НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ имени М.В. Ломоносова

Выпуск 2
ЛУНИНСКИЕ ЧТЕНИЯ
11 февраля 2026 г.

УНИВЕРСИТЕТ
книжный дом

УДК 544.2
ББК 24.5
Н34

Научные чтения Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Выпуск 2. Лунинские чтения 11 февраля 2026 г. : Сборник статей. – М.: «КДУ», 2026. – 476 с. – Электронное издание сетевого распространения. – URL: https://bookonlime.ru/node/85975 – doi: 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-476.

ISBN 978-5-00247-169-0

В выпуске 2 Научных чтений Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова представлены статьи по материалам докладов участников II Лунинских чтений, проходивших 11 февраля 2026 года. Лунинские чтения проводятся с 2025 г. в память о Валерии Васильевиче Лунине – академике РАН и первом президенте химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. Статьи посвящены фундаментальным и прикладным аспектам химических и биохимических каталитических реакций, вопросам машинного обучения в химической науке, реакциям с использованием сверхкритических флюидов, экологии. Кроме обозначенных выше тем, представлен широкий спектр вопросов из разных областей химии, отражающих многогранную деятельность В. В. Лунина на посту декана Химического факультета МГУ.

Сайт Лунинских чтений: https://лунинские-чтения.рф/

Редколлегия: *Карлов С.С.* (председатель) д.х.н., профессор; *Богдан В.И.* (заместитель председателя) д.х.н.; *Абрамович А.И.*, д.ф.-м.н., доцент; *Богдан Т.В.*, к.х.н., доцент; *Горюнков А.А.*, д.х.н., профессор; *Кузнецова Н.Н.* к.х.н.; *Локтева Е.С.*, д.х.н., профессор; *Миняйлов В.В.*, к.х.н.; *Ненайденко В.Г.*, д.х.н, профессор, чл.-корр. РАН; *Фирсов Д.А.*, к.ф.-м.н.; *Шевельков А.В.*, д.х.н, профессор, чл.-корр. РАН

Рецензенты: *Боченкова А.В.*, к.ф.-м.н.; *Голубева Е.Н.*, д.х.н., профессор; *Гумеров Ф.М.*, д.т.н., профессор; *Кустов Л.М.*, д.х.н., профессор; *Матвеева В.Г.*, д.х.н., профессор; *Мартьянов О.Н.*, д.х.н., профессор; *Паренаго О.О.*, к.х.н.; *Тарасов Б.П.*, д.х.н.; *Успенская И.А.*, д.х.н., профессор.

ISBN 978-5-00247-169-0

© Авторы статей, 2026
© Издательство «КДУ», 2026



Валерий Васильевич Лунин (1940–2020 гг.) – декан химического факультета МГУ с 1992 по 2018 гг. и первый президент химического факультета. После окончания химического факультета МГУ в 1967 г. вся жизнь В.В. Лунина была связана с этим факультетом и с университетом. Сначала он преподавал на кафедре химии нефти и органического катализа. Под руководством А. Е. Агрономова защитил кандидатскую диссертацию. В конце 1980-х, после защиты докторской диссертации, возглавил лабораторию катализа и газовой электрохимии на кафедре физической химии. В 1992 году стал деканом химического факультета. С 1994 года возглавил кафедру физической химии.

В. В. Лунин обладал исключительным чутьем к новым, прорывным направлениям научных исследований. В самом начале своей научной карьеры он занимался исследованием каталитических реакций в присутствии гидридов металлов и интерметаллических соединений, позже эта тематика легла в основу работ по хранению и использованию водорода в качестве источника энергии. Гетерогенно-каталитические реакции с участием водорода: гидрирование, дегидрирование, гидрогенолиз, гидрокрекинг, гидродегалогенирование, а также синтез Фишера-Тропша и гидрирование CO_2, – занимают важное место в процессах химической промышленности, нефте- и газопереработки, углехимии, фарминдустрии, экологии. В. В. Лунин первым в России оценил возможности использования сверхкритических флюидов в химии, под его руководством это направление развивалось на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, изучались процессы переработки биомассы, детоксикации сложных органических соединений. В.В.Лунин всячески поддерживал развитие теоретической химии. Неоценима роль Валерия Васильевича для сохранения и развития химического образования в России, под его началом проводились олимпиады школьников, съезды учителей химии для обсуждения вопросов преподавания химии в школе. Благодаря кадровой политике В.В. Лунина на посту декана химического факультета МГУ в трудные для страны годы удалось сохранить высокий уровень подготовки специалистов-химиков и сделать химический факультет МГУ флагманом химической науки России.

Лунинские чтения на химическом факультете МГУ имени М.В.Ломоносова проводятся с 2025 г., I Лунинские чтения были посвящены трудам академика В.В. Лунина и его школы в области изучения строения и физико-химических свойств интерметаллических соединений и гидридов на их основе, которыми В. В. Лунин занимался в самом начале своей научной карьеры. В рамках мероприятий I Лунинских чтений-к 270-летию МГУ и 300-летию РАН в 2025 г. был подготовлен и выпущен в издательстве «Наука» РАН том 1 сборника трудов В.В. Лунина «Гетерогенный катализ на гидридах интерметаллических соединений».

II Лунинские чтения 11 февраля 2026 г.

Основной темой II Лунинских чтений 11 февраля 2026 г. были фундаментальные и прикладные аспекты гетерогенного катализа.

С приветственным словом к участникам чтений обратились:

- *Карлов Сергей Сергеевич*, Председатель оргкомитета Лунинских чтений, декан Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова
- *Горбунова Юлия Германовна*, академик РАН, ИОНХ РАН
- *Караханов Эдуард Аветисович*, профессор, заведующий кафедрой химии нефти и органического катализа, химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова.
- *Ненайденко Валентин Георгиевич*, чл.-корр. РАН, химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

П**ленарные доклады** были посвящены фундаментальным и прикладным аспектам химических и биохимических каталитических реакций, промышленному катализу:

•*Крюков Олег Викторович*, (Консультант по технологиям процессов и катализаторов каталитического крекинга (ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», Ишимбай, Башкортостан, Россия) сделал сообщение на тему «**Каталитический крекинг нефти – время новых вызовов?»**
В своем докладе автор отметил важность процесса каталитического крекинга нефти, это самый наукоемкий и сложный в эксплуатации технологический процесс. В мире ежегодно перерабатывается порядка 1 млрд тонн нефтяного сырья, для чего выпускается порядка 800 тыс. тонн специфичных для каждого процесса катализаторов.
Докладчик рассмотрел историю процесса каталитического крекинга, основные этапы становления и развития технологии процесса. В своем сообщении докладчик отметил роль отечественных разработок, среди которых большой вклад ученых химического факультета МГУ в создание теоретических основ и подготовку кадров для отечественного промышленного катализа. В.В. Лунин д.х.н., академик РАН, декан химического факультета МГУ 1991-2018 гг, своей научной и педагогической деятельностью внес неоценимый вклад в развитие промышленного катализа.
В память о своих руководителях и наставниках коллектив авторов (О.В. Крюков, И.Ф. Усманов, А.Б. Бодрый, Э.М. Рахматуллин, Н.С. Карпов) выпустил книгу, которая осветила развитие технологии отечественного процесса и катализаторов: «Основы технологии и эксплуатации процесса каталитического крекинга» М.: КНТ-групп, 2025.

•*Максимов Антон Львович* (академик РАН, Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва) выступил с докладом «**Переработка различных видов углеродсодержащего сырья с использованием дисперсных катализаторов»**
Докладчик остановился на проблемах переработки нетрадиционного углеродсодержащего сырья (нефтяные остатки, полимерные отходы, биосырье). В случае переработки азотсодержащего (полимерные отходы, ряд видов биомассы) и кислородсодержащего сырья (кислородсодержащие полимеры, биомасса) существующие технологические подходы, как правило, основаны на термической деполимеризации такого сырья в низкомолекулярные соединения с их переработкой в конечные продукты на гетерогенных катализаторах. Для предотвращения быстрой

дезактивации гетерогенных катализаторов. предлагается создание процессов, в которых катализатор по своим размерам сравним с размером молекул сырья, причем формирование каталитически активного «коктейля» различных по строению и природе частиц происходит непосредственно в реакционной среде из использованных предшественников. Такие каталитические системы нашли практическое применение в гидроконверсии гудрона в легкую синтетическую нефть и в настоящее время используются в промышленности. В докладе были рассмотрены варианты применения таких систем, формирующихся *in situ* из соединений молибдена, вольфрама, никеля, кобальта с образованием различных активных дисперсий, и описаны основные закономерности поведения таких систем в указанных реакциях.

•*Варфоломеев Сергей Дмитриевич* (чл.-корр. РАН, химический факультет МГУ, Москва) представил доклад «**Фитомайнинг: механизм, геохимические и технологические следствия»**
Было рассмотрено явление фитомайнинга – аккумулирования растениями металлов, включая благородные и редкоземельные элементы, основанного на способности растений выкачивать из почвы колоссальное количество воды. В докладе проанализирована роль фитомайнинга в формировании угольных месторождений, проанализированы кинетические модели процесса. Проведен обобщённый анализ содержания металлов в природных углях России и в техногенных минеральных образованиях – зольных отходах угольных электростанций. Дан обзор содержания металлов в отходах наиболее значимых электростанций России. Показано, что техногенные минеральные образования – источник в высшей степени востребованных металлов, а также повышенной экологической опасности.

•*Бухтияров Андрей Валерьевич* (д.х.н., зам. директора ЦКП «СКИФ» Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Наукоград Кольцово, Россия) выступил с докладом «**Адсорбционно-индуцированная сегрегация как способ управления составом поверхности и свойствами биметаллических катализаторов»**
В докладе была рассмотрена природа сегрегационных процессов для двух типов систем: твердых растворов замещения (Pd-Au, Pd-Ag) и интерметаллических соединений (Pd-In), а также продемонстрирована возможность их использования для «тонкой настройки» активных центров на поверхности катализаторов. При помощи методов РФЭС, ИК адсорбированного CO и каталитического тестирования показано, что сегрегационные эффекты являются эффективным инструментом для настройки поверхности, позволяющим оптимизировать активность и селективность катализатора в реакциях селективного гидрирования тройной C≡C связи.

•*Елисеев Олег Леонидович* (д.х.н., зам. директора ИОХ РАН, профессор РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва) сделал доклад на тему «**Галлуазитные трубки — «нанореакторы» синтеза углеводородов из CO и H_2»**
Докладчик отметил, что, несмотря на долгую историю синтеза Фишера–Тропша (СФТ), по-прежнему актуальной является задача повышения активности и селективности катализаторов гидрирования CO. Автором доклада совместно с коллегами впервые предложено использовать в качестве носителя для катализаторов СФТ природный алюмосиликат галлуазит, имеющий уникальное строение нанотрубок с внутренним диаметром 10–30 нм. В докладе описаны методы получения моно- и биметаллических Ru и Co катализаторов с использованием микроволнового воздействия и комплексообразующих агентов. Катализаторы были охарактеризованы комплексом

современных физико-химических методов. Испытания в проточной установке гидрирования CO под давлением позволили выявить закономерности структура–свойство, разработать каталитические системы с высокой производительностью по высшим углеводородам, перспективные для доминирующей на рынке синтетических топлив технологии «средних дистиллятов».

