства наноструктур, взаимодействующих с электромагнитным полем, ВТСП – материалов, протонизбыточных ядер и др.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №15-03-03572-а.

1. Ф.И.Далидчик, Б.А.Буданов, Е.М.Балашов, Н.Н.Колченко, С.А.Ковалевский, ЖЭТФ, 2012, том 142, вып 6(12), стр.1218-1225.
2. Ф. И. Далидчик, С. А. Ковалевский, Е. М. Балашов, Б. А. Буданов, Кинетика и катализ 2012, т. 53 №5, стр.649–654.
3. Е. М. Балашов, Б. А. Буданов, Ф. И. Далидчик, С. А. Ковалевский, Письма ЖЭТФ, 2015, том 101, вып 9, стр.717-722 .

Адсорбционные свойства нанесенных золото-никелевых наночастиц

Гатин А.К.¹, Гришин М.В.¹, Николаев С.А.², Сарвадий С.Ю.¹, Шуб Б.Р.¹

¹ ИХФ РАН, Москва

² Химический факультет МГУ, Москва

Интерес к биметаллическим системам появился более 50 лет назад, когда стандартный палладиевый катализатор для конверсии углеводородов был заменен на систему Pd-Au. При этом были продемонстрированы преимущества биметаллических катализаторов над металлическими. В данной работе представлены результаты исследования методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии некоторых свойств покрытий, состоящих из золото-никелевых наночастиц.

Синтез наночастиц основан на химическом разложении осажденного на поверхности подложки прекурсора металла под действием высокой температуры. Для этого на поверхность пиролитического графита (ВОПГ) наносились водные растворы HAuCl_4 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и образец прогревался в сверхвысоком вакууме до $T = 500$ К. На ВОПГ образовывались как отдельные наночастицы сфероидальной формы размером 2-3 и 5 нм, так и их кластеры. В результате спектроскопических измерений было установлено, что электронное строение наночастиц диаметром 5 нм близко к металлическому, а наночастиц диаметром 2-3 нм – к полупроводниковому. Это означает, что первые наночастицы состоят в основном из атомов Au, а вторые – из Ni и O, образующих оксид никеля.

Экспозиция в H_2 при $T=300$ К привела к перестройке электронного строения золотых наночастиц: они стали демонстрировать свойства полупроводника. Такой результат взаимодействия H_2 с золотыми наночастицами, нанесенными на ВОПГ, был выявлен нами ранее. Экспозиция образца в O_2 не существенно повлияла на электронное строение наночастиц обоих типов, однако на них образовались молекулы воды, идентифицированные по спектрам их электронно-колебательного возбуждения. Прогрев образца до $T=500$ К только увеличил количество молекул воды, адсорбированной на наночастицах. Полученные результаты свидетельствуют о проявлении синергетического эффекта по отношению к водороду и кислороду для данного покрытия.

Таким образом, показано существенное отличие адсорбционных и реакционных свойств покрытия, образованного на ВОПГ смесью золотых и никелевых наночастиц, от свойств монометаллических покрытий на той же подложке.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты 14-03-00146, 15-03-02126, 15-33-20831, 16-03-00046, 16-03-00073

Каталитическая активность перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ приготовленных методом Печини в реакциях окисления метана и СО

Исупова Л.А. , Герасимов Е.Ю. , Куликовская Н.А. , Сапутина Н.Ф.

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

Благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств оксиды со структурой перовскита ABO_3 являются перспективными материалами для целого ряда каталитических (в т.ч. электрокаталитических и мембранных) процессов, протекающих с участием кислорода газовой фазы или оксида. Поэтому исследование закономерностей формирования перовскитов при различных методах приготовления, их микроструктуры, свойств и стабильности в реакционной среде представляет важную задачу. Одним из развивающихся методов приготовления сложных оксидов является метод, основанный на пиролизе полимерно-солевых композиций, позволяющий готовить оксиды при пониженных, по сравнению с керамическим методом, температурах и без водных стоков, по сравнению с методом осаждения.

Целью настоящей работы является исследование свойств и каталитической активности перовскитов серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, полученных методом Печини, в реакциях окисления метана и СО и выявление влияния реакционной среды на структурные характеристики оксидов.

Исследование свойств оксидов до и после каталитических испытаний выполнено методами РФА, ЭМ, ТА, ТПР- H_2 , ВЕТ. Каталитическую активность определяли в установках проточного и проточно - циркуляционного типа для фракции 0,25-0,5 мм. Анализ газовых смесей проводили хроматографически. Продуктами окисления были CO_2 и вода.

По данным РФА в системе образуются твердые растворы до состава $x=0.4$, однако по данным ЭМ в образцах присутствуют также примеси простых оксидов. При $x > 0.4$ наряду с фазой перовскита в образцах присутствует фаза со структурой браунмиллерита.

После испытаний в реакции окисления метана фазовый состав образцов практически не изменяется, однако по данным ЭМ в образцах $x \leq 0.4$ появляются наногетерогенные состояния. В LaCoO_3 - это кластеры орторомбической структуры в ромбоэдрической матрице, в оксидах с $x=0.2$ и $x=0.4$ - это планарные дефекты в направлении (101), причем, в образце $x=0.4$ уже можно выделить области со структурным мотивом фазы браунмиллерита.

Каталитическая активность оксидов с увеличением x увеличивается до $x=0.4$ и затем падает. Наблюдается понижение активности образцов $x=0.3$ и $x=0.4$ во время испытаний. Изменения активности коррелируют с начальным увеличением в оксидах количества вакансий по кислороду и последующим их упорядочением, в том числе под действием реакционной среды, с образованием вакансионноупорядоченных структур и затем фазы со структурой браунмиллерита.

Исследование особенностей микроструктуры перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_{3-\delta}$ (M = Fe, Co, Mn) методом ПЭМВР

Герасимов Е.Ю.^{1,2}, Исупова Л.А.², Цыбуля С.В.^{1,2}

1. НГУ, Новосибирск
2. ИК СОРАН, Новосибирск

Методами РФА и ПЭМВР были исследованы серии образцов номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_{3-\delta}$ (M = Fe, Co, Mn), синтезированные методом полимерно-солевых композиций в исходном состоянии и после нагрева в средах с разным парциальным давлением кислорода. Исходные серии являлись однофазными твердыми растворами со структурой перовскита в интервале концентраций Ca $0 \leq x \leq 0.4$ в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, $0 \leq x \leq 0.7$ для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ и $0 \leq x \leq 1$ для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

По данным ПЭМВР при $x \geq 0.2$ в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ на поверхности перовскита присутствуют наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (размером около 5 нм.). Выделение этих частиц можно объяснить спецификой метода синтеза образцов: поскольку в процессе приготовления образцы находятся в восстановительных условиях. При $x \geq 0.4$, методом ПЭМВР зафиксировано наличие планарных дефектов в плоскостях (101), представляющих собой включение фрагмента браунмиллеритной структуры в перовскитную матрицу.

После участия образцов в реакции окисления метана, а также при прокаливании в вакууме на поверхности образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_3$ (M=Mn, Fe) появляются наночастицы оксидов $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.5$) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x \geq 0$), соответственно. Кроме того, в плоскостях (101) зафиксировано наличие планарных дефектов для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.5$) и для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x \geq 0.2$). Нагрев на воздухе исходных образцов до тех же температур не приводил к микроструктурным изменениям.

Участие образцов серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ в реакции окисления метана приводит к частичному расслоению твердых растворов с образованием фаз перовскита дефектной структуры, CaO, Co_3O_4 . В образце $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ в плоскостях (101) присутствуют планарные дефекты, однако количество дефектных блоков меньше, чем в аналогичных по содержанию Ca, образцах марганец- и железосодержащих сериях.

Таким образом, участие образцов в реакциях окисления приводит к частичному расслоению $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_3$ (M = Mn, Fe, Co) твердых растворов. Характерной особенностью является формирование наногетерогенных состояний на поверхности образцов, а также образование планарных дефектов в плоскостях (101).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-23-00037.

Механохимическая активация смесей Cu (CuO) и CeO₂ – новый твердофазный синтез каталитических наносистем избирательного окисления СО в присутствии Н₂.

Фирсова А.А. , Морозова О.С. , Корчак В.Н.

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

Новые экологически чистые водородные топливные элементы, содержащих в своих ячейках Pt- или Pt–Ru-электроды предъявляют высокие требования к степени очистки Н₂ от примеси СО. Для этого используется низкотемпературное каталитическое избирательное окисление СО кислородом в присутствии Н₂. Нанесенные CuO/CeO₂-катализаторы наиболее эффективны в этой реакции. Максимальная конверсия СО составляла 98 – 99% при 140 – 150°C и оптимальном составе 5-6 масс% CuO/CeO₂.

