

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

В Институте химической кинетики и горения проведено исследование, направленное на разработку теоретического подхода, а также получение новых экспериментальных данных влияния «третьего» спина на спиновую динамику пар парамагнитных частиц, генерированных различными способами. Синтезирован набор спин-меченых акцепторов заряда, позволивший подобрать экспериментальные системы для изучения спиновых триад в слабых магнитных полях. Разработан метод, позволяющий описывать магнитные эффекты, наблюдаемые в системе трех взаимодействующих спинов (бирадикал и парамагнитная частица) в произвольных магнитных полях, при учете обменного взаимодействия как внутри бирадикала, так и между добавленной парамагнитной частицей и бирадикалом. Произведен расчет вероятности рекомбинации комплекса бирадикал/парамагнитная частица со спином S_3 , равным 1 и $1/2$, в предельном случае обменный интеграл $J_2 = 0$ и ситуация сводится к хорошо известной модели изолированного бирадикала и дает единственный максимум вероятности рекомбинации в поле, равном обменному интегралу J_1 в бирадикале. При значениях J_2 , отличных от нуля, наблюдается существенное усложнение картины магнитного эффекта. Введение дополнительного обменного взаимодействия влияет как на положение и количество экстремумов на полевой зависимости, так и на вероятность рекомбинации вдали от экстремумов. Наиболее неожиданным результатом является наличие более одного экстремума на полевой зависимости магнитного эффекта в триаде (рис. 1). Исследован механизм фотореакции додекаметилциклогексасилана с фенантрохиноном, проходящий через стадию радикальной триады. Обнаруженные эффекты ^1H ХПЯ при взаимодействии $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ с 6,10-фенантрохиноном в полярных средах доказывают возможность генерации катион-радикала $(\text{Me}_2\text{Si})_6^{\text{H}+}$. Причем в отличие от ранее предполагаемого в литературе концертного распада $(\text{Me}_2\text{Si})_6^{\text{H}+}$ на шесть активных Me_2Si обнаруженный механизм включает стадию раскрытия циклического катион-радикала, приводящую к трехспиновой паре анион-радикала хинона и линейного бирадикала $^{\cdot}\text{SiMe}_2\text{—Me}_2\text{Si}^{\cdot}$.

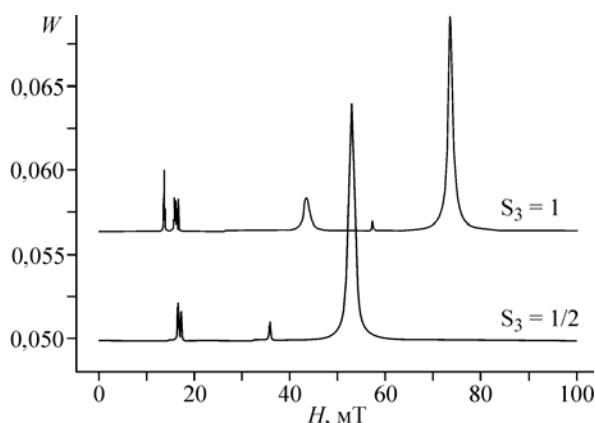


Рис. 1. Рассчитанные зависимости вероятности рекомбинации комплекса от внешнего магнитного поля: $J_1 = 30$ мТ, $J_2 = 40$ мТ.

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева проведено систематическое исследование магнитных свойств 128 нитроксидов 2-имидазолинового ряда. Найдено, что обменные взаимодействия в твердых фазах этих соединений могут носить как антиферромагнитный, так и ферромагнитный характер. При этом для большинства радикалов величины межмолекулярных обменных параметров не превышают 1 см^{-1} . Обнаружено, что часть твердых фаз нитроксидов демонстрирует магнитное поведение, характерное для обменно-связанных димеров. По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что такие обменные взаимодействия реализуются при расстояниях между нитроксидными группами более 3 \AA . Показано, что в радикалах с димерным магнитным поведением реализуется характерная centrosymmetric упаковка соседних нитроксильных фрагментов (рис. 2). Во всех нитроксидах, для которых обнаружено димерное магнитное поведение, соседние NO-связи лежат на параллельных прямых, и плоскости гетероциклов (ONCNO) компланарны. Взаимное расположение соседних нитроксильных фрагментов различается углом (NOO'), углом между плоскостями ($\text{NOO}'\text{N}'$) и (ONCNO) и расстоянием между соответствующими (ONCNO)-плоскостями.