•*Иванова Ирина Игоревна* (профессор, д.х.н., химический факультет МГУ, Москва) представила доклад «**От механизма синтеза цеолитов к созданию высокоэффективных цеолитных катализаторов»**
Докладчик рассказала о роли В.В. Лунина в создании «Национального цеолитного объединения» в сентябре 2005 г. В докладе обобщены результаты работ лаборатории адсорбции и катализа Химического факультета МГУ, направленных на разработку методов установления механизмов синтеза и создание научных основ приготовления цеолитных катализаторов. Докладчик рассказал о новом подходе к исследованию механизмов синтеза, основанный на применении спектральных методов *in situ*. Были получены фундаментальные данные о механизмах формирования цеолитов и разработан новый способ их синтеза, основанный на методе парофазной кристаллизации. На основе проведенных исследований созданы новые цеолитные материалы, обладающие уникальными каталитическими свойствами: иерархические молекулярные сита, нанокристаллические цеолиты, цеолиты с изоморфным замещением на Sn, Zr и Ti, обладающие высокой льюисовской кислотностью и окислительно-восстановительными свойствами, Cs-содержащие цеолиты с основными свойствами и др. На базе этих материалов разработаны новые высокоэффективные катализаторы процессов каталитического крекинга и гидроконверсии алканов, олигомеризации олефинов, алкилирования и диспропорционирования ароматических углеводородов, эпоксидирования пропилена, окисления циклогексанона в капролактон, а также гидроконверсии углекислого газа в олефиновые и ароматические углеводороды.

•*Рябченко Павел Владимирович* (к.х.н., директор департамента газохимии, Иркутская нефтяная компания) сделал сообщение на тему «**Гидриды и их возможные варианты промышленного применения в газопереработке и газохимии»**
В докладе проведен анализ практического опыта эксплуатации блока очистки гелия при реализации проекта производства жидкого гелия на объектах ООО «Иркутская Нефтяная Компания». Рассмотрены возможности применения металлогидридов для очистки гелий-водородных смесей от водорода, проанализированы преимущества и недостатки предлагаемых технических решений и задачи, стоящие перед разработчиками. Рассмотрены вопросы активации водорода с помощью металлогидридов и возможности практического применения этого эффекта в процессах газохимии.

•Заключительный пленарный доклад представил *Синев Михаил Юрьевич* (д.х.н., ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва) на тему «**Вода при высоких параметрах состояния: реагент, реакционная среда и катализатор процессов переработки органического сырья и синтеза сложных оксидов»**
В физико-химическом поведении воды наблюдается ряд аномалий, отличающих её от других веществ, особенно при высоких параметрах состояния (температуре и плотности/давлении). В окрестностях критической точки воды можно выделить ряд областей, в которых её физическое состояние имеет качественные особенности: разреженный пар; докритическая вода (слабая зависимость плотность от давления); субкритическая вода; плотный пар; сверхкритический флюид; близкий к идеальному газ

(зависимость плотность от давления близка к пропорциональной). Границы между этими областями, не являющимися жёстко очерченными, задаются значениями температуры и плотности, которые определяют соотношение энергий теплового движения и межмолекулярных взаимодействий. Это соотношение определяет многие важнейшие физико-химические свойства, такие как диэлектрическая постоянная, степень диссоциации, сольватирующая/растворяющая способность.
Особое внимание было уделено в докладе реакционной способности воды при высоких параметрах состояния, в частности, тому, какими характеристиками и параметрами определяются направление и скорость процессов в присутствии (или иначе – в среде) водного флюида. Этот вопрос был подробно рассмотрен на примере превращений в твёрдых оксидах при обработке в среде водного флюида – структурирования, фазообразования, синтеза и модифицирования сложных оксидов. Показано, что вода в этих процессах играет роль не столько реакционной среды, сколько реагента, и в ряде случаев – катализатора превращений.

В докладах стендовой сессии был представлен широкий спектр вопросов из разных областей химии, отражающий многогранную научную и организаторскую деятельность В. В. Лунина. Необходимым условием для представления стендового доклада было то, чтобы работу представил студент, аспирант или молодой учёный. На конференции было представлено более 110 стендовых докладов.
Участники стендовой сессии представляли **разные факультеты МГУ**: химический, биологический, ФНМ, физический, институт искусственного интеллекта МГУ. Из кафедр химического факультета больше всего докладов представила **кафедра физической химии**. Также были представлены доклады от кафедр неорганической химии, органической химии, химической технологии, общей химии.

На Лунинских чтениях собрались участники из **22 регионов России**, они представляли более 40 организаций науки и образования, и несколько производственно-научных компаний.
Значительное количество докладов представлено научными и учебными организациями **Москвы и Московской области**. Среди них можно отметить следующие организации:

1. Научный центр сердечно-сосудистой хирургии имени А. Н. Бакулева РАМН
2. Государственный университет просвещения
3. Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН
4. Инженерная школа МГУ имени М.В. Ломоносова
5. Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
6. Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН
7. Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН
8. Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мержанова РАН
9. Московский авиационный институт
10. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
11. Московский Педагогический Государственный университет
12. НИУ «Высшая школа экономики»
13. НИУ «МФТИ»
14. НИЦ "Курчатовский институт"
15. НИЦ "Курчатовский институт-ВИАМ"
16. Объединённый институт высоких температур РАН
17. Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина
18. Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

19. РТУ МИРЭА – Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
20. Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова"
21. Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
22. ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН (Черноголовка)

Также были представлены следующие научные и учебные учреждения из **других городов** России:

1. Алтайский государственный университет
2. Белгородский государственный национальный исследовательский университет
3. Воронежский государственный университет
4. Ивановский государственный университет
5. Ивановский государственный химико-технологический университет
6. Институт катализа имени Г.К.Борескова СО РАН (Новосибирск)
7. Институт химии растворов имени Г.А. Крестова РАН (Иваново)
8. Петербургский институт ядерной физики имени Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова
9. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
10. Саратовский государственный технический университет имени Ю.А.Гагарина
11. Смоленский государственный медицинский университет
12. Тверской государственный технический университет
13. Тюменский государственный медицинский университет
14. Тюменский государственный университет
15. Уфимский университет науки и технологий
16. Южный федеральный университет"
17. Ярославский государственный технический университет
18. Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова

Статьи по материалам пленарных и стендовых докладов II Лунинских чтений 11 февраля 2026 г.

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-10-13
УДК 544.47

Синтез катализатора феррита кобальта методом Печини и его использование в конденсации ацетона

Абарина В.А.,[1*,2] Мащенко Н.В.,[2] Богдан Т.В.,[1,2] Коклин А.Е.,[2] Богдан В.И.[1,2]

**Студент, 2 курс*
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: vera2006av@yandex.ru

Методом Печини синтезированы образцы феррита кобальта $CoFe_2O_4$. Образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии. Изучена альдольная конденсация ацетона на $CoFe_2O_4$ при 400 °C и 12.0 МПа: конверсия ацетона составила 9–22% при селективности по изомерным окисям мезитила 69%.

Ключевые слова: феррит кобальта, метод Печини, ацетон, альдольная конденсация

Феррит кобальта $CoFe_2O_4$ является перспективным соединением для гетерогенного катализа. Он показал активность в качестве катализатора при проведении органического синтеза в реакторах периодического типа [1-3], и, в частности, в альдольной конденсации альдегидов и кетонов в этаноле [3].

Феррит кобальта чаще всего синтезируют методом соосаждения [4-5]. Сообщается, что свойства $CoFe_2O_4$ зависят от способа приготовления, формы и размера частиц, а при изменении температуры синтеза частично меняется катионное распределение и магнитные свойства [4,5]. Для целей гетерогенного катализа важно получить образцы с развитой поверхностью. В частности, высокодисперсные образцы можно получить методом Печини [6]. В методе Печини водные растворы нитратов металлов смешивают с органическим комплексообразователем, чаще всего лимонной кислотой. В классическом варианте раствор упаривают до геля с последующим отжигом, а в модифицированном — добавляют этиленгликоль, тогда при упаривании образуется резиноподобный полимерный прекурсор. Образование хелатных комплексов ионов металлов с лимонной кислотой и их последующая поликонденсация с многоатомным спиртом обеспечивает однородное смешение компонентов на атомарном уровне. В результате термического разложения такого прекурсора образуется однофазный высокодисперсный порошок сложного оксида.

Целью данной работы является синтез феррита кобальта методом Печини и изучение его каталитической активности в альдольно-кротоновой конденсации ацетона.

Экспериментальная часть

Для синтеза использовали следующие реагенты: гексагидрат нитрата кобальта (II) (ГОСТ 4528-78, Русхим, Россия), нонагидрат нитрата железа (III) (ТУ 6-09-02-553-96, Химмед, Россия). Схематически синтез феррита кобальта методом Печини можно представить следующим уравнением:

$$Co(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_3 + C_6H_8O_7 + 8NH_3{\cdot}4H_2O = CoFe_2O_4{\times}C_6H_8O_7 + 8NH_4NO_3 + 4H_2O$$

3.10 г гексагидрата нитрата кобальта и 8.61 г нонагидрата нитрата железа растворяли в 200 мл дистиллированной воды. Перемешивая на магнитной мешалке, нагрели до 80 °C. По каплям добавили 75 г раствора, содержащего 6.71 г лимонной кислоты. Далее по каплям добавили аммиак до pH = 7. После 15 мин перемешивания началось выделение NH_3 (влажная индикаторная бумага приобрела синюю окраску). Раствор упарили на магнитной мешалке при 75–80 °C до объёма 50 мл и высушили в сушильном шкафу при 65 °C в течение 6 ч. После сушки образовался осадок, частично объёмно-губчатый, частично смолообразный. Далее сушку продолжили в сушильном шкафу при температуре до 100 °C, в результате образовалась коричневая паста. При сушке пасты при 160 °C получили 2 г объёмно-пушистого осадка (образец **1**). Его растёрли и порошок прокалили в муфельной печи при 1000 °C (образец **2**).

Структуру синтезированных образцов изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). РФА выполнен с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга-Брентано, CuK_α излучение ($\lambda = 1.540598$ Å), графитовый монохроматор). Микрофотографии поверхностей образцов получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Каталитическую активность феррита кобальта изучили в реакции альдольной конденсации ацетона при 400 °C и 12.0 МПа в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Методика проведения эксперимента и схема установки подробно описаны в работе [7]. Скорость подачи ацетона составляла 28.8 $г \cdot ч^{-1} \cdot г_{кат}^{-1}$. Образующиеся продукты анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 (ЗАО СКБ "Хроматэк", Россия) с капиллярной колонкой Zebron ZB-5.