В настоящей работе был разработан новый экологически чистый твердофазный синтез оксидных медно-цериевых катализаторов с помощью механохимической активации (МА) смесей CuO (10масс%) или порошка Cu (8масс%) с CeO₂. Изменение физико-химических свойств в зависимости от времени МА изучали методами РФА, РФЭС, СЭМ, ТПВ СО и Н₂. Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления СО проверяли в области 20 – 400°C, используя реакционную смесь 98%Н₂+1%СО+1%О₂, на установке проточного типа с газохроматографическим анализом продуктов. Максимальная конверсия (К) СО зависит от времени МА: для образца 1 (8%Cu+CeO₂) К=96% (Т°C=165°) после 60 мин МА, для образца 2 (10%CuO+CeO₂) К=97% (Т°C=150°) после 90 мин МА. Каталитическая активность образцов 1 и 2 практически такая же, как и описанных в литературе нанесенных CuO/CeO₂ катализаторах. РФА образца 1 обнаружил две фазы: Cu и кубическую CeO₂. В образце 2 присутствуют также 2 фазы – CuO и CeO₂. Увеличение времени МА от 30 до 90 мин существенно уменьшает интенсивность сигнала от Cu и CuO, вероятно, вследствие взаимодействия с CeO₂. Размеры кристаллитов катализаторов 1 и 2 составляют 10-14нм. Данные РФЭС после МА показывают наличие на поверхности Cu¹⁺, Cu²⁺ и Ce³⁺, образовавшихся в результате взаимодействия оксидов Ce и Cu.

ТПВ СО показало, что в процессе МА в катализаторе появляются две формы активного О - «низкотемпературная» (140-155°C) и «высокотемпературная» (180-190°C). Вероятно, первая «ответственна» за каталитический процесс и связана с образованием в межфазном пространстве каталитически активных поверхностных наноконкомпозитных структур с участием CuO и CeO₂, содержащих Cu - О - Ce – связи, доля которых растет с увеличением времени МА.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 16-03-00178 и 16-03-00330).

Зарядовые эффекты в катализе нанесенными металлическими наночастицами

Кожевин В.М.¹, Ильющенко Д.С.¹, Ростовщикова Т.Н.², Гуревич С.А.¹

1. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

В докладе рассматриваются особенности зарядового состояния системы нанесенных металлических наночастиц, которое возникает в результате термостимулированных туннельных переходов электронов как между частицами, так и между частицами и носителем. Рассматриваются корреляции между наличием зарядов на частицах и возникающими в связи с этим сильными электрическими полями на поверхности частиц и величиной удельной каталитической активности катализаторов в различных процессах.

Приводятся результаты экспериментов, в которых методом Кельвинзонд микроскопии непосредственно наблюдалась зарядка наночастиц Ni и Pd, нанесенных с различной плотностью на углеродный носитель (ВОПГ). Причина появления зарядов на частицах состоит в разности работ выхода частиц и носителя. Показано, что частицы Pd, нанесенные на графит, заряжаются отрицательно, что и следовало ожидать, исходя из известных значений работ выхода этих материалов. В экспериментах с частицами Ni обнаружено, что величина и даже знак их заряда сильно зависят от плотности частиц на носителе. Эта особенность объясняется влиянием на работу выхода частиц Ni окисла на их поверхности (для более стабильных частиц Pd влияние окисла незначительно).

Результаты экспериментов по изучению зарядового состояния наночастиц находятся в хорошем согласии с результатами численного моделирования. Разработанная модель описывает зарядовое состояние частиц как на проводящем, так и на диэлектрическом носителе, с учетом неупорядоченного распределения частиц по поверхности носителя, а также эффектов экранировки зарядов и взаимной поляризации частиц. Модель позволяет рассчитывать энергию уровней заряженных частиц и долю частиц на этих уровнях.

Далее в докладе приводятся результаты каталитических экспериментов, в которых катализаторы на основе металлических наночастиц тестировались в процессах гидрирования, изомеризации и присоединения. Во всех процессах, независимо от типа металла, природы носителя и характера самого процесса, удельные (по массе металла) величины активности существенно зависели от плотности наночастиц на поверхности носителя. Наблюдаемые зависимости удельной каталитической активности от плотности частиц объясняются с единых позиций на основе рассмотрения зарядового состояния системы наночастиц.

Синтез гетерогенных катализаторов окисления меркаптанов

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

Для очистки лёгких фракций нефти и газов от меркаптанов широко применяется каталитический метод, основанный на окислении меркаптанов до дисульфидов кислородом воздуха в присутствии катализаторов — переносчиков кислорода. В качестве катализаторов обычно применяют щелочные растворы фталоцианиновых комплексов, прежде всего кобальта и железа.

Данные вещества склонны к самоассоциации в водно-щелочных растворах, в которых происходит процесс демеркаптанизации, вследствие чего снижается их каталитическая активность, так же следует отметить, что регенерация данных катализаторов и выделение их из реакционной смеси — трудоёмкий процесс. Поэтому поиск новых материалов на их основе и изучение принципов протекания процессов окисления меркаптанов до дисульфидов, является важной задачей в современной химии.

В данной работе был получен ряд гибридных материалов состоящих из матрицы полимер носителя и макрогетероциклического комплекса закреплённого на его поверхности. Закрепление металлокомплексов на поверхности полимера позволяет упростить технологический процесс. Так же был изучен процесс протекания реакции окисления меркаптанов до дисульфидов.

Перед закреплением металлокомплекса поверхность полимерной матрицы активировали торцевым или тлеющим разрядом, после чего погружали активированный образец в раствор металлофталоцианина ($c = 10^{-4}$ моль/л) и упаривали при комнатной температуре. Эффективные константы скорости реакции были изучены на модельных реакциях окисления 2-меркаптоэтанола и N,N-диэтилдитиокарбамата.

Все полученные материалы обладают каталитической активностью в реакциях мягкого окисления серосодержащих соединений в течение нескольких циклов. После выработки катализатора данные материалы подлежат восстановлению.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (2293).

Новые Cu(I) – содержащие катализаторы на основе ковалентно функционализированного силикагеля и их использование в катализе реакций азид-алкинового циклоприсоединения

А.Т. Латыпова¹, В.А. Бурилов¹, Д.А. Миронова¹, И.С. Антипин^{1,2}

1. ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань

2. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

Известно большое количество важных в химическом отношении реакций органических соединений, катализируемых медью. Солями и комплексными соединениями меди (I) катализируются реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC), макроциклизации, проводимые через 1,3-диполярное циклоприсоединение и некоторые реакции кросс-сочетания, такие как реакции Соногаширы или Ульмана.

В литературе представлено много примеров гомогенных катализаторов на основе комплексов меди (I), слабой стороной которых является низкая конверсия продуктов, сложность в эксплуатации и очистке, а также регенерации катализатора. Кроме того известно, что соли меди (I), используемые в данной реакции, токсичны. Для устранения этих недостатков в последние десятилетия используют подход “гетерогенизации” комплексных соединений металлов на носителе. Одним из удобных, дешевых и наиболее часто используемых носителей для гетерогенных катализаторов является силикагель. Имобилизация на силикатную поверхность может быть осуществлена как путем простой адсорбции молекул катализатора, так и ковалентной сшивкой молекул катализатора с поверхностью носителя. Последняя имеет неоспоримое преимущество, особенно если предполагается использование катализатора в режиме проточной реакции.

Таким образом, в рамках данной работы получены новые медь-содержащие катализаторы на основе силикагеля, которые могут быть успешно использованы в медь-катализируемых реакциях.

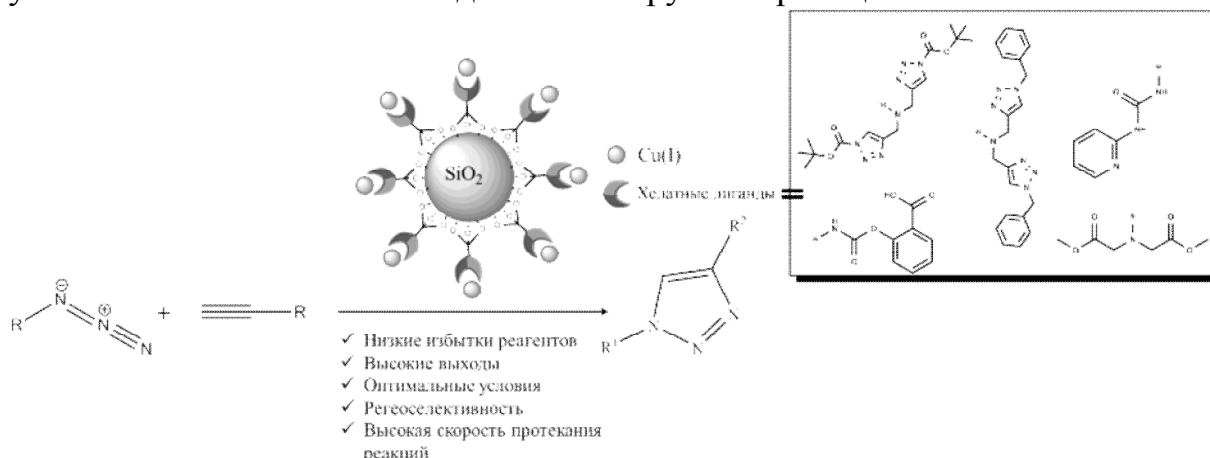


Схема 1.