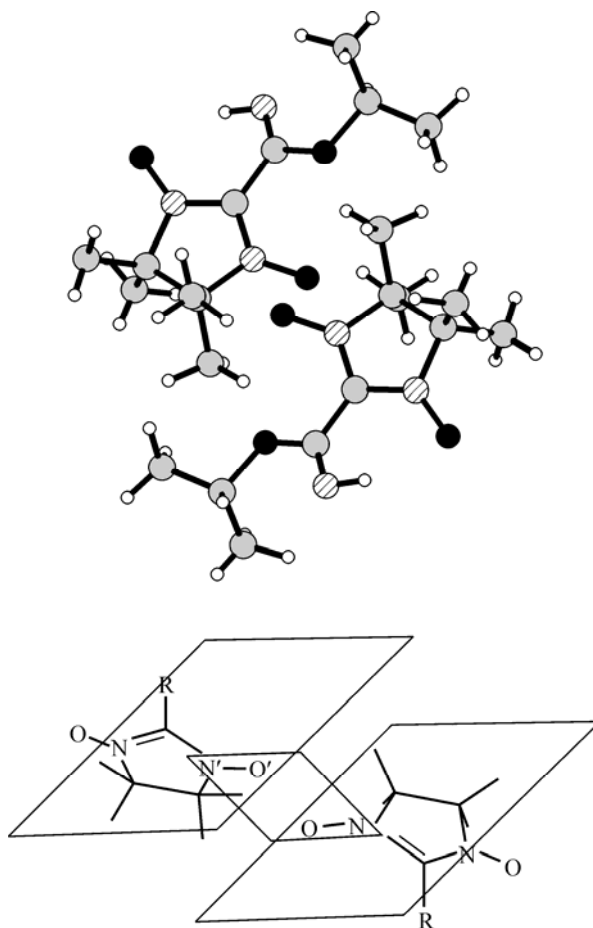


Рис. 2. Димерный фрагмент кристаллической структуры нитроксила. Схематическое изображение обменного димерного фрагмента.