Результаты и их обсуждение

Каталитические испытания проводили на образце **2**. Схема конденсации ацетона приведена на рис. 1. В результате альдольной конденсации ацетона сначала образуется диацетоновый спирт. В условиях реакции сразу происходит отщепление молекулы воды с образованием окиси мезитила и ее изомера. Далее возможно присоединение еще одной молекулы ацетона с последующей циклизацией образующегося форона в изофороны. Основными продуктами конденсации ацетона являются изомеры окиси мезитила и изофороны.

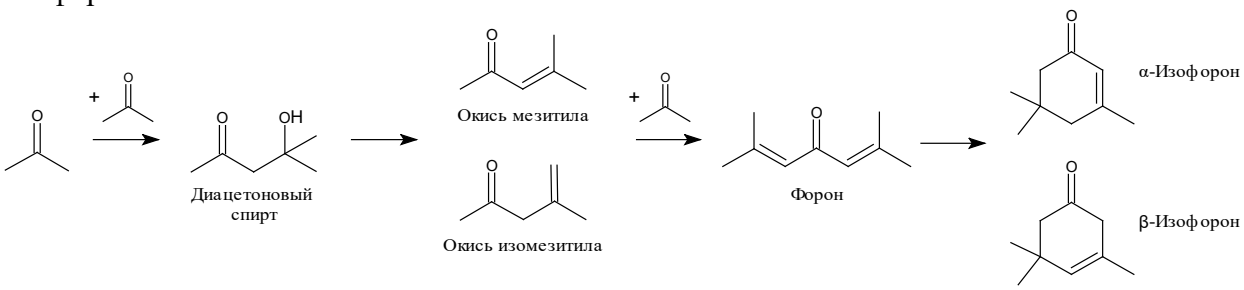


Рис. 1. Схема образования основных продуктов в альдольной конденсации ацетона.

Зависимости конверсии и селективности по изомерам окиси мезитила от времени приведены на рис. 2. Начальная конверсия ацетона составляет более 20%, однако в течение нескольких часов конверсия снизилась до уровня 9–11%. При этом селективность образования продуктов оставалась постоянной: общая селективность по изомерам окиси мезитила и изофоронам составляла 68–69% и 5–8% соответственно.

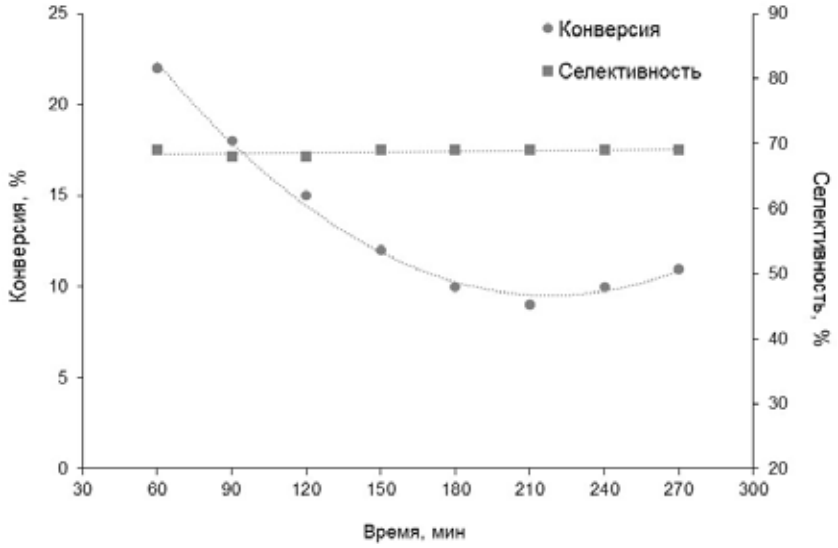
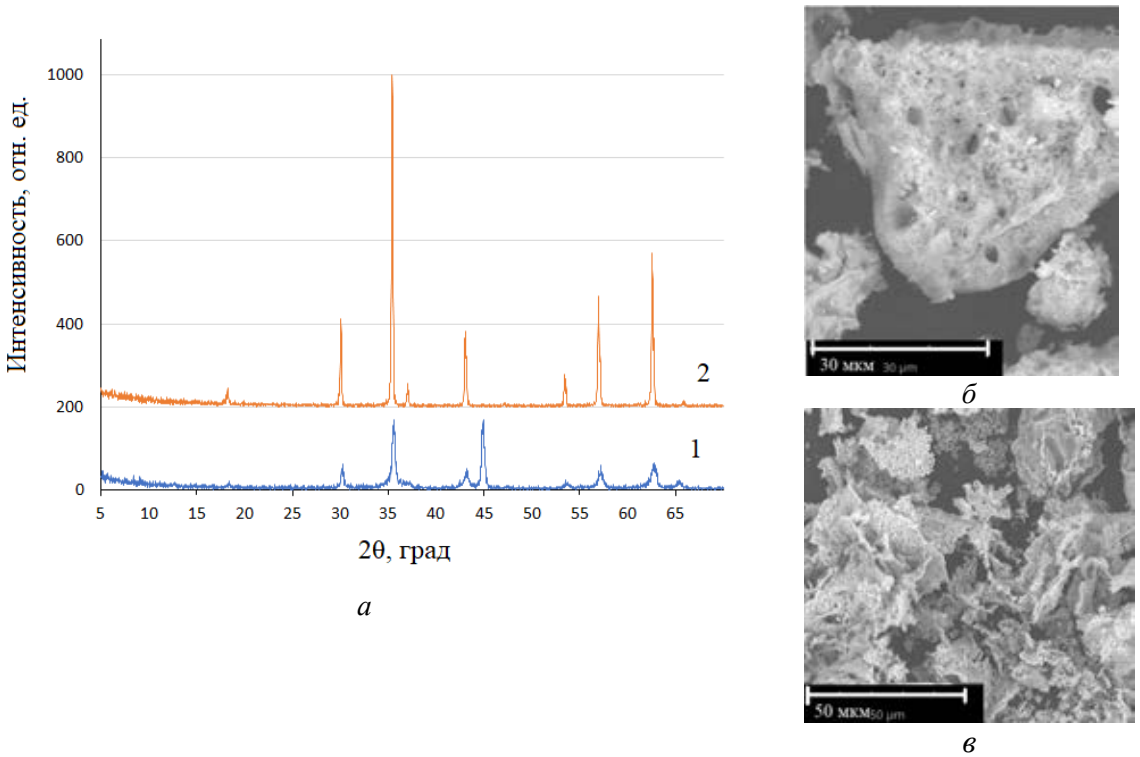


Рис. 2. Зависимости конверсии ацетона и селективности по изомерам окиси мезитила от времени в альдольной конденсации ацетона на $CoFe_2O_4$ (образец **2**).

На рис. 3 показаны характеристики синтезированных образцов. На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов и микрофотографии СЭМ. Рефлексы образца **1** широкие, что говорит о незавершенности фазообразования в образце, образец **2** является кристаллическим, положения рефлексов соответствуют фазе феррита кобальта структурного типа шпинели. Для образца **1** обнаружен посторонний рефлекс при $2\theta = 45°$, по-видимому, от неразложившегося прекурсора. Для образцов характерна развитая поверхность, что согласуется с полученными данными о высокой каталитической активности.



а *б* *в*

Рис. 3. Данные РФА (*а*) и СЭМ (*б, в*) для образцов $CoFe_2O_4$:
1 – просушенный при 160 °С (*б*); **2** –прокаленный при 1000 °С (*в*).

Выводы

Методом Печини синтезированы образцы феррита кобальта $CoFe_2O_4$. В образце, высушенном при 160°C, процесс фазообразования не завершен, содержатся примесные фазы. После его прокаливания при 1000°C образуется монофазный кристаллический феррит кобальт $CoFe_2O_4$. Данный кристаллический образец показывает значительную активность в альдольно-кротоновой конденсации ацетона.

Список литературы

1. El-Remaily M.A.A.A.A., Hamad H.A. Synthesis and characterization of highly stable superparamagnetic $CoFe_2O_4$ nanoparticles as a catalyst for novel synthesis of thiazolo [4,5-b]quinolin-9-one derivatives in aqueous medium // J. Mol. Cat. A: Chemical. 2015. Vol. 404–405. P. 148-155.
2. Kooti M., Afshari M. Magnetic cobalt ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of alkenes // Scientia Iranica F. 2012. Vol. 19(6). P. 1991-1995.
3. Senapati K.K., Phukan P. Magnetically separable cobalt ferrite nanocatalyst for aldol condensations of aldehydes and ketones // Bull. Catal. Soc. India. 2011. Vol. 9. P. 1-8.
4. Kim Y.I., Kim D., Lee C.S. Synthesis and characterization of $CoFe_2O_4$ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled co-precipitation method // Physica B. 2003. Vol. 337. P. 42–51.
5. Богдан Т.В., Мащенко Н.В., Панкратов Д.А., Чернавский П.А., Абарина В.А., Коклин А.Е., Лукьянов П.С., Мишанин И.И., Богдан В.И. Структура и свойства феррита кобальта, синтезированного методом соосаждения // Журнал структурной химии. 2025. Т. 66(11). 156410.
6. Pechini M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capactor. US Patent 3330697. July 11, 1967.
7. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Ткаченко О.П., Богдан В.И. Станнаты кальция и магния в каталитической конверсии изопропилового спирта в сверхкритических условиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73(5). С. 1165–1175.

Synthesis of a cobalt ferrite catalyst by the Pechini method and its use in acetone condensation

Abarina V.A.,[1*, 2] Mashchenko N.V.,[2] Bogdan T.V.,[1,2] Koklin A.E.,[2] Bogdan V.I.[1,2]

**Student*

[1]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

[2]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

E-mail: vera2006av@yandex.ru

Cobalt ferrite $CoFe_2O_4$ samples were synthesized using the Pehcini method. The samples were characterized by XRD, scanning electron microscopy. The aldol condensation of acetone on $CoFe_2O_4$ was studied at 400 °C and 12.0 MPa: the acetone conversion was 9–22% with a selectivity to mesityl oxides of 69%.

Keywords: cobalt ferrite, Pechini method, X-ray phase analysis, acetone, aldol condensation

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-14-17
УДК 66.061

Сверхкритическое водное окисление модельной системы, имитирующей сточные воды производства бисфенола-А

Аетов А.У.,* Мазанов С.В., Соловьев В.О., Левицков В.В., Маннанова А.А.

**Старший преподаватель*
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: aetovalmaz@mail.ru

В статье представлены экспериментальные результаты по окислению модельной системы концентрированных сточных вод производства бисфенола-А (система «вода-фенол-ацетон»). Процесс проводили в непрерывном режиме в сверхкритических флюидных условиях в диапазоне температур 523–873 К и давлении 25 МПа. Показано, что эффективность окисления, оцениваемая по снижению химического потребления кислорода (ХПК), существенно возрастает с увеличением температуры, времени контакта и коэффициента избытка кислорода. Установлено, что при оптимальных параметрах (Т = 873 К, КИК = 30, τ = 4 мин) достигается степень конверсии органических загрязнителей до 98.3%, а значение ХПК очищенной воды снижается до 94 мг O_2/л, что соответствует нормативам для технической воды.