Благодарим за финансовую поддержку грант №16-33-00336 мол_a

Медьсодержащий катализатор с наноструктурированным активным компонентом

Ванчурин В.И. , Конькова Т.В. , Либерман Е.Ю. , Кабанов А.Н.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

В производстве капролактама стадию дегидрогенизации циклогексанола в циклогексанон осуществляют на медьсодержащих катализаторах. Преимущественно используют импортный катализатор марки НЗ-11 фирмы БАСФ, содержащий около 20 мас.% оксида меди на кварцевом носителе. Катализатор имеет хорошие показатели по активности и селективности, однако не является термостабильным. После незначительного перегрева снижение активности может достигать 40 %.

По данным РФА, ИКС, электронной микроскопии и петрографии снижение активности НЗ-11 объясняется слабой закреплённостью нанодисперсного активного компонента (АК) на поверхности носителя, которая не препятствует миграции частиц меди, их агломерации в объемные кластеры и является причиной сокращения активной поверхности. Высокая подвижность частиц, обусловлена практическим отсутствием на окристаллизованном носителе функциональных групп, способных иммобилизовать АК.

Нами установлено, что термостабильность медьсодержащего катализатора можно значительно улучшить, если использовать белую сажу как носитель с высокой концентрацией поверхностных гидроксогрупп, способных принять и закрепить АК. Другим обязательным приемом является осуществление операции нанесения прекурсора АК в виде гидроксокарбоната меди (ГКМ) из раствора при повышенной температуре и интенсивном режиме межфазного контакта фаз. В этих условиях происходит модифицирование поверхностного слоя белой сажи, заключающееся в частичном разрыве силоксановых связей и координации гидроксогрупп с ионами меди с последующим внедрением ГКМ в структуру носителя. В результате основная часть меди в приповерхностном слое носителя представлена в виде изолированных равномерно распределенных наноструктурированных частиц прекурсора. После перегрева при температуре 350°C в токе реакционной смеси морфология частиц и величина активной поверхности изменяются незначительно.

В ходе опытных испытаний нового катализатора подтверждено, что его селективность находится на уровне 99% и сопоставима с селективностью промышленного НЗ-11. При этом активность катализатора НЗ-11 после перегрева при 350°C упала с 50,6% до 29,8% (снижение на 41 отн.%). В тех же условиях испытания активность катализатора изменилась всего на 15% отн.% с 56,6% до 48,1%. В настоящее время новый катализатор проходит промышленные испытания.

Нанодисперсный катализатор Au/MnO_x-CeO₂ для низкотемпературного окисления монооксида углерода

Либерман Е.Ю.¹, Михайличенко А.И.¹, Наумкин А.В.²

1. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва
2. ИНОЭС РАН, Москва

Перспективными катализаторами низкотемпературной конверсии СО являются наночастицы золота, нанесенные на высокодисперсные оксиды d- и f-элементов, например твердые растворы на основе кубической решетки диоксида церия. Одним из таких материалов является нанодисперсный твердый раствор MnO_x-CeO₂, проявляющий высокую активность в реакции окисления СО.

Синтез нанодисперсного носителя MnO_x-CeO₂ (соотношение Mn:Ce = 1:1) проводили методом соосаждения с последующим термолизом при 500°С в течение 2-х часов. Нанесение наночастиц золота проводили методом «нанесение осаждением» (DP). В качестве предшественника использовали раствор тетрахлоаурата водорода HAuCl₄. Носитель помещали в раствор карбоната аммония, предварительно нагретого до температуры 70°С. Затем медленно приливали раствор HAuCl₄. Значение pH поддерживали на уровне 8. По окончании эксперимента смесь выдерживали в течение 1 часа. Затем осадок отфильтровывали, промывали, сушили при температуре 90°С в течение 20 часов, прокаливали при температуре 200 и 400°С в течение 2 часов. Проведены исследования методом рентгеновской дифракции, РФЭС, ПЭМВР, низкотемпературной адсорбции азота. Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления СО измеряли проточным методом. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): СО – 2,0; O₂ – 10,0; N₂ – баланс. Определение концентраций СО, СО₂ и O₂ проводили газохроматографическим методом. Скорость газовой смеси при измерение каталитической активности составляла 12000 ч⁻¹.

Показано, что для синтезированных катализаторов характерна достаточно высокая активность в реакции окисления СО. Введение ионов марганца в кристаллическую решетку диоксида церия приводит к образованию твердого раствора MnO_x-CeO₂, при этом сохраняется кубическая решетка диоксида церия. Высокая активность синтезированных катализаторов Au/MnO_x-CeO₂ обусловлена такими факторами, как размер частиц нанесенной фазы, наличие ионных форм Au^{δ+}, O⁻ и поливалентного состояния марганца, а именно Mn³⁺. Показано влияние температуры термообработки на электронное состояние компонентов. Наиболее высокая каталитическая активность наблюдается для катализаторов, не прошедших термическую обработку, т.к. для них характерны высокие значения соотношений Au^{δ+}/Au⁰, O⁻/[O⁻+O²⁻] в приповерхностном слое.

Влияние состава и структуры биметаллических нанокатализаторов на основе ZrO_2 на выход водорода в процессе парового риформинга метанола

*Лыткина А.А. , Жилыева Н.А. , Орехова Н.В. , Ермилова М.М. ,
Ярославцев А.Б.*
ИНХС РАН, Москва

Одной из важных практических задач, решение которых важно для развития альтернативной энергетики является получение высокочистого водорода, необходимого для низкотемпературных топливных элементов, из возобновляемого сырья – спиртов, получаемых из биомассы. Паровой риформинг метанола (ПРМ) протекает при относительно низких температурах (200-350° С), а также дает мало побочных продуктов [1].

Целью данной работы явилось создание биметаллических Ni-Cu и Ru-Rh катализаторов на композитах, содержащих ZrO_2 , и исследование полученных катализаторов в реакции паровой конверсии метанола в диапазоне температур 200-350°С.

Оксид циркония был синтезирован из оксинитрата циркония $ZrO(NO_3)_2$. Для стабилизации кубической структуры носитель допировали оксидами иттрия, лантана и церия. Методом пропитки носителя были приготовлены биметаллические катализаторы, содержащие Cu-Ni (соотношение металлов 4:1) и Ru-Rh (соотношение металлов 1:1). Полученные композиты представляли собой наноразмерные системы. Размер частиц металлов составлял около 20 нм. Катализаторы были охарактеризованы методами ВЕТ, SEM, XRD и TEM, а также протестированы в трубчатом реакторе в реакции паровой конверсии метанола.

Проведено сравнительное исследование активности Cu-Ni и Ru-Rh катализаторов, синтезированных на поверхности оксида циркония с различной модификацией, в реакции паровой конверсии метанола. В процессе тестирования катализаторы показали хорошую стабильность. Также было показано, что активность катализаторов и распределение продуктов зависит от структуры и состава носителя и состава активной фазы катализатора. Было показано, что самым активным катализатором среди исследованных является Ru-Rh, осажденный на композит $ZrO_2 - CeO_2$. Композит, допированный оксидом иттрия, оказался самым селективным из ряда исследуемых, продемонстрировав минимальных выход монооксида углерода.

Список литературы

1. *Sa S., Silva H., Brandao L., Sousa J.M., Mendes A.* Catalysts for methanol steam reforming – A review // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 99. P. 43-57.