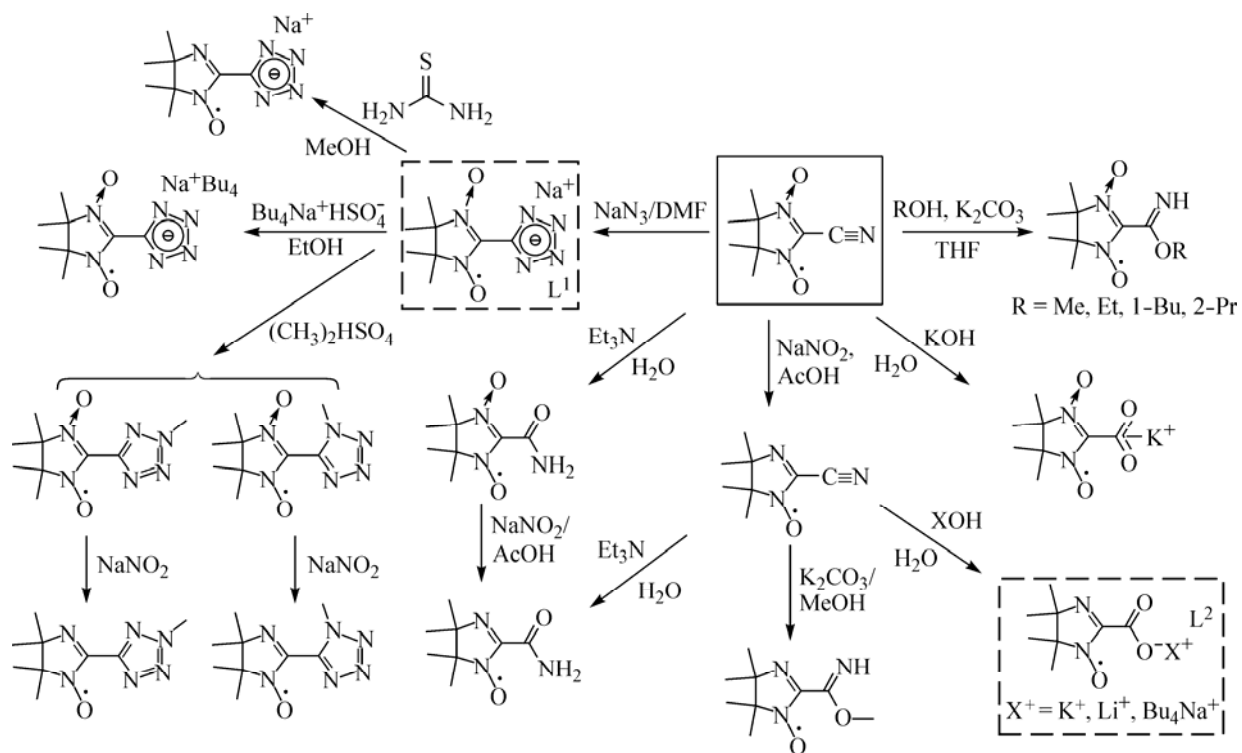


Рис. 3. Синтез хелатообразующих парамагнитных лигандов на основе спин-меченого нитрила.

Коллективом молодых ученых Международного томографического центра в рамках исследований, направленных на создание магнитно-активных комплексов парамагнитных ионов переходных металлов со стабильными радикалами, разработана схема и осуществлен синтез лигандов заданной структуры (рис. 3).

Среди полученного спектра парамагнитных лигандов выделен ряд нитроксидов, структура которых при соответствующем подборе синтетических условий способствует образованию высокоразмерных гетероспиновых комплексов. Показано, что симметричный в отношении донорных групп спин-меченый тетразол L^1 при взаимодействии с парамагнитными ионами металлов приводит к образованию слоисто-полимерных и алмазоподобных структур. Склонность к образованию полимерных структур проявил и иминонитроксилкарбоксилат L^2 . Для $Cu(L^2)_2$ и $Ni(L^2)_2(bipy)$ зарегистрированы эффекты кооперативного магнитного упорядочения. Так, для $Cu(L^2)_2$ при температуре ниже 16 К зарегистрирован переход в магнитно-упорядоченное состояние. Возникающий спонтанный магнитный момент σ_s равен $23 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$. Ниже 5 К $Ni(L^2)_2(bipy)$ является слабым ферромагнетиком с $T_N = 4,6 \text{ К}$ и спонтанной намагниченностью $\sigma_s = 90 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$.

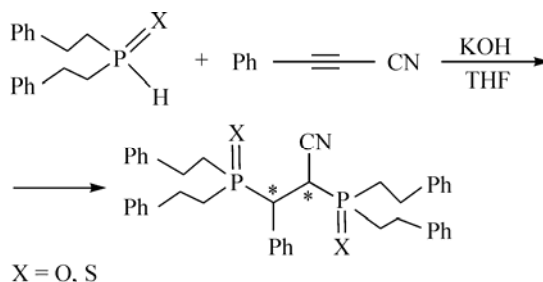


Рис. 4. Присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к фенилцианоацетилену.

Коллективом молодых сотрудников Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского показана принципиальная возможность использования микроволновой активации для фосфорилирования электрофилов элементарным фосфором с целью синтеза фосфинов и фосфиноксидов — перспективных полидентных лигандов, экстрагентов редкоземельных и трансурановых элементов, антипиренов, материалов для микро- и оптоэлектроники, когерентной и нелинейной оптики. Разработаны методы фосфорилирования соединений с sp^2 - и sp -гибридизованным атомом углерода элементарным фосфором и РН-кислотами, позволившие создать общую стратегию синтеза ранее неизвестных или труднодоступных полифункциональных фосфорорганических соединений (в том числе ненасыщенных и хиральных фосфинов и фосфинхалькогенидов), перспективных для конструирования новых материалов (включая катализаторы), которые могут быть использованы в различных областях науки и техники. Для бис(2-фенилэтил)фосфиноксида и -сульфида обнаружено неожиданное 1,2-присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к фенилцианоацетилену, протекающее в системе KOH —ТГФ с образованием 2,3-бис(дифенэтилфосфорил)- и 2,3-бис(дифенэтилтиофосфорил)-3-фенилпропаннитрилов (рис. 4).