Ключевые слова: сверхкритическое водное окисление, система «вода-фенол-ацетон», сточные воды, очистка, химическое потребление кислорода, конверсия

Проблема очистки промышленных водных стоков в мире достаточно остра, а ее решение актуально, ввиду следующих причин: 1) Защита окружающей среды: производственные сточные воды могут содержать опасные и загрязняющие вещества, такие как токсичные химические соединения, тяжёлые металлы, нефтепродукты и другие вредные примеси. Выпуск неочищенных сточных вод в окружающую среду может привести к загрязнению водоемов, почвы и повреждению экосистем, а также негативно сказаться на здоровье человека и животных; 2) Соответствие законодательству и нормативным актам, нарушение которых может привести к штрафам, санкциям или даже закрытию предприятия; 3) Экономическая эффективность: внедрение систем очистки сточных вод на производственных предприятиях может снизить затраты на покупку воды, так как очищенные сточные воды могут быть повторно использованы в производственных процессах; 4) Имидж компании: в последнее время потребители и инвесторы все более внимательно относятся к вопросам экологии, и предприятия, демонстрирующие заботу об окружающей среде, получают преимущество на рынке.

Применяемые в России технологии очистки стоков, включающие в себя термическое сжигание, химический метод (заводы гальванических покрытий), биологический метод (удаление аммиачных веществ), механический метод (целлюлозно-бумажные предприятия) и другие методы не всегда эффективны в плане полной деструкции органических соединений стоков. Это касается и сточных вод, образующихся на ПАО «Казаньоргсинтез», при получении фенола и ацетона завода «Бисфенол-А», где сток частично подвергается термическому обезвреживанию, а также на законодательном уровне при значительном разбавлении с водой сбрасывается в местные реки. Подобный

подход к утилизации не только расточителен и затратен, но и приводит к загрязнению окружающей среды. Как следствие, выявление новых и экологически «чистых» направлений глубокой переработки химических отходов является важной научно-технической задачей. К одному из современных подходов, позволяющему провести практически полное разложение органических соединений стока вплоть до CO_2 и H_2O, относят сверхкритическое водное окисление (СКВО) [1-3]. К преимуществам данной технологии относятся высокая скорость реакции, экологичность. Эффективность реакции СКВО (до полного разложения целевого химического вещества) зависит от температуры реакции и времени пребывания стока в реакторе. Автор [4] провел серию исследований по этому вопросу и сообщили, что температура выходящего из реактора потока от 873 до 923 К при длительности пребывания стока в реакторе 5 сек достаточны для полного окисления (99.999 %) многих органических соединений. Тогда как более высокая температура может быть использована для сокращения времени пребывания.

Экспериментальная часть

Состав модельного концетрированного стока ПАО «Казаньоргсинтез» использовался следующий: 5.9 масс.% фенола; 14 масс.% ацетона; 80.1 масс.% бидистиллята воды.

В качестве материалов были использованы:

- фенол, ЧДА: ТУ 6-09-40-3245-90;
- ацетон, ЧДА: ГОСТ 2603-79;
- вода, полученная в стеклянном бидистилляторе (тип БС) (бидистиллят: n_D^{25}=1.3329, ρ=997.1 кг/м^3).

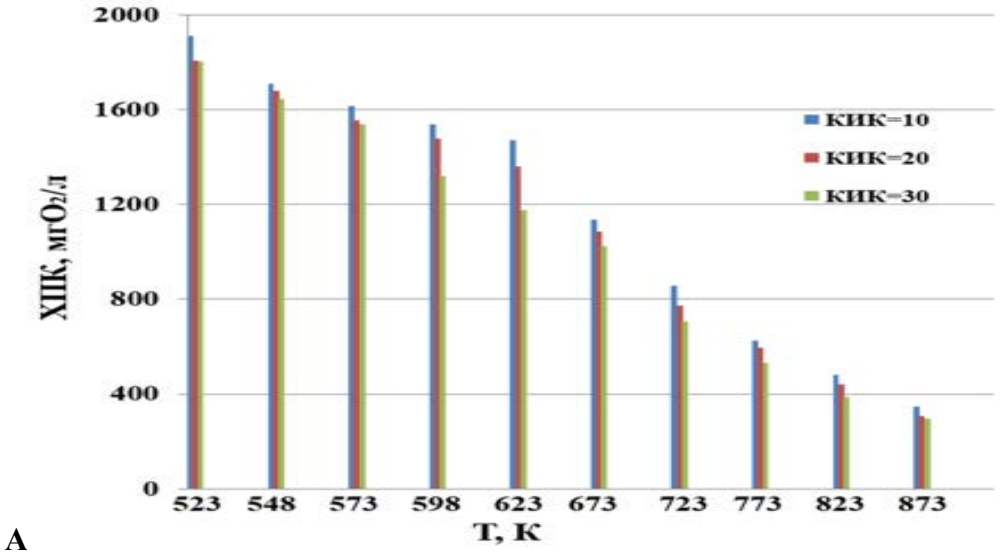
Окисление проведено на установке непрерывного действия с проточным реактором, подробное описание принципа действия которой описано в работах [5, 6]. В качестве окислителя использован кислород воздуха. Избыток используемого кислорода определялся из отношения фактической концентрации кислорода (кислород в воздухе), подаваемого в реактор к стехиометрической концентрации кислорода на основе ХПК модельной жидкости.

Результаты и их обсуждение

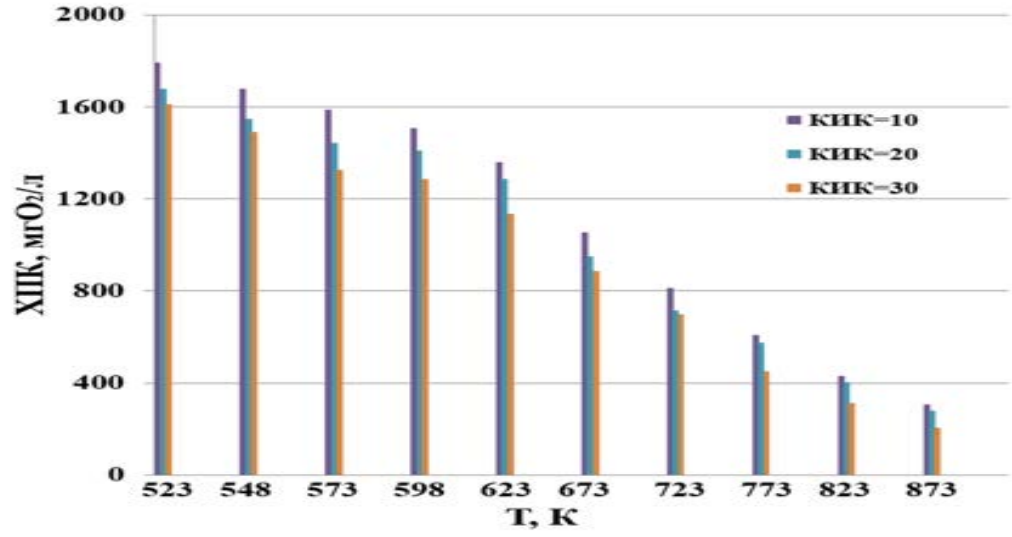
Окисление модельной жидкости проведено в диапазоне температур 523÷873 К, при давлении 25 МПа, коэффициентах избытка кислорода (КИК) 10÷30, длительностью 2÷4 мин. Предварительно были измерены ХПК и pH модельной жидкости, для которой ХПК = 4808.33 мг(O_2)/л ; pH = 8.1. На рис. 1 представлены результаты по определению ХПК для всего массива экспериментальных данных в зависимости от температуры, КИК и длительности процесса. Можно увидеть, что с увеличением температуры, КИК и длительности реакции показатель ХПК неизменно падает. ХПК падает со значений 1910 до 295 мг(O_2)/л после двух минут реакции; с 1793 до 207 мг(O_2)/л после трех минут реакции и с 1576 до 94 мг(O_2)/л после четырех минут реакции. По сравнению с исходной жидкостью ХПК снижается примерно в 51 раз (с 4808 до 94 мг(O_2)/л). Глядя по температурным зависимостям, до 673 К интенсивность снижения ХПК значительно меньше, чем при температурах выше 673 К, что связано с переходом в сверхкритическую флюидную область по основному компоненту модельной жидкости – воде, что и приводит к скачку падения показателя ХПК. Результаты исследования указывают на соответствие полученных характеристик утилизированной жидкости экологическим требованиям, предъявляемым к составу технической воды (ХПК < 1000 мг(O_2)/л).

Выводы

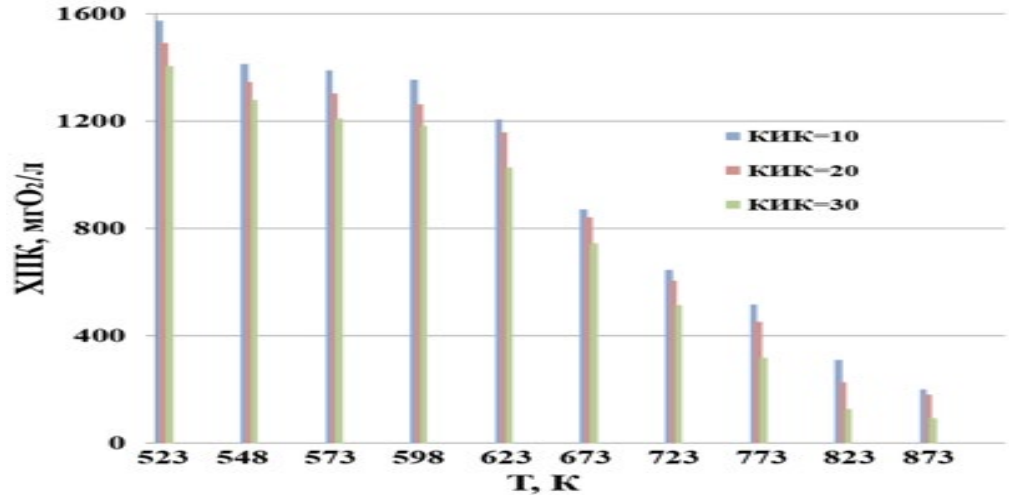
1. Проведено окисление системы «вода-фенол-ацетон», моделирующей органическую составляющую концентрированного водного стока завода Бисфенол-А ПАО «Казаньоргсинтез», в непрерывном режиме, характеризуемой диапазоном температур 523÷873 К, при давлении 25 МПа, коэффициентах избытка кислорода 10÷30 при длительности реакции 2÷4 мин.