Форсированная углеродная эрозия массивных сплавов Ni-M: от исследования механизма к созданию катализатора

Мишаков И.В.^{1,2}, *Бауман Ю.И.*¹, *Корнеев Д.В.*³, *Володин А.М.*¹,
*Ведягин А.А.*¹, *Шубин Ю.В.*^{2,4}, *Буянов Р.А.*¹

1. Институт катализа СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск
3. ГНЦ ВБ «Вектор», Наукоград р.п. Кольцово, Новосибирск
4. Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Углеродная эрозия (УЭ) массивных сплавов на основе Ni и Fe известна как основная причина медленного разрушения металлических изделий в углеродсодержащей атмосфере [1]. В результате УЭ образуются активные дисперсные частицы, выступающие в роли центров роста углеродных нитей. В последнее время данный процесс рассматривается в качестве нового подхода к приготовлению самоорганизующихся катализаторов для целенаправленного синтеза углеродных наноматериалов (УНМ). Возможность влиять на скорость процесса УЭ массивных сплавов и состав образующихся активных центров роста УНМ открывает широкие перспективы практического использования данного подхода.

В данной работе предложен метод, позволяющий проводить процесс форсированной углеродной эрозии массивных сплавов Ni-M (M = Cr, Cu, Fe и др.) при 550-700°C в агрессивной атмосфере C₂H₄Cl₂/H₂. На примере нихрома (Ni-Cr) изучены основные этапы процесса УЭ массивных сплавов, в результате чего образуются субмикронные частицы близкого размера (0.2-0.4 мкм) и одинакового состава (по данным методов СЭМ, ПЭМ, ЭДА). В результате быстро протекающих процессов хлорирования-дехлорирования на поверхности сплава формируются активные домены ферромагнитного никеля (по данным ФМР), играющие роль центров зародышеобразования фазы графита и роста углеродных нитей. С помощью специально разработанной методики (на основе ПЭМ) был детально изучен процесс зарождения и формирования активных центров роста углеродных наноструктур на поверхности никелевых сплавов, подверженных углеродной эрозии.

Показано, что получаемые по механизму УЭ самоорганизующиеся катализаторы могут быть успешно использованы для синтеза УНМ из углеводородного сырья (C₁-C₆), фреонов (CF₂Cl₂), а также отходов хлорорганического синтеза. Углеродный материал, получаемый в результате переработки, характеризуется необычной морфологией (сегментированные и мозаичные нити) и относительно высокими текстурными показателями (S_{БЭТ} = 250-400 м²/г, V_{пор} = 0.4-0.7 см³/г).

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект V.45.3.5).

[1] H.J. Grabke, *Materials and Corrosion*. 49 (1998) 303.

Тройные соединения соинтеркалирования графита и графеноподобные наночастицы на их основе

Ракша Е.В.¹, Берестнева Ю.В.¹, Вишневецкий В.Ю.¹, Макух Т.А.²,
Гребенюк С.А.¹, Хрипунов С.В.¹, Вдовиченко А.Н.¹, Савоськин М.В.¹

1. ГУ "ИНФОУ", г. Донецк

2. ДонНУ, г. Донецк

Выполнены синтез и физико-химические исследования новых соединений соинтеркалирования нитрата графита с органическими соединениями (ССНГ) и графеноподобных наночастиц, полученных на их основе. Структурные изменения при образовании нитрата графита и его последующей обработке органическим соинтеркалантом (уксусная кислота, диоксан, этилформиат) исследованы методом рентгенофазового анализа. По данным дифрактограмм (рис. 1) определена высота заполненного интеркалантом слоя в графитовой матрице. Показана возможность регулирования прочности межмолекулярных взаимодействий в образующихся структурах за счет варьирования природы соинтеркалантов.

Методом ЯМР ¹H спектроскопии исследовано поведение соединений соинтеркалирования в этаноле, этилформиате и других растворителях. Показано, что реакции обмена соинтеркалантов протекают довольно быстро и, как правило, заканчиваются уже в течение часа.

Установлено, что обработка этанолом тройных соединений соинтеркалирования графита и использование ультразвука позволяет получить графены или графеноподобные наночастицы (рис. 2). Предварительное термическое вспучивание этих соединений способствует получению графеноподобных частиц значительно больших размеров (несколько десятков микрон).

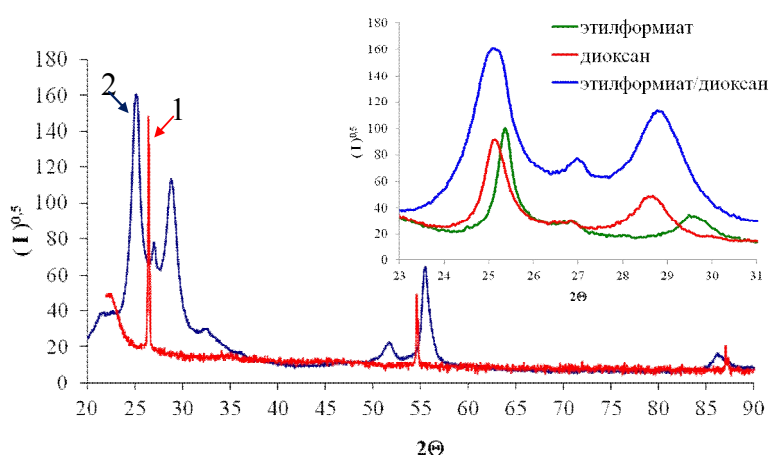


Рис. 1 Дифрактограммы исходного графита (1) и нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и диоксаном (2)

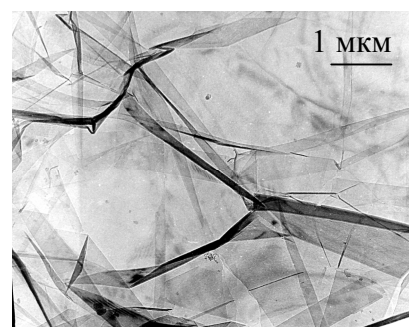


Рис. 2. Типичные ПЭМ микрофотографии графеноподобных наночастиц, полученных из тройных ССНГ

Необычные каталитические свойства наночастиц никеля, нанесенных на γ - Al_2O_3 методом лазерного электродиспергирования

Ростовщикова Т.Н.¹, Локтева Е.С.¹, Голубина Е.В.¹, Маслаков К.И.¹,
Гуревич С.А.², Кожевин В.М.², Явсин Д.А.²

1 - МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2 - ФТИ имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Наночастицы Ni, осажденные на углеродные и оксидные носители лазерным электродиспергированием (ЛЭД), по своим адсорбционным и каталитическим свойствам отличаются от частиц Ni близкого размера в традиционных нанесенных катализаторах [1-3]. Такое поведение обусловлено особенностями строения наночастиц в катализаторах ЛЭД.

В настоящей работе строение наночастиц Ni (ЛЭД) размером около 2 нм на поверхности Al_2O_3 изучено методом РФЭС в каталитической ячейке в атмосфере H_2 при температурах 150-450°C. Для определения состава наночастиц Ni РФЭС спектры Ni2p-электронов раскладывали на компоненты, отвечающие металлическому никелю ($E_{\text{св}}=852.5-852.8$ эВ), оксиду NiO (853.7–854.5 эВ) и гидроксиду Ni(OH)₂(855.7-856.1 эВ). В образцах ЛЭД с содержанием Ni<0.01вес.% весь никель находится в окисленной форме в двух состояниях с энергиям связывания близкими к оксиду NiO и гидроксиду Ni(OH)₂. Причем, в отличие от образцов, приготовленных другими методами, преобладает форма с меньшим значением $E_{\text{св}}$, которая в первую очередь исчезает при восстановлении. Восстановление осуществляется уже при 300°C, и при 450°C уже более половины Ni переходит в металлическое состояние. Восстановление оксида никеля на поверхности Al_2O_3 в катализаторах, приготовленных методом пропитки, происходит только при более высокой температуре около 600°C. При содержании Ni>0.01% в составе наночастиц (ЛЭД) присутствует также металлический никель.

В отличие от традиционных образцов, наночастицы Ni в составе наноструктурированных катализаторов ЛЭД активны в окислении монооксида углерода кислородом. Предварительная обработка в атмосфере CO повышает эффективность катализа, что, вероятно, связано с частичным восстановлением оксида никеля в составе наночастиц.

[1] Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Голубина Е.В., Маслаков К.И. Кинетика и катализ, 2013, 54, №5, С. 631.

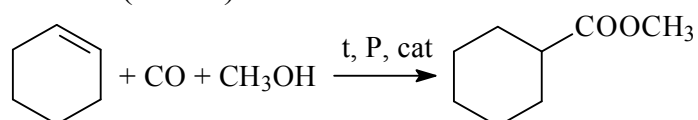
[2] Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Кротова И.Н., Николаев С.А., Маслаков К.И., Явсин Д.А. Известия Академии наук. Серия химическая, 2015, № 4, 812.

[3] Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кожевин В.М., Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р., Явсин Д.А. Известия Академии наук. Серия химическая, 2015, № 10, с. 2337.