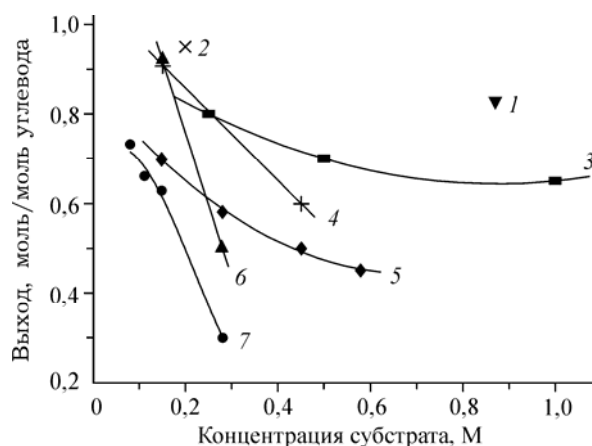


Рис. 5. Зависимости выходов продуктов конверсии углеводов LA, 5-HMF и их эфиров от начальной концентрации субстрата в различных средах.

1, 4 — бутанол—вода в соотношении 2 : 1; 2 — ДМСО; 3, 5 — вода; 6 — бутанол; 7 — этанол. 1—3, 6, 7 — субстрат фруктоза; 4, 5 — субстрат сахароза.

В Институте химии и химической технологии проведено исследование процессов и механизмов кислотно-каталитических превращений углеводов в производные леволиновой кислоты (LA) и 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-HMF), направленное на изучение влияния исходных веществ, а также конечных продуктов на их выход и разработку на этой основе высокоселективного метода конверсии. Обнаружено, что субстрат взаимодействует с конечными продуктами, что приводит к снижению выхода леволиновой кислоты. Сопоставление реакций в гомогенных водных и водно-спиртовых (этанол, бутанол) растворах (рис. 5) однозначно продемонстрировало превосходство процесса в воде: селективность более 60 % в водных растворах сохраняется вплоть до концентрации фруктозы 1 М, в то время как в этаноле и

бутаноле такие выходы продуктов наблюдаются только при концентрации субстрата менее 0,2 М. Выходы продуктов на уровне 80—83 мол.% в двухфазной системе бутанол—вода достигаются при концентрациях фруктозы в водной фазе 0,87 М, а в воде такие селективности характерны для втрое меньших концентраций субстрата. Результаты важны для создания научных основ технологий переработки растительных углеводов.

Коллективом авторов из Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова и Института катализа им Г. К. Борескова разработаны новые подходы к синтезу организованных алюмосиликатных сред с заданными свойствами. Показано, что применение природных и родственных им соединений в качестве принципиально новых темплатов анионного или нейтрального типов приводит к образованию кристаллических открытых окисных систем — новых цеолитов, цеолитов и филлосиликатов. В формировании структуры цеолита в процессе синтеза большую роль играют множественные, довольно слабые нековалентные межмолекулярные связи между молекулой темплата и окружающими ее силикатными олигомерами. В этом случае цеолиты характеризуются однородностью, высокой концентрацией активных центров и воспроизводимостью синтеза. Причем есть возможность регенерации каталитических и сорбционных свойств путем «отжига». На примере сорбции смоляных кислот обнаружено, что полученные организованные среды отличаются по свойствам от стандартных сорбентов. Проявляемая сорбентами специфическая сорбция по отношению к соединению, использовавшемуся в качестве темплата, обусловлена различной вторичной пористостью стандартного и вновь синтезированного сорбента. Показано, что подбором условий кристаллизации организованной среды удалось получить специфичный катализатор для получения 1,8-цинеола из α -терпинеола (рис. 6).

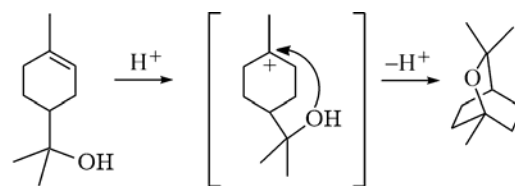


Рис. 6. Циклизация α -терпинеола в 1,8-цинеол на катализаторе цеолит STA-6.