А



Б



В

Рис. 1. Показатель ХПК (мг(O_2)/л) продукта реакции окисления, полученного при Р = 25 МПа в зависимости от температуры, КИК при длительности реакции: А – 2 мин; Б – 3 мин; В – 4 мин

2. Установлено снижение ароматических кислородсодержащих соединений в стоке. Минимальное значение показателя химического потребления кислорода, равное 94 мг(O_2)/л достигается при максимальных параметрах проведения процесса: T = 873 К, P = 25 МПа, КИК = 30, τ = 4 мин. Эффективность процесса достигает значений 0.983.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (соглашение № 22-19-00117-П) за финансовую поддержку исследования.

Список литературы

1. Guo Y., Wang S., Xu D. Chemical Reactions of Organic Compounds in Supercritical Water Reactions // Hydrothermal Process. Biomass Hydrog. Bio-Oil Prod. Singapore: Springer Nature Singapore. 2025. P. 13-59.
2. De Souza G.B.M., De Azevedo A.R.G., De Alencar Monteiro V.M., De Oliveira Nascimento N., De Alencar Menezes T., De Sá M.V.C., De Lima T.S., De Castro R.J.S. Supercritical water technology: an emerging treatment process for contaminated wastewaters and sludge // Rev. Environ. Sci. Bio. Technol. 2022. Vol. 21. № 1. P. 75-104.
3. Albahnasawi A. Supercritical water oxidation: A breakthrough approach for remediation TNT-contaminated pink water // Energy Sources Part A. 2023. Vol. 45. № 3. P. 9283-9296.
4. Yang C., Ma W., Liu F., Zhang Y., Si N., Xiang J. Supercritical water oxidation of oily sludge: Operating parameters' effects and reaction kinetics // J. Water Process Eng. 2025. Vol. 69. Art. 106871.
5. Мазанов С.В., Фан К.М., Аетов А.У., Усманов Р.А., Зарипов З.И., Шинкарев А.А., Каралин Э.А., Гумеров Ф.М. Окисление органических соединений в сверхкритических флюидных условиях в рамках задачи утилизации промышленных водных стоков ПАО "Нижнекамскнефтехим" и ПАО "Казаньоргсинтез" // Экол. пром-сть России. 2023. Т. 27. № 4. С. 10–16.
6. Аетов А.У., Мельник Ю.Д., Гаврилов Н.С. Исследование процесса утилизации сточных вод участка нейтрализации, пылеулавливания и газоочистки аффинажного производства ОАО «Красцветмет» с использованием сверхкритических флюидных сред // Вестн. технол. ун-та. 2023. Т. 26. № 4. С. 24-28.

Supercritical water oxidation of a model system simulating wastewater of bisphenol-A production

Aetov A.U.,* Mazanov S.V., Solovyov V.O., Levitskov V.V., Mannanova A.A.

**Senior Lecturer*

Kazan National University of Research and Technology, Kazan, Russia

E-mail: aetovalmaz@mail.ru

The article presents experimental results on the oxidation of a model system of concentrated wastewater of bisphenol-A production (the "water-phenol-acetone" system).The process was carried out continuously under supercritical fluid conditions in the temperature range of 523–873 K and a pressure of 25 MPa. It is shown that the oxidation efficiency, assessed by the reduction in chemical oxygen demand (COD), increases significantly with increasing temperature, contact time, and oxygen excess ratio. It was found that under optimal parameters (T = 873 K, COD = 30, τ = 4 min), a conversion rate of organic pollutants of up to 98.3% is achieved, and the COD value of the purified water decreases to 94 mg O_2/L, which complies with the standards for industrial water.

Keywords: supercritical water oxidation, phenol, acetone, wastewater, purification, chemical oxygen demand, conversion

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-18-21
УДК 536.632, 502.132

Кинетическое исследование окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода в сверхкритической воде

Аетов А.У.,* Мазанов С.В., Соловьев В.О., Закирова Л.Л.

**Старший преподаватель*
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: aetovalmaz@mail.ru

Исследована кинетика окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода в среде сверхкритической воды. Эксперименты проводились в установке периодического действия в температурном диапазоне 673–723 К и при давлении 29.4 МПа. Для интенсификации процесса использована ультразвуковая обработка с целью получения устойчивой водной эмульсии реагентов. Эффективность окисления оценивалась по изменению химического потребления кислорода. На основе кинетических данных рассчитаны константы скорости реакции, энергия активации и степень превращения субстрата. Показано, что процесс описывается кинетикой первого порядка и позволяет достичь высоких степеней окисления в исследуемых условиях.

Ключевые слова: сверхкритическое водное окисление, олеиновая кислота, кинетика, химическое потребление кислорода, ультразвуковая эмульсия, пероксид водорода

Технология окисления, реализуемая в сверхкритической водной среде (СКВО), является одним из экологически чистых способов переработки промышленных и бытовых отходов [1]. В сверхкритических флюидных (СКФ) условиях вода является отличным растворителем, способным повысить интенсивность тепло- и массобменных процессов и ускорить химические реакции. Процессы окисления органических соединений в сверхкритической воде проходят с образованием углекислого газа и воды, а азотосодержащих с образованием азота и пероксида азота. Исследованию химических реакций, осуществляемых в СКФ средах, уделяется значительное внимание [2]. В то же самое время, несмотря на большой объем исследований, проводимых в этой области, можно констатировать, что далеко не все аспекты этого вопроса одинаково изучены. Большинство отходов химических производств представляют собой водные растворы органических и неорганических соединений, содержащие ценные компоненты, которые претерпевают различные превращения в результате переработки, очистки и утилизации. Для исследований выбрана реакция окисления пероксидом водорода в сверхкритической водной среде олеиновой кислоты. Выбор этой модельной системы обусловлен наличием некоторых данных по кинетическим характеристикам этой реакции, проведенных при различных параметрах состояния с различными окислителями [3].

Экспериментальная часть

Исследование кинетики реакции окисления водной эмульсии олеиновой кислоты перекисью водорода в СКФ условиях проведена на установке периодического действия [4] в интервале температур 673–723 К и давлении 29.4 МПа при мольных соотношениях вода : олеиновая кислота : пероксид водорода = 0.96 : 0.008 : 0.032.

Олеиновая кислота при комнатной температуре не смешивается с водой и не растворяется в ней. С целью создания гомогенной смеси (эмульсии) осуществлена ультразвуковая обработка двухфазной смеси. Для приготовления эмульсии использован ультразвуковой эмульгатор марки «UIP1000HD» немецкой фирмы Hielscher. Эмульгирование двухфазной смеси исходных реагентов увеличивает площадь контакта фаз, а соответственно, и скорость химической реакции [5].

Измерение ХПК олеиновой кислоты и продуктов реакций для определения эффективности процесса СКВО, было обусловлено тем, что показатель ХПК является одним из основных качественных показателей степени загрязнения питьевых, природных и сточных вод. Определение ХПК исследуемых образцов в данной работе проведено экспресс методом с помощью автоматического титратора T70 фирмы «Mettler Toledo» с использованием комбинированного платинового электрода DMi140-SC с пористой диафрагмой из керамики. До проведения экспериментальных опытов, для определения нужного количества водного раствора перекиси водорода, определялось значение ХПК олеиновой кислоты (табл. 1).

Результаты и их обсуждение

Олеиновая кислота при комнатной температуре не смешивается и не растворяется в воде. В результате совместной ультразвуковой обработки воды и олеиновой кислоты, осуществляемой при комнатных условиях, получается устойчивая эмульсия и существенно увеличивается площадь контакта фаз. В таблице 1 представлены результаты экспериментального исследования кинетики обсуждаемой реакции. Выбор для исследования более «мягкого» диапазона температур (673-723 К) обусловлен возможностями экспериментальной установки. Касательно фазового состояния реакционной смеси «вода олеиновая кислота пероксид водорода» с мольным соотношением компонентов 0.96 : 0.008 : 0.032 необходимо отметить следующее: литературные данные отсутствуют; специальное экспериментальное исследование затратно в ресурсах и длительно по времени; исследованный диапазон параметров состояния однозначно определяет сверхкритическое флюидное состояние для чистой воды и, наконец, в необходимых при анализе случаях предполагается использование оптической ячейки высокого давления для визуализации фазового состояния обсуждаемой тройной системы.

Таблица 1. ХПК (мг(O_2)/л) продукта реакции окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода в водной среде в СКФ условиях

T, К	Длительность реакции, мин			
	0	10	20	30
298*	44615	-	-	-
673	-	23924	20924	12088
698	-	14562	14032	7670
723	-	7846	6927	5196

* исходный раствор.

На основе полученных экспериментальных данных (табл.1) рассчитаны: константа скорости реакции, энергия активации и эффективность процесса окисления олеиновой кислоты X (рис. 1). Кинетическими исследованиями, проведенными Li et al. [6] установлено, что порядок реакции по отношению к органическому реагенту равен единице, а при использовании пероксида водорода в качестве источника кислорода в сверхкритической воде скорость окисления не зависит от концентрации кислорода. Также о порядке реакции можно судить по виду зависимости $\ln(C_0/C) - \tau$, построенной по

данным табл. 1, которая представляет прямую линию, характерную для реакции первого порядка (рис. 2).

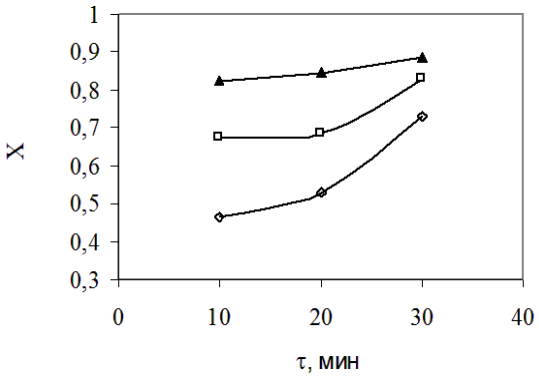


Рис. 1. Степень окисления олеиновой кислоты *X* для реакции, осуществленной при P = 30 МПа: ◊ – 673 К; □ – 698 К; ▲ – 723 К

Константа скорости реакции *k* и энергия активации *Ea* рассчитаны соответственно по соотношениям (1) и (2):

$$k = 1/\tau \ln(C_0/C), \qquad (1)$$

$$k = A\exp(-E_a/RT) \ , \qquad (2)$$

где: C_0 и C – концентрации исходная и текущая, моль/л; E_a, Дж/моль; T, К; *A* – предэкспоненциальный множитель, $с^{-1}$; *R* – универсальная газовая постоянная, Дж/моль.