Оценка относительной стабильности малоактивных форм гомогенного палладиевого катализатора реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена

Севостьянова Н.Т. , Демерлий А.М. , Баташев С.А.
ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л.Н. Толстого», Тула

Использование гомогенных палладиевых катализаторов, промотированных свободными органофосфинами и сильными протонными кислотами, позволяет получать сложные эфиры гидрокарбалкокислированием алкенов в мягких условиях при температуре 363-383 К и давлении СО до 3,0 МПа. Однако исследования кинетических закономерностей этих реакций зачастую показывают снижение роста скорости или ее падение в области относительно высоких концентраций некоторых участников реакции. Для исследования относительной стабильности неактивных и малоактивных форм палладия была выбрана модельная реакция гидрокарбометоксилирования циклогексена, единственным продуктом которой является метилциклогексанкарбоксилат, при катализе системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - \text{п-толуолсульфокислота (TsOH)}$.



Кинетические эксперименты проводились в диапазоне температур 358-398 К в среде толуола в периодическом реакторе из диамагнитной стали, снабженном магнитной мешалкой. Пробы реакционной массы анализировались методом газо-жидкостной хроматографии.

Изучено влияние давления СО, концентраций метанола, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PPh_3 и температуры на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена. Установлено, что рост скорости реакции снижается с увеличением концентрации $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, зависимости скорости от давления СО и концентраций метанола и PPh_3 проходят через максимумы. Выявленные закономерности интерпретированы в рамках гидридного механизма, дополненного реакциями лигандного обмена, приводящими к образованию малоактивных комплексов палладия. Получено кинетическое уравнение реакции, имеющее дробно-рациональный вид, произведена оценка его эффективных констант и на основе их температурных зависимостей – эффективные энергии активации. Сопоставление эффективных энергий активации позволило установить ряд относительной стабильности некоторых малоактивных форм палладия в условиях реакции гидрокарбометоксилирования:

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2 > \text{Pd}(\text{PPh}_3)_4 > \text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2 > \text{HSol}[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})\text{Sol}]^{\oplus-}$,
где Sol – молекула растворителя (толуола).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-00535-а.

Получение и характеристика наноразмерных фотокатализаторов видимого света на основе висмутата кальция

Штарев Д.С.¹, Макаревич К.С.², Штарева А.В.¹

1. Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, Хабаровск

2. Институт материаловедения ДВО РАН, Хабаровск

Фотокатализаторы видимого света являются многообещающими материалами для снижения растущей экологической напряженности. В настоящее время интенсивно исследуются фотокатализаторы видимого света на основе висмутатов кальция [1-3]. Такие фотокатализаторы могут эффективно разлагать различные поллютанты, в том числе фенолы и нефтепродукты [2-3], что делает их дальнейшее исследование перспективным и важным с точки зрения практического использования. В настоящей работе рассмотрены новые методики получения фотокатализаторов видимого света на основе висмутатов кальция.

Известный способ [1] позволяет получить фотокатализатор в виде гетероструктуры из оксида висмута, покрытого висмутатом кальция ($\text{CaBiO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$). Предлагаемые два новых способа позволяют получить фотокатализаторы в виде гомогенного висмутата кальция (CaBiO) и в виде гетероструктуры из висмутата кальция, покрытого оксидом висмута ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CaBiO}$). РФА (рис. 1, дифрактометр Mini Flex II, Rigaku, Cu K α излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) доказывает, что предложенные методы позволяют сформировать кристаллическую решетку висмутатов. При этом средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, составляет 50,82 (CaBiO) и 42,97 ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CaBiO}$) нм, что соизмеримо с известным способом (38,0 нм). Это предполагает высокую каталитическую активность у синтезированных новыми способами соединений.

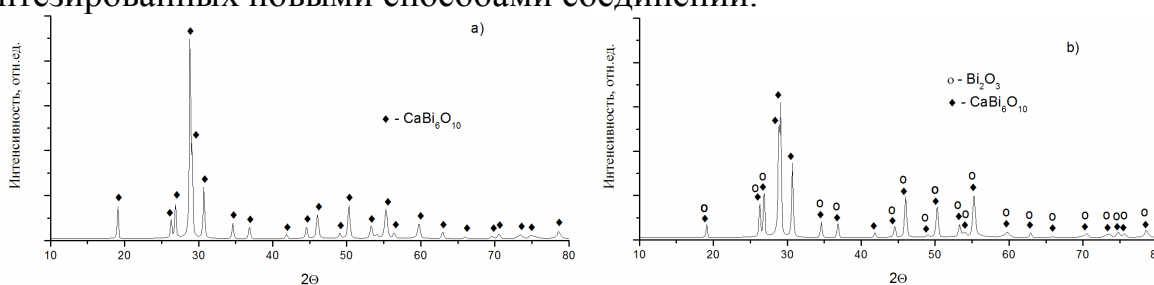


Рис. 1. Рентгенограммы фотокатализаторов: CaBiO (a) и $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CaBiO}$ (b)

Список литературы:

[1] Yongjiao Wang, Yiming He, Tingting Li et al, “Catal. Commun.”, 18 (2012), pp. 161–164.

[2] Shtarev D.S., Shtareva A.V., Syuy A.V. et al. “Optik - International Journal for Light and Electron Optics”, 127 (2016), pp. 1414-1420.

[3] Shtarev D.S., Shtareva A.V., “Applied Mechanics and Materials”, 377 (2013), pp 204-208.

Зависимость оптических свойств от технологии получения фотокатализаторов видимого света на основе висмутата кальция

Штарев Д.С.¹, Макаревич К.С.², Штарева А.В.¹, Блох А.И.³

1. Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, Хабаровск
2. Институт материаловедения ДВО РАН, Хабаровск
3. Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск

Известно, что фотокатализаторы видимого света на основе висмутатов кальция могут быть получены несколькими способами. Причем выбранный метод синтеза в значительной степени определяет морфологию получаемых частиц. В данной работе исследуется вопрос зависимости оптических свойств фотокатализаторов от метода синтеза, и, следовательно, от морфологии.

Для достижения поставленной цели были получены три фотокатализатора: в виде гетероструктуры из оксида висмута, покрытого висмутатом кальция ($\text{CaBiO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$) [1], в виде гомогенных частиц висмутата кальция (CaBiO) и в виде гетероструктуры из висмутата кальция, покрытого оксидом висмута ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CaBiO}$) [2]. Спектроскопия диффузного отражения (СДО) позволила определить оптические свойства (рис. 1.a) и ширину запрещенной зоны (рис. 1.b) образцов. Лучшее поглощение видимый свет фотокатализатор CaBiO . Несколько хуже - фотокатализатор $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CaBiO}$. Самое слабое поглощение демонстрирует фотокатализатор $\text{CaBiO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$. Ширины запрещенных зон практически не зависят от способа получения фотокатализатора и лежат в диапазоне 2,483–2,517 эВ.

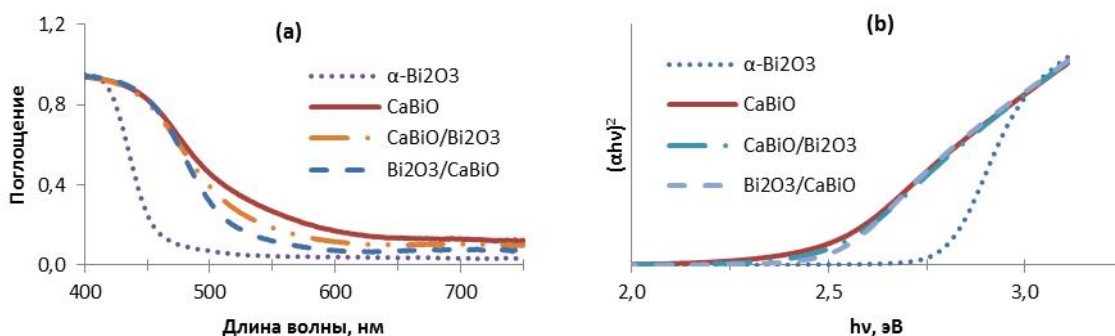


Рис. 1. СДО (a) и функция Мубелки-Мунка (b) фотокатализаторов

Список литературы:

- [1] Yongjiao Wang, Yiming He, Tingting Li et al, "Catal. Commun.", 18 (2012), pp. 161–164.
- [2] Shtarev D.S., Shtareva A.V., Syuy A.V. et al. "Optik - International Journal for Light and Electron Optics", 127 (2016), pp. 1414-1420.

Окисление СО в присутствии нанесенного платинового катализатора на основе диоксида титана, модифицированного добавкой оксида никеля.