В Институте катализа им. Г. К. Борескова проведено исследование особенностей структуры

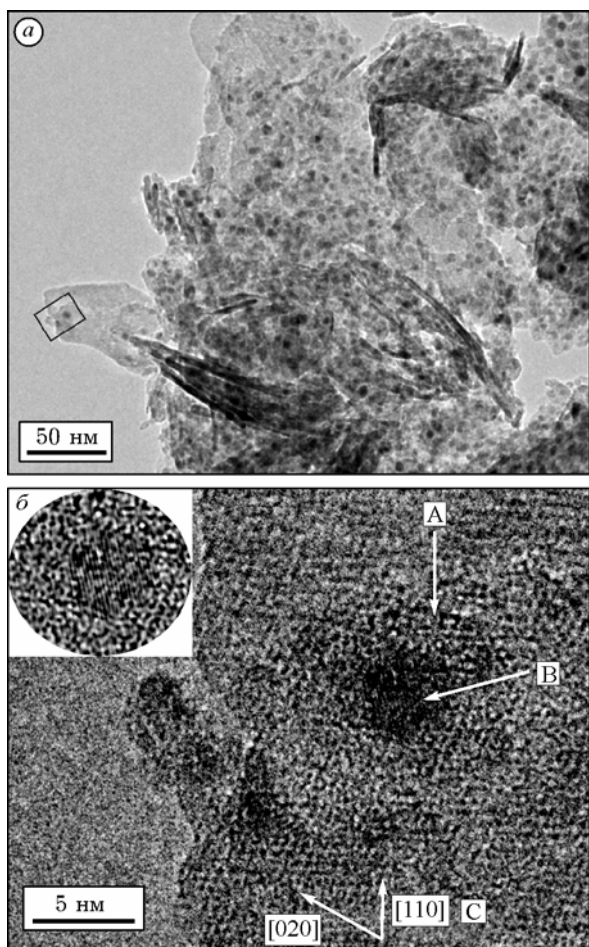


Рис. 7. Электронные микрофотографии образца восстановленного амезита Ni—Mg после последовательной прокалки в токе Ag при 925 К и восстановления в H_2 при 925 К. На врезке — результат Фурье-фильтрации изображения частицы В.

адсорбционных и каталитических свойств частиц металлического никеля, образующихся при восстановлении алюмосиликатов Ni—Mg—Al со структурой амезита. При восстановлении Ni—Mg алюмосиликатов происходит образование частиц металлического никеля, покрытых оболочкой аморфного оксида толщиной 2 нм (рис. 7). В связи с этим восстановленные образцы серии Ni—Mg алюмосиликатов не способны адсорбировать кислород, однако проявляют высокую адсорбционную способность относительно водорода и имеют существенно отличные от Ni/MgO каталитические свойства.

Частицы «ядро Ni^0 — оксидная оболочка» весьма активны в реакции паровой конверсии метана с удельной активностью одного центра адсорбции водорода не менее чем 0,5 от наблюдаемой активности металлического никеля в катализаторе Ni/MgO. Удельная же активность частиц «ядро Ni^0 — оксидная оболочка» в реакции гидрирования CO мало отличается от удельной активности металлического никеля в катализаторах системы Ni/MgO. В то же время эти частицы совершенно не активны в реакциях образования графитоподобного углерода как по реакции разложения метана, так и по реакции диспропорционирования CO. Наблюдаемая малая активность катализаторов Ni—Mg алюмосиликатов в этих процессах должна быть отнесена к «примесям» недекорированного Ni^0 . На основании полученных данных установлено, что декорированные оксидной оболочкой частицы металлического никеля проявляют высокую селективность в реакции паровой конверсии метана, не проявляя активности в образовании углеродных графитоподобных фаз.

В том же институте исследованы кинетика и механизм реакций изомеризации нормальных бутана и бутена на твердых кислотных катализаторах методами *in situ* ^{13}C MAS ЯМР спектроскопии и *ex situ* ГХ-МС (рис. 8). Показано,