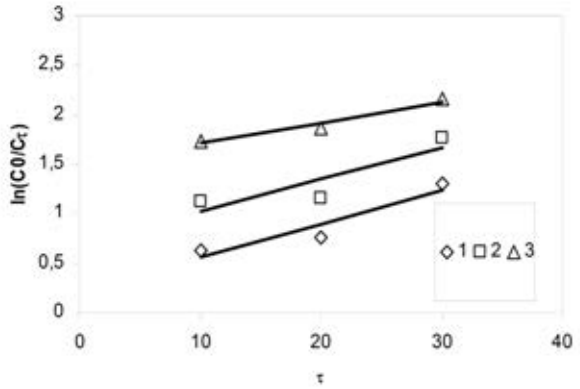


Рис. 2. Зависимости $\ln(C_0/C)$ от длительности проведения реакции τ при различных температурах: 1 – T=673 К; 2 – T=698 К; 3 – T=723 К

Выводы

В результате проведенного исследования была экспериментально изучена кинетика окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода в среде сверхкритической воды. Работа показала высокую эффективность использования ультразвуковой обработки для создания устойчивой эмульсии «вода–олеиновая кислота», что позволило интенсифицировать процесс за счет увеличения площади контакта фаз. На основе анализа динамики химического потребления кислорода (ХПК) в интервале температур 673–723 К и давлении 29.4 МПа установлено, что скорость окисления существенно возрастает с ростом температуры. Так, при температуре 723 К степень окисления достигает максимальных значений, демонстрируя значительное снижение ХПК реакционной смеси с 44615 до 5196 мг(O_2)/л в течение 30 минут. Таким образом, полученные результаты вносят значительный вклад в понимание механизмов и

кинетических закономерностей сверхкритического водного окисления и подтверждают перспективность данного метода для глубокой переработки жиросодержащих отходов. Дальнейшие исследования целесообразно направить на изучение фазового поведения реакционной смеси в околокритической области и расширение диапазона параметров экспериментов.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (соглашение № 22-19-00117-П) за финансовую поддержку исследования.

Список литературы

1. De Souza G. B. M., De Azevedo A. R. G., De Alencar Monteiro V. M., De Oliveira Nascimento N., De Alencar Menezes T., De Sá M. V. C., De Lima T. S., De Castro R. J. S. Supercritical water technology: an emerging treatment process for contaminated wastewaters and sludge // Rev. Environ. Sci. Bio/Technol. 2022. Vol. 21. № 1. P. 75-104.
2. Tovbin Yu. K. Modeling of Processes and Physicochemical Properties of Fluids in the Near- and Supercritical Regions of State Parameters // Russ. J. Phys. Chem. B 2023. Vol. 17. № 8. P. 1569-1592.
3. Salmi T., Roche M., Eränen K., Wärnå J., Murzin D. Yu. Mathematical modelling of oleic acid epoxidation via a chemo-enzymatic route–From reaction mechanisms to reactor model // Chem. Eng. Sci. 2022. Vol. 247. P. 117047.
4. Аетов А.У., Гумеров Ф.М., Курдюков А.И., Зарипов З.И., Габитов И.Р., Усманов Р.А., Мазанов С.В. Окисление жирных кислот пероксидом водорода в водной среде в сверхкритических флюидных условиях // Бутлеров. сообщ. 2017. Т. 50. № 4. С. 67-75.
5. Usmanov R. A., Mazanov S. V., Aetov A. U., Gabitova A. R., Monakhov I. I., Gumerov F. M. Transesterification of oils with high contents of saturated and unsaturated fatty acids in supercritical fluid conditions // Braz. J. Chem. Eng. 2025.
6. Li G., Wang H., Lu Y. Kinetic study on hydrogen oxidation in supercritical H_2O/CO_2 mixtures // Fuel Process. Technol. 2019. Vol. 193. P. 123-130.

A Kinetic Study of Oleic Acid Oxidation with Hydrogen Peroxide in Supercritical Water

Aetov A. U.,* Mazanov S. V., Soloviev V. O., Zakirova L. L.
**Senior Lecturer*
Kazan National University of Research and Technology, Kazan, Russia
E-mail: aetovalmaz@mail.ru

This paper presents a study of the kinetics of oleic acid oxidation with hydrogen peroxide in supercritical water. Experiments were conducted in a batch reactor at temperatures ranging from 673 to 723 K and at a pressure of 29.4 MPa. Ultrasonic treatment was used to intensify the process and obtain a stable aqueous emulsion of the reactants. Oxidation efficiency was assessed by measuring changes in chemical oxygen demand. Based on the kinetic data, the reaction rate constants, activation energy, and substrate conversion were calculated. It was shown that the process is described by first-order kinetics and enables high oxidation states to be achieved under the studied conditions.

Keywords: supercritical water oxidation, oleic acid, kinetics, chemical oxygen demand, ultrasonic emulsion, hydrogen peroxide

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-22-26
УДК 544.47

Катализатор $CaSn(OH)_6$, полученный в условиях ультразвуковой активации, в альдольно-кротоновой конденсации ацетона

Азаров К.В.,[1,2*] Богдан Т.В.,[1,3] Мащенко Н.В.,[1] Богородский С.Э.,[1] Богдан В.И. [1,3]

**Студент, 4 курс бакалавриата*
[1]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: azkrestian@gmail.com

Серия кристаллических образцов $CaSn(OH)_6$ получена методом соосаждения с ультразвуковой обработкой разной мощности (30%, 45%, 60%, 75%), исследованы их физико-химические характеристики и каталитическая активность в реакции альдольно-кротоновой конденсации ацетона при 300°C и 12.0 МПа. Образцы, синтезированные в условиях ультразвуковой обработки, обладают бóльшей площадью поверхности и характеризуются более высокой каталитической активностью по сравнению с необработанным ультразвуком образцом. Для всех образцов характерна высокая селективность по изомерам окиси мезитила (более 70%). Образец, обработанный при 45% мощности, обладает наиболее развитой поверхностью (128 м^2/г), наибольшей активностью (K = 28.2%), а также наименьшей склонностью к образованию тяжелых продуктов на его поверхности ($S_{(C9+)}$ = 4%).

Ключевые слова: катализатор $CaSn(OH)_6$, ультразвуковая обработка, БЭТ, альдольно-кротоновая конденсация, ацетон

Гексагидроксистаннат кальция $CaSn(OH)_6$ является перспективным катализатором, обладающим высокой каталитической активностью в реакции конденсации карбонильных и гидроксильных соединений. Также $CaSn(OH)_6$ представляет интерес как исходный материал для синтеза станната кальция $CaSnO_3$ [1,2] и нанокомпозитов. $CaSn(OH)_6$ обладает основными центрами Льюиса, и в этом отношении представляет интерес для реакций конденсации карбонильных соединений и, в частности, альдольно-кротоновой конденсации ацетона (рис. 1).

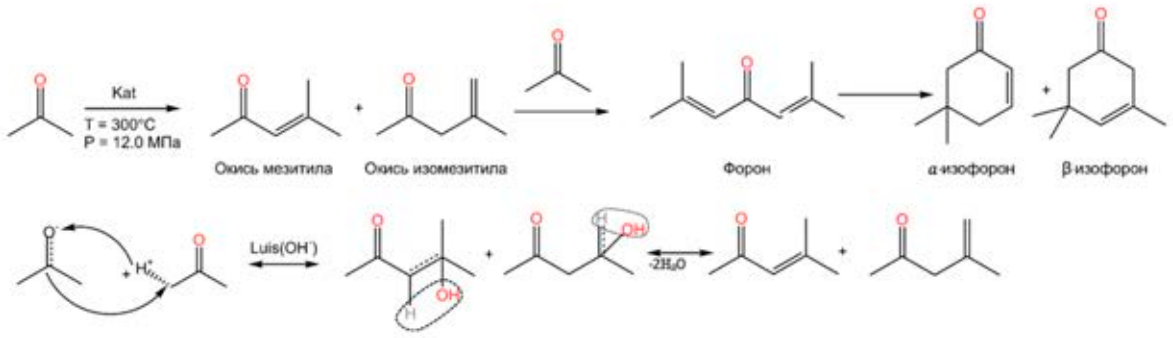


Рис. 1. Схема протекания реакции альдольно-кротоновой конденсации ацетона

Реакция начинается с отщепления протона, где локализуется частично-отрицательный заряд. В свою очередь, на атоме углерода при карбонильной группе локализуется частично-положительный заряд, и в последующем происходит взаимодействие двух молекул ацетона с образованием альдолей, которые являются достаточно неустойчивыми соединениями. Стабилизация образовавшейся молекулы происходит через отщепление воды с образованием окисей мезитилов, а при присоединении еще одной молекулы ацетона происходит образование форона. Далее на поверхности катализатора происходит циклизация образовавшегося форона в α и β – изофороны.

В классическом варианте альдольно-кротоновая конденсация ацетона идет в присутствии значительных количеств гомогенных катализаторов – щелочных растворов NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, однако данный метод создает экологические проблемы из-за сложности утилизации отработанных водно-щелочных растворов. Применение гетерогенных катализаторов в данном процессе снижает экологическую нагрузку.

Ультразвуковое диспергирование активно используется для получения высокодисперсных веществ, суспезий и эмульсий [3]. Обработка ультразвуком обеспечивает контроль над размером, морфологией и чистотой желаемых кристаллов и предотвращает агломерацию частиц [4-5]. При ультразвуковом воздействии происходит инициирование процесса кавитации [6], а именно, образование пузырька определенного резонансного размера и его квазиадиабатическое сжатие, приводящее к местным перегревам и образованию ударных волн как резонансных, так и вне резонанса, которые распределяют частицы вещества по объему реактора. Это приводит к образованию высокодисперсных частиц с развитой поверхностью, что ценно для гетерогенного катализа.

В настоящей работе проведен синтез образцов $CaSn(OH)_6$ с использованием ультразвуковой обработки (УЗО) при разной мощности излучателя и протестировано их поведение в реакции альдольно-кротоновой конденсации ацетона.

Экспериментальная часть

Образцы $CaSn(OH)_6$ были приготовлены методом соосаждения при комнатной температуре согласно уравнению:

$$Ca(NO_3)_2 + SnCl_4 + 6\ NaOH \rightarrow CaSn(OH)_6 + 2\ NaNO_3 + 4\ NaCl$$

Готовили эквимолярный водный раствор солей $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ и $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (с общей концентрацией 1.1 моль•л$^{-1}$), который помещали под ультразвуковой излучатель. Описание ультразвуковой установки приведено в работе [6]. После запуска ультразвукового излучателя медленно прибавляли по каплям раствор NaOH (3.4 моль•л$^{-1}$). В результате образуется суспензия. Полученную суспензию выдерживали 24 ч при комнатной температуре, затем 3 раза промывали ресуспендированием в большом количестве дистиллированной воды. Полученный осадок сушили 8 ч на воздухе при 100°C. Были получены образцы $CaSn(OH)_6$ при 30, 45, 60 и 75% мощности излучателя.

Структуру синтезированных образцов изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга-Брентано, CuKα излучение (λ = 1.540598 Å), графитовый монохроматор) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Каталитические эксперименты проводили в реакторе проточного типа из нержавеющей стали объемом 5 мл и внутренним диаметром 4 мм при температуре 300°C и давлении 12.0 МПа, подавая субстрат (ацетон) со объемной скоростью 0.24 мл/мин. Навеску катализатора массой 0.50 г помещали в центр реактора, оставшийся объем заполняли кварцевым песком. Пробы отбирали порционно после выхода установки на рабочий

режим: первые 25 мин в пробирки и 5 мин в «эппендорфы». Анализ жидких и газовых проб проводили с использованием хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 (ЗАО СКБ "Хроматэк", Россия). Описание каталитической установки приведено в работе [1].