Шутилов А.А.^{1,2,3}, Кузнецов П.А.¹, Зенковец Г.А.^{1,2}

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

2. НГУ, Новосибирск

3. НГТУ, Новосибирск

Нанесенные платиновые катализаторы на основе диоксида титана, модифицированного добавками переходных металлов, проявляют более высокую каталитическую активность в реакции окисления СО по сравнению с Pt/TiO₂.

В данной работе исследовано влияние добавок оксида никеля на физико-химические и каталитические свойства нанесенных Pt/(NiO-TiO₂) катализаторов в реакции окисления СО.

Катализаторы 1 вес.% Pt/(NiO-TiO₂) готовили пропиткой носителя TiO₂, модифицированного добавками оксида никеля, раствором азотнокислой платины с последующей сушкой при 110°C и термической обработкой на воздухе при 500°C. Носитель NiO-TiO₂ готовили пропиткой TiO₂ (анатаза) водным раствором азотнокислого никеля, сушили и прокаливали на воздухе при 500°C.

Физико-химические свойства катализаторов изучали методами РФА, ПЭМВР, РФЭС и адсорбции. Каталитические свойства исследовали в реакции окисления СО на фракции катализатора 0.25-0.5 мм в проточно-циркуляционной установке при составе реакционной смеси 1 об% СО, 11% об O₂, He – остальное. Скорость подачи реакционной смеси составляла 4.46·10⁻³ моль/мин, скорость подъема температуры - 1.7°C/мин.

Образцы носителя 1-5 вес.% NiO – 99-95 вес.% TiO₂ представляют собой TiO₂ с нанокристаллической структурой анатаза, состоящей из некогерентно сросшихся между собой высокодисперсных частиц анатаза с размером 6-8 нм, с образованием между ними межблочных границ. Параметры кристаллической решетки TiO₂ в нанокристаллической структуре анатаза не изменяются относительно стандартных значений, что свидетельствует о том, что ионы никеля не входят в структуру кристаллитов TiO₂. По-видимому, ионы никеля локализуются в области межблочных границ между кристаллитами анатаза, где структура наиболее сильно разупорядочена. В нанесенных Pt/(NiO-TiO₂) катализаторах регистрируется уменьшение размера частиц платины и увеличение соотношения Pt^{δ+}/Pt⁰ по сравнению с катализаторами Pt/TiO₂, что связано с более сильным взаимодействием Pt с носителем в первом случае. Это обуславливает при одинаковом содержании платины более высокую активность Pt/(NiO-TiO₂) катализаторов в реакции окисления СО по сравнению с катализаторами Pt/TiO₂.

Выполнение данной работы поддержано грантом РФФ № 14-23-00037.

Восстановление NO аммиаком в присутствии нанесенного V_2O_5/TiO_2 катализатора на основе диоксида титана, модифицированного добавкой оксида церия.

Шутилов А.А.^{1,2,3}, Шутилов Р.А.¹, Зенковец Г.А.^{1,2}

1. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. НГТУ, Новосибирск

Очистку вредных газовых выбросов от оксида азота проводят путем селективного каталитического восстановления (СКВ) NO аммиаком до азота с использованием V_2O_5/TiO_2 катализаторов. Эти катализаторы характеризуется высокой активностью в области температур 220-350 °С, где конверсия оксида азота достигает 90-97%, и основным продуктом реакции является азот. Главным недостатком данных катализаторов является их низкая термостабильность: активность резко и безвозвратно ухудшается при температуре выше 350°С, что обусловлено спеканием поверхностных высокодисперсных форм ванадия в грубодисперсную фазу V_2O_5 , и фазовым переходом анатаза в рутил.

Целью данной работы является изучение влияние добавки оксида церия на микроструктуру, термостабильность $V_2O_5/(CeO_2-TiO_2)$ катализаторов и их каталитические свойства в реакции СКВ NO аммиаком.

Катализаторы $V_2O_5/(CeO_2-TiO_2)$ получали пропиткой носителя TiO_2 , модифицированного добавкой оксида церия, раствором оксалата ванадила с последующей сушкой и термообработкой на воздухе при 650°С. Каталитические свойства катализаторов исследовали в реакции СКВ NO аммиаком в присутствии в реакционной смеси примесей кислорода и паров воды. Каталитическую активность характеризовали зависимостью конверсии NO от температуры в интервале температур 150-600°С.

Показано, что термостабильность фазы TiO_2 (анатаза) при термообработке значительно возрастает при модифицировании добавками оксида церия. Это обусловлено формированием нанокристаллической структуры, состоящей из некогерентно сросшихся между собой высокодисперсных кристаллитов анатаза с формированием между ними межблочных границ, в которых стабилизированы ионы Ce^{3+} . Формирование нанокристаллической структуры анатаза приводит к более высокой величине удельной поверхности и более развитой пористой структуре по сравнению с чистым TiO_2 . Катализаторы $V_2O_5/(CeO_2-TiO_2)$, полученные на основе данных носителей также обладают более высокой термостабильностью по сравнению с известными аналогами, и при проведении реакции вплоть до до 500°С обеспечивают практически полную очистку газовой смеси от оксида азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта №16-33-00798 мол_а.

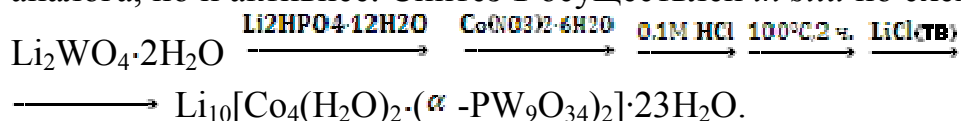
Синтез и каталитические свойства в реакции окисления воды литиевой соли четырёхъядерного комплекса Со(II) с неорганическими лигандами

Джабиева З.М. , Якуткина О.В. , Джабиев Т.С.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Наиболее актуальной задачей XXI века является поиск путей утилизации солнечной энергии (СЭ). Большая часть современных источников энергии во всём мире образовалась из солнечного света, преобразованного фотосинтезирующими организмами в химическую энергию. Поэтому многие современные исследования сосредоточены на так называемом «искусственном фотосинтезе» - фотоиндуцированном разложении воды на кислород и водород, который является наиболее перспективным энергоносителем. Для создания высокоэффективных фотокаталитических преобразователей СЭ в энергию химического топлива необходимо иметь стабильные высокоэффективные катализаторы окисления воды.

Исследования последних лет показали, что полиядерные комплексы рутения, содержащие адамантано – подобную группировку Ru_4O_6 , стабилизированную двумя полиоксовольфраматными анионами (ПОМ), являются эффективными катализаторами окисления воды экзогенными окислителями (TON = 475). Эти катализаторы имеют один недостаток – они содержат редкий, дорогостоящий благородный металл рутений.

В данном сообщении приведен синтез аналогичного тетраядерного комплекса, в котором использован более доступный и недорогой переходный металл Со, в качестве противокатиона был выбран Li^+ , а в ПОМ вместо гетероатома Si использовали Р. Такие подходы позволили получить новый тетраядерный кластер кобальта(II) $Li_{10}[Co_4(H_2O)_2(\alpha-PW_9O_{34})_2] \cdot 23H_2O$ (**1**), который оказался не только доступнее рутениевого аналога, но и активнее. Синтез **1** осуществлён *in situ* по схеме:



Перекристаллизовывали **1** из раствора LiCl в 2М HCl. Комплекс охарактеризован с помощью ИК- и ЭСП, а также ТГА. ИК-спектр (cm^{-1}): 1031 (P-O), 935 (W=O), 880 (W-O-W)_{угл.}, 708 (W-O-W)_{конц.} ЭСП (pH = 8): $\lambda = 580$ нм, ($\epsilon_{580} = 330\ M^{-1}cm^{-1}$). ТГА- потеря массы при нагревании до 500 °С 8.62 %, что соответствует удалению 23 молекул воды.

Каталитическое окисление воды соединениями Се(IV) в присутствии **1** показало более высокую активность (TON = 620).

Образование слабо связанных с решеткой атомов кислорода при механической активации MoO_3

Сивак М.В. , Стрелецкий А.Н. , Колбанев И.В.
ИХФ им. Н.Н.Семенова РАН, Москва

В работе проанализированы закономерности термической релаксации дефектов в MoO_3 различной размерности - внешней поверхности частиц, поверхности зерен (ОКР), микроискажений, точечных дефектов, образовавшихся при МА, а также структурных переходов, инициированных МА. Кроме того, обнаружено и начато исследование процесса термической деструкции механически активированного MoO_3 с выделением кислорода. Факт «потери» решеточного кислорода из MoO_3 подтверждается как выделением O_2 , так и частичным восстановлением при прогреве MoO_3 до Mo_4O_{11} .