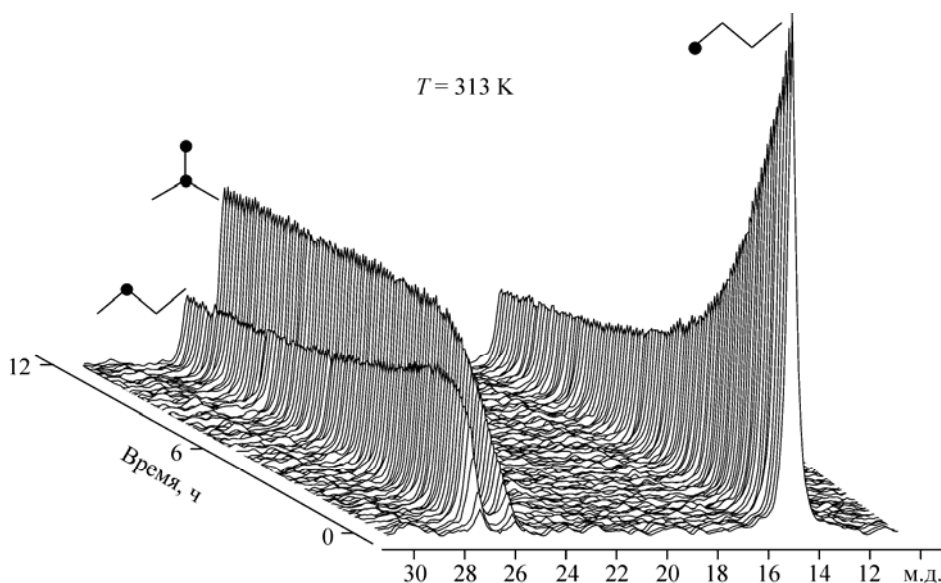


Рис. 8. *In situ* мониторинг кинетики перемещения метки ^{13}C в *n*-бутане и изомеризации в изобутан на SZ методом ^{13}C ЯМР твердого тела.

что миграция углеродной метки в *n*-бутане на сульфатированном оксиде циркония (SZ) протекает по мономолекулярному механизму, а изомеризация *n*-бутана в изобутан на том же катализаторе — по бимолекулярному. Различие механизмов обусловлено относительной неустойчивостью первичного карбениевого иона, необходимого для образования изобутана по мономолекулярному механизму. Образование изобутана по бимолекулярному механизму подтверждено масс-спектрометрически по появлению молекул изомеризованного продукта как с двумя углеродными метками, так и без них.

Определены энергии активации мономолекулярного перемещения углеродной метки в *n*-бутане, адсорбированном на SZ, составляющие 17 ккал/моль, а также бимолекулярного процесса изомеризации — 15,1 ккал/моль. Энергия активации перемешивания метки в *n*-бутене-2 на цеолите феррьеррит (H-Fer) в три раза превышает это значение для *втор*-бутильного катиона в суперкислоте.

Исследован механизм реакции изомеризации, важной для получения практически ценных продуктов, а также нефтехимических приложений, в частности процессов повышения октановых чисел топлив.

В Институте химии нефти исследовано окисление *n*-гексана и циклогексана в плазмохимическом реакторе барботажного типа. Показано, что за счет увеличения площади контакта плазмы со стенкой пузырька возможно значительное снижение энергозатрат в процессе окисления углеводородов (рис. 9). Однако барьерный разряд в барботажном реакторе остается стримерного типа и значительная часть энергии разряда тратится на образование стримера.

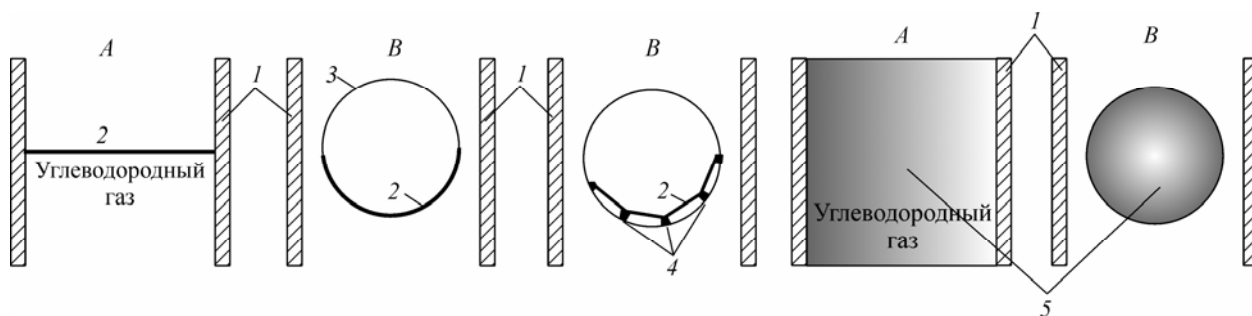


Рис. 9. Барьерный разряд: А — в газе, В — в пузырьке газа в жидком углеводороде.