Недостатком гетерогенных катализаторов является закоксовывание их поверхности и блокирование активных центров. Одним из подходов к решению проблемы является проведение реакции в сверхкритических условиях, где снижаются диффузионные ограничения, когда продукты, которые могут выступать как в качестве реагентов, так и в качестве среды проведения реакции. Известны критические параметры ацетона: Ткр = 235.5°C, Ркр = 4.7 МПа, – и основного продукта его конденсации – окиси мезитила: Ткр = 249°C, Ркр = 4.7 МПа. В условиях реакции при температуре 300°C и давлении 12.0 МПа компоненты реакционной смеси (ацетон, окись мезитила) находятся в сверхкритическом состоянии.

Результаты и их обсуждение

Характеризация образцов Образцы $CaSn(OH)_6$, приготовленные с ультразвуковой обработкой во время синтеза, имеют бóльшую удельной площадь поверхности (УПП) в отличие от образца без УЗО (таблица). При этом наблюдается нелинейная зависимость УПП от мощности излучателя. Наибольшей площадью удельной поверхностью обладает образец, обработанный при 45% мощности.

Таблица. Текстурные характеристики синтезированных образцов $CaSn(OH)_6$ и их каталитическая активность в реакции конденсации ацетона (T = 300 °C, p=120 атм, время реакции t = 60 мин)

Мощность УЗО	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	Конверсия, %	Селективность, %				
			окись изо-мезитила	окись мезитила	форон	изофороны	C_{9+}
0%	27	3.8	18	73.8	1.8	2.1	3.8
30%	37	4.4	19.7	70	0	3	7.3
45%	128	28.2	20.6	64.2	1.9	9.3	4
60%	112	25.1	17.5	53.1	1.2	21	7.2
75%	77	6.4	16.8	72	0.7	1.8	8.7

Данные РФА и СЭМ помогают найти причины разницы в УПП для синтезированных образцов. Микрофотографии и дифрактограммы образцов приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Известно, что для $Ca(OH)_6$ характерно микрокубическая морфология. На микрофотографиях СЭМ видно, что синтезированные образцы имеют кубическую морфологию, также есть примеси аморфной фазы. По дифрактограммам видно, что все синтезированные образцы содержат фазу $Ca(OH)_6$ и имеют примеси SnO_2 и $Ca(OH)_2$. Наблюдается увеличение качества кристаллов $CaSn(OH)_6$ (сужение ширины и увеличение высоты рефлексов) по сравнению с образцом без УЗО, однако одновременно у обработанных образцов происходит образование аморфной фазы SnO_2. Наиболее интенсивные рефлексы от фазы $Ca(OH)_6$ наблюдаются у образцов, обработанных при 30 и 75% мощности. Примеси фазы SnO_2 определяюся как широкое гало в области углов 2θ = 26° и 33°, что говорит о существовании фазы SnO_2 в аморфном виде. Вероятно, кавитационное воздействие УЗО способствует частичному разрушению $CaSn(OH)_6$ и/или препятствует полному фазообразованию. Большая примесь аморфной фазы в образце, обработанном при 45% мощности, является причиной увеличения УПП катализатора, по сравнению с необработанным образцом. На микрофотографии,

представленной на рис.2, видно, что в этом образце практически отсутствуют частицы кубической формы.

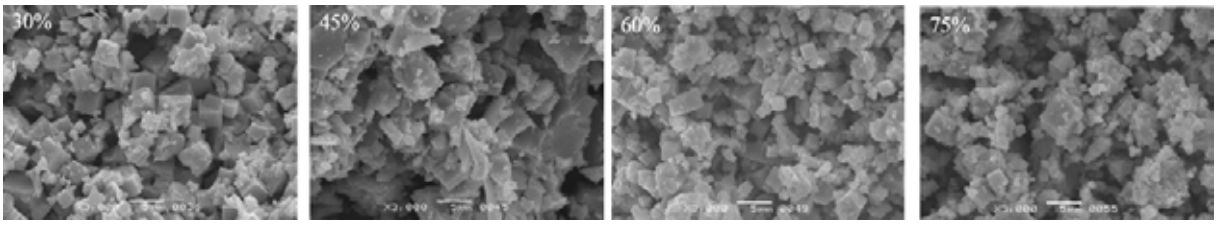


Рис.2. Микрофотографии СЭМ образцов $CaSn(OH)_6$, синтезированных методом соосаждения с ультразвуковой обработкой при 30, 45, 60 и 75% мощности излучателя

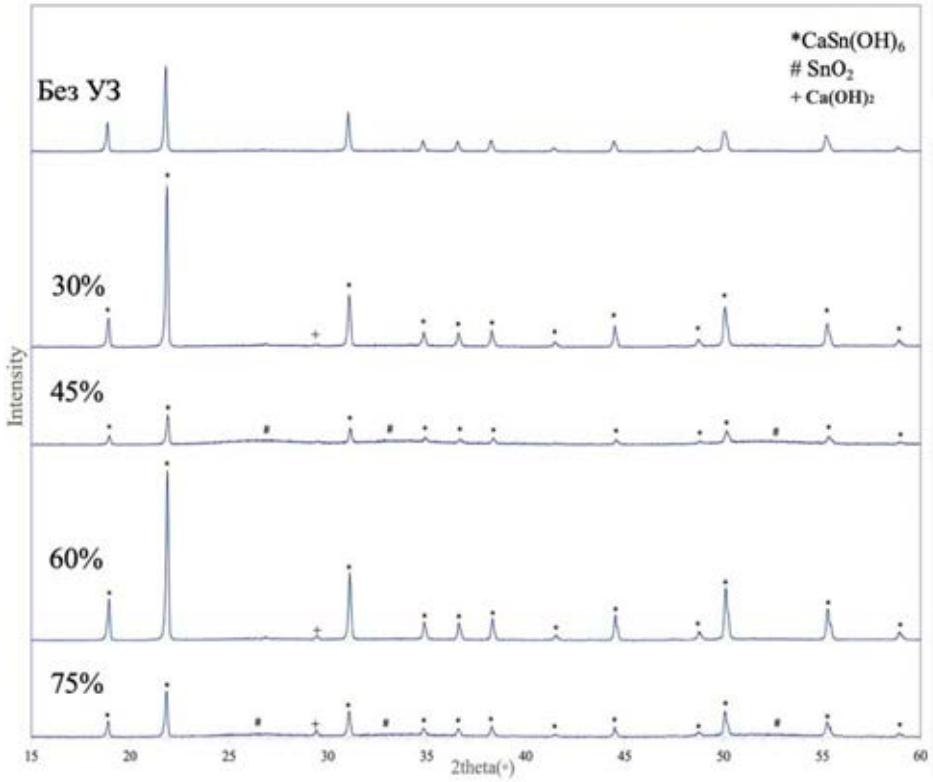


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $CaSn(OH)_6$, синтезированных методом соосаждения с ультразвуковой обработкой при 30, 45, 60 и 75% мощности излучателя и без нее.

Катализ Все образцы показывают высокую селективность по изомерным окисям мезитила: 70–90 % (таблица 1). При этом наиболее высокая конверсия ацетона наблюдается для образца, обработанного при 45% мощности УЗО, что, по-видимому, объясняется высокой УПП. В то же время для данного образца наблюдается наименьшая селективность по продуктам C_{9+} среди образцов с УЗО. Селективность по форонам достигает 21% на образце, полученном при 60% мощности УЗО. Низкое образование форонов наблюдается у образца, обработанного при 30% мощности УЗО. Образование продуктов уплотнения (C_{9+}) происходит в большей степени у образцов, обработанных при 30% и 75% мощности, для которых характерна высокая кристлличность фазы $Ca(OH)_6$. Можно заключить, что на более совершенной поверхности катализатора десорбция изофоронов протекает медленнее, что способствует росту углеводородной цепи.

Выводы

Методом соосаждения с УЗО были синтезированы образцы $Ca(OH)_6$, исследована их активность в альдольно-кротоновой конденсации ацетона при 300°C и 12.0 МПа. Наблюдается увеличение кристалличности обработанных образцов $CaSn(OH)_6$ по сравнению с образцом без УЗО, однако одновременно у обработанных образцов происходит образование аморфной фазы SnO_2, что также приводит к увеличению УПП образцов. В результате альдольной конденсации ацетона наблюдается высокая селективность по окисям изомезитила и изомезитила (70-90%). Наиболее высокая конверсия ацетона наблюдается для образца, полученного при 45% мощности УЗО, у которого УПП самая большая. Данный образец менее склонен к образованию продуктов уплотнения (C_{9+}) на поверхности.

Список литературы

1. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. Conversion of ethanol over calcium stannate catalyst under supercritical conditions // Mendeleev Communications. 2024. Vol. 34. P. 218–220.
2. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Ткаченко О.П., Богдан В.И. Станнаты кальция и магния в каталитической конверсии изопропилового спирта в сверхкритических условиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73. № 5. С. 1165–1175.
3. Guo Z., Zhang M., Li H., Wang J., Kougoulos E. // Effect of ultrasound on anti-solventcrystallization process // Journal of Crystal Growth. 2005. V. 273(3-4). P. 555–563.
4. Sander J.R., Zeiger B.W., Suslick K.S. Sonocrystallization and sonofragmentation // Ultrason. Sonochem. 2014. V. 21(6). P.1908–1915.
5. Castro L. M., Priego-Capote D.F. Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization) // Ultrason. Sonochem. 2007. V. 14. №6. P. 717–724.
6. K.V. Azarov, N.V. Mashchenko, T.V. Bogdan, S.E. Bogorodskiy, M.A. Skiba, L.V. Bogdan, P.S. Lukyanov, and V.I. Bogdan. Synthesis of $CaSn(OH)_6$ by ultrasonic dispersion // Physics of Wave Phenomena. 2026. Vol. 34. №2. P. 150-160.

$CaSn(OH)_6$ catalyst obtained under ultrasonic activation conditions in aldol-croton condensation of acetone

K.V. Azarov,[1,2*] T.V. Bogdan,[1,3] N.V. Mashchenko,[1] S.E. Bogorodskiy,[1] V.I. Bogdan [1,3]

**4th year underGraduate student*

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2]I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia

[3] M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: azkrestian@gmail.com

A series of $CaSn(OH)_6$ crystalline samples were obtained by the method of co-deposition with ultrasonic treatment of different power (30%, 45%, 60%, 75%), Their physicochemical characteristics and catalytic activity in the aldol-croton condensation of acetone at 300°C and 12.0 MPa have been studied. The samples synthesized by ultrasonic treatment have a larger surface area and are characterized by higher catalytic activity compared to the sample untreated by ultrasound. A nonlinear dependence of the specific surface area of the catalysts on the emitter power has been established. High mesityl oxide selectivity (S≈70%) is typical for all samples. The sample processed at 45% power has the most developed surface (128 m^2/g), the highest activity (K = 28.2%), and the least tendency to form compaction products on its surface ($S_{(C9+)}$ =4%).