На начальном этапе механической обработки основным процессом является раскол частиц MoO_3 и уменьшение размеров частиц до наноуровня. Одновременно возникают микроискажения, уменьшаются размеры ОКР, образуются ПМЦ.

Во время второй стадии МА (стадии трения) не происходит уменьшения размера частиц и ОКР, а удельная поверхность даже немного падает. При этом, продолжается увеличение уровня микроискажений кристаллической решетки, в том числе, за счет деформации и ослабления Mo-O-Mo связей мостикового кислорода, продолжается рост концентрации ПМЦ Mo^{5+} , происходит фазовый переход из орторомбической в моноклинную фазу.

По мере прогрева МА образцов, увеличивается подвижность кристаллической решетки, отжигаются микроискажения, изменяется концентрация ПМЦ. Атомы кислорода, наиболее слабо связанные с решеткой начинают диффундировать по кристаллу, образуя молекулярный кислород на поверхности. Этими слабо связанными с решеткой атомами, вероятно, являются «мостиковые» атомы кислорода в деформированных цепочках $\text{Mo}(\text{O}_2)\text{-O-Mo}(\text{O}_2)$ и в местах разрыва этих цепочек. Все эти процессы начинаются при температурах 200 – 250 °С.

Приведенные выше эффекты полезно учитывать при производстве эргонасыщенных нанокмозитов, материалов с анионной проводимостью и катализаторов на основе MoO_3 .

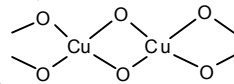
Исследование состояния ионов меди в фазе анионита АН-31 при сорбции из хлоридных растворов

Строганова Е.А.¹, Ануфриенко В.Ф.², Ларина Т.В.²

1. Оренбургский государственный университет, г. Оренбург
2. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Известно, что медьсодержащие сорбенты могут применяться как катализаторы низкотемпературных процессов окисления. Настоящая работа посвящена исследованию способа стабилизации ионов меди в фазе низкоосновного аминифункционального анионита АН-31 при сорбции из хлоридных растворов с целью выявления каталитически активных форм.

Анализ параметров спектров ЭПР показал, что медь в фазе ионита находится в основном $d_{x^2-y^2}$ электронном состоянии ($g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$) в составе комплекса с квадратно-пирамидальным координационным окружением [1-3]. Сильное аксиальное искажение приближает геометрию комплекса к плоскоквадратной [4]. С повышением рН сорбтива наблюдается уширение линий ЭПР, что свидетельствует об усилении магнитных взаимодействий между парамагнитными ионами в результате увеличения локальных концентраций в фазе сорбента [1-4]. Это указывает на присутствие ассоциатов гидросокомплексов, образующихся в результате гидролиза и локализуемых в полостях полимерной матрицы смолы. Девять линий ДСТС от атомов азота на параллельной компоненте ($g_{\parallel} = 2,129 \pm 0,01$, $g_{\perp} = 2,09 \pm 0,01$, $A_{\parallel} = (185 \pm 5)$ Гс) с $A_N \approx 12$ Гс свидетельствует о координации четырех атомов азота в хелатном узле [1-3]. По данным спектра ЭСДО с повышением содержания меди в фазе сорбента наблюдается уменьшение ковалентно-связанных аминогрупп сорбента до трех ($14800-15000$ см⁻¹) и двух ($14100-14300$ см⁻¹). Показано присутствие оксидных димеров $(-Cu-O-)_2$, для которых специфично поглощение при 27000 см⁻¹ [5], а также олигомерных ассоциатов $Cu_n(OH)_m$. При сорбции из хлоридных растворов на спектре ЭСДО появляется широкая неоднородная полоса ППЗ L-M $29500-34000$ см⁻¹, что свидетельствует о присутствии каталитически активных



плоскоквадратных оксидных кластеров в фазе смолы [6]. Образование кластерных частиц можно представить как результат стабилизации полядерных катионов в полостях органической матрицы смолы.

Список используемой литературы:

1. Peter H. Haffner, Joseph E. Coleman. Cu (II) -Carbon Bonding in Cyanide Complexes of Copper Enzymes / Peter H. Haffner, Joseph E. Coleman. The Journal of Biological Chemistry. Vol. 248. N 19. 1973. PP. 6626-6629.
2. Characterization of Starburst Dendrimers by the EPR Technique. 1. Copper Complexes in Water Solution 661-671 66 / M. Francesca Ottaviani, Stefan

Bossmann, Nicholas J. Turro and Donald A. Tomalia. J. Am. Chem. Soc. 1994. 116. P.661-671.

3. Вишневская, Г.П., Фролова Е.Н., Первова И.Г. и др. Исследование особенностей комплексообразования меди (II) с гетарилформазанами в растворах, поликристаллах и модифицированном анионите // Координационная химия. 2005. Т.31. № 11. С. 873-878.

4. Экспериментальные методы химической кинетики: Уч. пособие / Под ред. Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 384 с.

5. Ануфриенко, В.Ф., Максимов, Н.Г., Шинкаренко, В.Г. и др. В сб.: Применение цеолитов в катализе. Новосибирск: Наука, 1977. С.113-154.

6. Ануфриенко, В.Ф., Яшник, С.А., Булгаков, Н.Н., Ларина, Т.В. и др. Исследование линейных оксидных структур меди в каналах цеолита ZSM-5 методом ЭСДО. // Физическая химия. 2003. Т. 392, № 1. С. 67-71.

Влияние условий приготовления Fe-Ni-Al оксидной системы на ее каталитические свойства в реакции гидрирования диоксида углерода

Тагиева Ш.Ф. , Алиева Н.М. , Гасымова Л.Х. , Исмаилов Э.Г.
Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку

Каталитическое гидрирование CO_2 является одним из наиболее приемлемых способов его переработки в ценные химические продукты. Гидрирование диоксида углерода до метана термодинамически выгодная реакция ($\Delta G_{298\text{K}} = -130,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Но восстановление полностью окисленного углерода происходит со значительными кинетическими ограничениями, которые требуют подбора эффективных катализаторов для достижения приемлемых скоростей и селективности процесса.

В представленной работе приведены результаты гидрирования CO_2 в метан на Fe-Ni-Al оксидных катализаторах с различной степенью восстановленности. Предварительная обработка образцов катализаторов заключалась в прокаливании их на воздухе при 873К, прокаливании при 873К с последующим вакуумированием при этой же температуре, а также восстановлением водородом при различной температуре. С использованием комплекса физических методов исследования- рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентной микроскопии, электронного магнитного резонанса было показано заметное различие в фазовом составе, элементном составе поверхности и приповерхностных слоев, магнитном состоянии образцов Fe-Ni-Al оксидного катализатора в зависимости от условий предварительной обработки образцов. Идентифицированы пара-, суперпара/ферромагнитные центры, определено их общее и относительное в исследованных образцах. Исследована зависимость содержания этих магнитных частиц от степени восстановленности образцов Fe-Ni-Al оксидного катализатора, а также зависимость каталитической активности образцов в реакции гидрирования углекислого газа от количества магнитных центров. Обнаружено существенное различие в составе образующихся газофазных продуктов реакции гидрирования диоксида углерода в зависимости от условий предварительной обработки образцов. Так, при гидрировании CO_2 на Fe-Ni-Al оксидных катализаторах, подвергнутых вакуумированию при 873К и комнатной температуре в течении 40 мин. выход метана составляет ~60 и 39%, соответственно. Гидрирование углекислого газа (мольное отношение $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1:4$) изучали в проточном реакторе при 473-753К, атмосферном давлении.