1 — стенка реактора; 2 — стример разряда; 3 — пузырек газа; 4 — твердые частицы в жидком углеводороде; 5 — объемный разряд.

По-видимому, использование барботажного плазмохимического реактора с объемным барьерным разрядом (ОБР) наиболее оправдано для окисления жидких углеводородов. Это заключение подтверждено результатами окисления углеводородов в реакторе проточного типа с ОБР.

Воздействие ОБР на пары *n*-гексана приводит в основном к образованию углеводородов с разветвленной цепью (~93 мас.%). Основным продуктом превращения циклогексана является бициклогексил, также образуются алкил- и алкенилзамещенные циклогексаны (~48 мас.%). Окисление *n*-гексана, циклогексана и кумола приводит в основном к образованию гидроксильных и карбонильных

соединений — спиртов, альдегидов и кетонов. Основным продуктом окисления циклогексена является эпоксициклогексан (~ 60 мас.%).

Энергозатраты при использовании ОБР в проточном реакторе снизились в 1,5—2 раза, а в барботажном реакторе с ОБР можно ожидать снижения энергозатрат на порядок.

В Институте химии твердого тела и механохимии в рамках исследований, посвященных разработке теоретического описания кинетики твердофазных реакций термического разложения, основанного на развитии концепции обратной связи между реакцией и релаксацией механических напряжений, возникающих в результате реакции, изучена роль анизотропии твердых реагентов и наличия стадии формирования фазы конечного продукта. Исследованы кинетика реакции и морфология твердого продукта, образующегося при реакциях дегидратации двух кристаллогидратов: $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Показано, что влияние анизотропии реагентов проявляется в том, что разрушение на каждой грани кристалла протекает так, чтобы обеспечить минимально возможный масштаб частиц продукта (рис. 10), что качественно и количественно согласуется с теоретическим предсказанием. Этот результат объясняет также экспериментально наблюдаемую анизотропию скорости реакции. В отличие от кислого оксалата бария, где процесс протекает путем непрерывного удаления воды и образования так называемой «вакансионной фазы» исходного реагента, в случае дегидратации $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ реакция содержит также и стадию образования фазы конечного безводного продукта. Однако было показано, что кинетика реакции и морфология продукта обусловлены разрушением вакансионной фазы, а структурная стадия протекает позже, за фронтом реакции, и не оказывает существенного влияния на его движение.

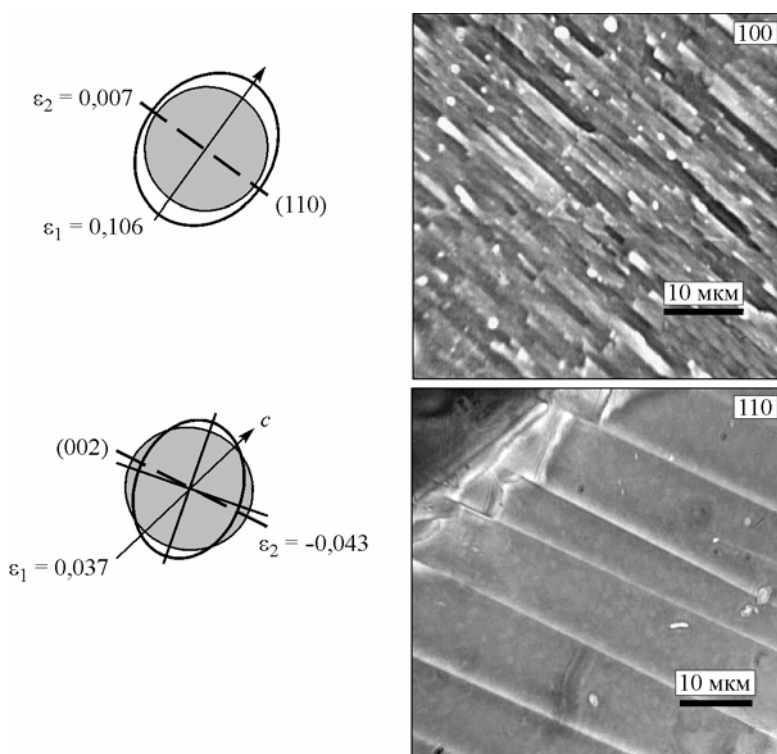


Рис. 10. Деформационное состояние и картины разрушения на гранях (100) и (110) при дегидратации монокристаллов $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.