Аглиуллин М.Р., 79
Адамсон С.О., 55
Алешин Ю.К., 45, 46
Алиева Н.М., 105
Альмов М.И., 67
Аминова Р.М., 20
Андреев Д.В., 60
Антипин И.С., 89
Антонов Д.О., 16
Ануфриенко В.Ф., 103
Арапова О.В., 17, 43
Арутюнов В.С., 44
Балашов Е.М., 82
Баташев С.А., 41, 96
Бауман Ю.И., 93
Беренблюм А.С., 47
Берестнева Ю.В., 59, 94
Бикбаева В.Р., 79
Блох А.И., 98
Бобков А.С., 34
Бондарева В.М., 78
Бондаренко Г.Н., 17
Бричкин С.Б., 10
Бронштейн Л.М., 69
Бузин М.И., 68
Бурилов В.А., 89
Буруева Д.Б., 42
Бухтенко О.В., 77
Бушмаринов И.С., 68
Буянов Р.А., 93
Валецкий П.М., 69
Ванчурин В.И., 90
Варфоломеев С.Д., 25
Васильев В.Ю., 53
Васильков А.Ю., 17
Вашурин А.С., 39, 64, 88
Вдовиченко А.Н., 94
Ведров В.Н., 73
Ведягин А.А., 75, 93
Винникова М.А., 15
Витковская Н.М., 28, 29, 34
Вишневский В.Ю., 94
Володин А.М., 75, 93
Воронина А.А., 39
Вульпе А.В., 7
Гаврилов В.К., 65
Гаврилов К.Н., 52, 56, 65
Гаджиев О.Б., 19
Газеева Д.Р., 53
Галимов Д.И., 53
Гасымова Л.Х., 105
Гатин А.К., 12, 13, 83
Герасимов Е.Ю., 84, 85
Глазырин А.В., 73
Головешкин А.С., 68, 69
Голубина Е.В., 95
Голубков Г.В., 55
Голубков М.Г., 55
Голубчиков О.А., 39, 88
Голубь А.С., 68, 69
Гребенюк С.А., 59, 94
Гришин М.В., 12, 13, 14, 21, 83
Грошкин Н.Н., 40
Губанов М.А., 8, 43
Гуревич С.А., 87, 95
Далидчик Ф.И., 82
Данюшевский В.Я., 47
Дементьева О.С., 7, 9
Демерлий А.М., 96
Джабиев Т.С., 101
Джабиева З.М., 101
Джемилев У.М., 63
Дохликова Н.В., 21
Дураков С.А., 48, 49, 51
Егоров А.В., 43
Ермилова М.М., 92
Жарова П.А., 11, 43
Жеглов С.В., 65
Жидомиров Г.М., 36, 81
Жиляева Н.А., 92
Завелев Д.Е., 36
Заика Ю.В., 23
Зайковский В.И., 68
Замалютин В.В., 48
Захаров В.М., 71
Захаров С.И., 40
Захарова Л.Я., 71, 72
Зверева Т.В., 37
Земцов Л.М., 5
Зенковец Г.А., 99, 100
Зильберберг И.Л., 26, 81
Зимарёв В.С., 65
Зубрицкий М.Ю., 59
Иванова И.И., 54
Иванцов М.И., 5, 9
Игнатов С.К., 19, 30, 31
Ильющенков Д.С., 87
Исламов Д.Н., 63
Исмаилов Э.Г., 105
Исупова Л.А., 73, 84, 85
Ищенко А.В., 78
Ищенко Е.В., 78

Кабанов А.Н., 90
Кабачий Ю.А., 69
Кадиров М.К., 72
Казак В.О., 57, 80
Калинкин П.Н., 73
Каплунов И.А., 33
Караханов Э.А., 15
Кацман Е.А., 47
Кашапов Р.Р., 71, 72
Кенжсин Р.М., 75
Кирсанкин А.А., 12, 13
Кобзев Г.И., 23, 37
Кобычев В.Б., 28, 34
Ковалевский С.А., 82
Коваленко О.Н., 73
Ковальский В.Ю., 26, 81
Ковтунов К.В., 42
Ковязин П.В., 74
Кожевин В.М., 87, 95
Кожушнер М.А., 27
Козлова С.Г., 6, 32
Колбанев И.В., 102
Колченко Н.Н., 12, 21
Компаньков Н.Б., 6
Константинов Г.И., 77
Конькова Т.В., 90
Коптюг И.В., 42
Корнеев Д.В., 93
Коробов А.И., 24
Корчак В.Н., 86
Коц Е.Д., 25
Коц П.А., 54
Кочев С.Ю., 69
Кротова И.Н., 43
Куворова В.В., 55
Кудряшова Ю.Р., 71
Кузнецов П.А., 99
Кузнецов П.С., 47
Кузьмин И.А., 39, 88
Куликов Л.А., 15
Куликова М.В., 5, 9
Куликовская Н.А., 84
Курдюмов С.С., 77
Ларина Т.В., 103
Ларионова Е.Ю., 28, 29, 34
Латыпова А.Т., 89
Лененко Н.Д., 68, 69
Леонтьева С.В., 50
Либерман Е.Ю., 90, 91
Локтева Е.С., 95
Лорян В.Э., 16
Луговский В.В., 40, 52

Луцкекина С.В., 25
Лысогорский Ю.В., 20
Лыткина А.А., 92
Майничев Д.А., 6
Макаревич К.С., 97, 98
Макаршин Л.Л., 60
Максимов А.Л., 15
Максимов Ю.В., 77
Максимова М.Г., 52
Макух Т.А., 94
Мальшев Н.С., 55
Мальков В.С., 70
Маслаков К.И., 95
Миронова Д.А., 89
Михайличенко А.И., 91
Мишаков И.В., 75, 93
Морозова О.С., 86
Муратов Д.Г., 9
Наумкин А.В., 91
Немухин А.В., 25
Низамеев И.Р., 72
Николаев С.А., 43, 83
Новиков И.М., 56
Овчарова А.В., 50
Овчинников Д.А., 81
Озеров Г.К., 55
Орел В.Б., 34
Орехова Н.В., 92
Орлов Ю.Д., 33
Охупкин А.И., 19, 30, 31
Пай З.П., 60
Панкина Г.В., 57, 58, 80
Пармон В.Н., 26, 81
Парфенова Л.В., 74
Пасынский А.А., 11
Плюснин П.Е., 75
Погосян М.Дж., 44
Погосян Н.М., 44
Просочкина Т.Р., 79
Разуваев А.Г., 19, 30, 31
Ракша Е.В., 59, 94
Рассапкина Р.И., 72
Ростовщикова Т.Н., 87, 95
Рузанкин С.Ф., 26, 81
Рыжиков М.Р., 32
Рыжикова А.И., 8
Савоськин М.В., 94
Сальников О.Г., 42
Сапутина Н.Ф., 84
Сарвадий С.Ю., 12, 13, 83
Сафонов В.А., 45, 46
Севостьянова Н.Т., 41, 96

Семенова И.П., 53
Сергеев Е.Е., 60
Сивак М.В., 102
Скрыпник О.В., 60
Слепков В.А., 32
Слуцкий В.Г., 14
Соболев В.И., 78
Соколов И.Е., 22
Столяров И.П., 62
Стояновский В.О., 75
Стрелецкий А.Н., 102
Строганова Е.А., 103
Сулимов А.В., 50
Султанова Э.Д., 71
Тагиева Ш.Ф., 105
Татаренко О.В., 70
Трофимов Б.А., 28, 29, 34
Трушечкина М.А., 50
Тугульдурова В.П., 70
Туровский Н.А., 59
Туровцев В.В., 33
Тухбатуллин А.А., 74
Тюмкина Т.В., 63
Уваров В.И., 16
Фазлыева А.А., 79
Файзуллин А.В., 79
Федотов А.С., 16
Филиппова А.А., 39
Филиппова Т.В., 65
Фирсова А.А., 86
Флид В.Р., 48, 49, 50, 51
Флид М.Р., 50
Фомина Е.А., 22
Хайруллина З.Р., 79
Харитонов В.А., 13, 14
Харламов С.В., 72
Хафизова Л.О., 63
Хренова М.Г., 25
Хрипунов С.В., 94
Хусаинова Л.И., 63
Цикалова М.В., 68
Цодиков М.В., 11, 16, 17, 36, 77
Цыбуля С.В., 85
Чернавский П.А., 57, 58, 80
Чистяков А.В., 11, 43
Чоба М.А., 45, 46
Чудакова М.В., 5, 7, 8
Чумакова Н.А., 43
Чураков А.В., 62
Чучелкин И.В., 40
Шамсиев Р.С., 22, 48, 49
Шаповалов С.С., 11
Шаповалова О.В., 44
Шарипов Г.Л., 74
Ширяев А.А., 56
Штарев Д.С., 97, 98
Штарева А.В., 97, 98
Штейнман А.А., 61
Шуб Б.Р., 12, 13, 14, 21, 83
Шубин А.А., 26, 81
Шубин Ю.В., 75, 93
Шутилов А.А., 99, 100
Шутилов Р.А., 100
Эзжеленко Д.И., 43
Эллерт О.Г., 17
Явсин Д.А., 95
Якуткина О.В., 101
Якушев И.А., 62
Яржемский В.Г., 35
Ярославцев А.Б., 92

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ФИЗИКО-ХИМИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

11-15 апреля 2016 года
Звенигород

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

ISBN 978-5-85493-196-0



Формат 60x90 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 10. Тираж 200 экз. Заказ № 6/01.

Подготовлено при участии ООО «Оверлей»
Отпечатано ООО «Олвиг»
127282, Москва, ул. Полярная 33б, стр. 1