Keywords: $CaSn(OH)_6$ catalyst, ultrasonic treatment, catalyst, BET, aldol-croton condensation, acetone

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-27-30
УДК 577.15:577.352:57.086.83

Влияние окислительного стресса как модулятора активности Na+/K+-АТФазы: исследование методами микроскопии сверхвысокого разрешения

Айтмухамбетова И.Р.,[1,2*] Коркунов Р.Ю.[1]

**Аспирант*
[1] Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
[2] Тюменский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, Тюмень, Россия
E-mail: ilnara.serikova.01@bk.ru

Исследовано влияние окислительного стресса на динамические характеристики транспортных АТФаз в клеточной мембране с использованием методов флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения. Дополнительно исследована динамика мембранного белка SNAP25B в клетках HEK293TN в нормальных условиях и при действии H_2O_2.

Ключевые слова: транспортные АТФазы, окислительный стресс, модуляторы, флуоресцентная микроскопия, PALM, коэффициент диффузии, мембранные белки

Транспортные АТФазы играют ключевую роль в поддержании ионного гомеостаза клеток и регуляции мембранного потенциала [1]. Na+/K+-АТФаза является основным потребителем АТФ в клетке и обеспечивает активный транспорт ионов натрия и калия против их концентрационных градиентов [1, 2]. Функциональная активность этого фермента может модулироваться различными факторами, включая окислительный стресс, который рассматривается как важный регуляторный механизм в физиологических и патологических условиях [3, 4].

Окислительный стресс, вызванный накоплением активных форм кислорода (АФК), может приводить к структурно-функциональным изменениям мембранных белков и влиять на их транспортную активность [4, 5]. Традиционные биохимические методы исследования не позволяют изучать динамику отдельных молекул транспортеров в реальном времени, что ограничивает понимание механизмов окислительной модуляции [6]. Развитие методов флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения открыло новые возможности для изучения динамики мембранных белков на уровне отдельных молекул [7, 8]. Техника локализации фотоактивируемых молекул (PALM) позволяет визуализировать траектории движения белков с нанометровой точностью и высоким временным разрешением [9, 10].

Целью настоящего исследования является изучение влияния окислительного стресса как модулятора активности Na+/K+-АТФазы и связанных мембранных белков с использованием методов микроскопии сверхвысокого разрешения.

Экспериментальная часть

В работе использовали первичную культуру клеток эндотелия пупочной вены человека (HUVEC, Lonza, США) и клетки линии HEK293TN (System Biosciences, США). Клетки культивировали в среде EGM-2 с добавлением 10 % эмбриональной телячьей сыворотки при 37 °C в атмосфере с 5 % CO_2 [11].

Для экспрессии флуоресцентно-меченых белков использовали плазмидные конструкции pCMV-ATP1A1-mEos3.2, кодирующую α-субъединицу Na+/K+-АТФазы, и pCMV-SNAP25B-mEos3.2 [12]. Трансфекцию проводили с использованием реагента Lipofectamine 3000 согласно протоколу производителя [13].

Для индукции окислительного стресса клетки обрабатывали 100 мкМ перекиси водорода (H_2O_2, Sigma-Aldrich, США) при 37 °C [5]. Эксперименты проводили в трех вариантах: контроль (необработанные клетки), O_x (клетки, обработанные H_2O_2 непосредственно перед визуализацией) и O_{x30min} (клетки через 30 минут после обработки).

Визуализацию одиночных молекул проводили с использованием микроскопа с полным внутренним отражением флуоресценции (TIRF) Nikon Ti-E, оснащенного объективом 100× с апертурой 1.49 NA [14]. Флуоресцентные изображения регистрировали с помощью камеры EMCCD iXon Ultra 897 с частотой 20 Гц [15].

Анализ траекторий проводили с использованием программы Fiji и плагина TrackMate [16]. Среднеквадратичное смещение (MSD) рассчитывали по формуле [17]:

$$MSD(n\Delta t) = 1/(N–n) \times \Sigma[(x_{i+n} – x_i)^2 + (y_{i+n} – y_i)^2] \quad (1)$$

где N – общее количество точек в траектории, n – временной лаг, x_i и y_i – координаты молекулы в *i*-м кадре.

Коэффициент диффузии D определяли из линейной зависимости MSD от времени: $MSD = 4Dt + a_0$, где a_0 – коэффициент неопределенности локализации [18].

Результаты и их обсуждение

Для анализа подвижности α-субъединицы Na+/K+-АТФазы было идентифицировано 4828 траекторий одиночных молекул в клетках HUVEC. Анализ зависимости MSD от времени показал линейный характер для большинства молекул, что соответствует нормальной диффузии в мембране [19].

Распределение коэффициентов диффузии имело логнормальный характер со средним значением 0.112 ± 0.003 мкм^2/с, что согласуется с литературными данными для Na+/K+-АТФазы [1, 2]. Коэффициент неопределенности локализации составил 0.018 ± 0.001 мкм^2, соответствуя точности локализации около 67 нм [10].

Исследование влияния окислительного стресса на динамику SNAP25B показало значительные изменения параметров подвижности. Площадь конфайнмента молекул снижалась с 0.42 ± 0.03 мкм^2 в контроле до 0.18 ± 0.02 мкм^2 при остром окислительном стрессе ($p < 0.001$), что представляет снижение на 57 % [20].

Микроскопический коэффициент диффузии D_{micro} уменьшался с 0.095 ± 0.007 мкм^2/с в контроле до 0.041 ± 0.005 мкм^2/с при остром стрессе ($p < 0.001$) [21]. Аналогично, макроскопический коэффициент D_{macro} снижался с 0.063 ± 0.005 мкм^2/с до 0.026 ± 0.003 мкм^2/с ($p < 0.001$) [22].

Через 30 минут после индукции окислительного стресса наблюдалось частичное восстановление параметров подвижности: площадь конфайнмента увеличивалась до 0.29 ± 0.02 мкм^2, D_{micro} – до 0.068 ± 0.006 мкм^2/с, D_{macro} – до 0.044 ± 0.004 мкм^2/с [23].

Наблюдаемые эффекты свидетельствуют о том, что окислительный стресс действует как эффективный модулятор активности транспортных АТФаз [3, 4]. Механизм модуляции может включать: (1) прямую окислительную модификацию SH-групп белка, влияющую на его конформацию [4]; (2) изменение липидного микроокружения и формирование липидных рафтов [24]; (3) реорганизацию взаимодействий с цитоскелетом [25].

Частичное восстановление функциональных параметров указывает на активацию клеточных антиоксидантных систем и механизмов репарации, что подтверждает обратимый характер окислительной модуляции в исследованных условиях [5].

Выводы

1. Разработана методика количественной оценки влияния окислительного стресса на динамические характеристики транспортных АТФаз с использованием микроскопии сверхвысокого разрешения [7, 8].
2. Показано, что α-субъединица Na+/K+-АТФазы демонстрирует нормальную диффузию в мембране клеток HUVEC со средним коэффициентом диффузии 0.112 мкм^2/с [1].
3. Установлено, что окислительный стресс является эффективным модулятором активности мембранных транспортеров, вызывая снижение коэффициентов диффузии на 57 % и площади конфайнмента молекул [3, 4].
4. Обнаружен частично обратимый характер окислительной модуляции с восстановлением функциональных параметров через 30 минут после воздействия [5].

Полученные результаты расширяют представления о молекулярных механизмах регуляции транспортных АТФаз и могут быть использованы для разработки новых подходов к модуляции их активности в терапевтических целях.

Список литературы

1. Kaplan J.H. Biochemistry of Na,K-ATPase // Annu. Rev. Biochem. 2002. Vol. 71. P. 511-535.
2. Lingrel J.B. The physiological significance of the cardiotonic steroid/ouabain-binding site of the Na,K-ATPase // Annu. Rev. Physiol. 2010. Vol. 72. P. 395-412.
3. Figtree G.A., Liu C.C., Bibert S., et al. Oxidative regulation of the Na+–K+ pump in the cardiovascular system // Free Radic. Biol. Med. 2012. Vol. 53(12). P. 2263-2268.
4. Petrushanko I.Y., Yakushev S., Mitkevich V.A., et al. S-glutathionylation of the Na,K-ATPase catalytic α subunit is a determinant of the enzyme redox sensitivity // J. Biol. Chem. 2012. Vol. 287(38). P. 32195-32205.
5. Sies H., Jones D.P. Reactive oxygen species (ROS) as pleiotropic physiological signalling agents // Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 2020. Vol. 21(7). P. 363-383.
6. Sigrist S.J., Sabatini B.L. Optical super-resolution microscopy in neurobiology // Curr. Opin. Neurobiol. 2012. Vol. 22(1). P. 86-93.
7. Sahl S.J., Hell S.W., Jakobs S. Fluorescence nanoscopy in cell biology // Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 2017. Vol. 18(11). P. 685-701.
8. Schermelleh L., Ferrand A., Huser T., et al. Super-resolution microscopy demystified // Nat. Cell Biol. 2019. Vol. 21(1). P. 72-84.
9. Betzig E., Patterson G.H., Sougrat R., et al. Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution // Science. 2006. Vol. 313. P. 1642-1645.
10. Manley S., Gillette J.M., Patterson G.H., et al. High-density mapping of single-molecule trajectories with photoactivated localization microscopy // Nat. Methods. 2008. Vol 5(2). P. 155-157.
11. Jaffe E.A., Nachman R.L., Becker C.G., Minick C.R. Culture of human endothelial cells derived from umbilical veins // J. Clin. Invest. 1973. Vol. 52(11). P. 2745-2756.
12. Zhang M., Chang H., Zhang Y., et al. Rational design of true monomeric and bright photoactivatable fluorescent proteins // Nat. Methods. 2012. Vol. 9(7). P. 727-729.
13. Jiang M., Chen G. High Ca2+-phosphate transfection efficiency in low-density neuronal cultures // Nat. Protoc. 2006. Vol. 1(2). P. 695-700.
14. Axelrod D. Total internal reflection fluorescence microscopy in cell biology // Traffic. 2001. Vol. 2(11). P. 764-774.
15. McKinney S.A., Murphy C.S., Hazelwood K.L., Davidson M.W., Looger L.L. A bright and photostable photoconvertible fluorescent protein // Nat. Methods. 2009. Vol. 6(2). P. 131-133.

16. Tinevez J.Y., Perry N., Schindelin J., et al. TrackMate: An open and extensible platform for single-particle tracking // Methods. 2017. Vol. 115. P. 80-90.
17. Qian H., Sheetz M.P., Elson E.L. Single particle tracking. Analysis of diffusion and flow in two-dimensional systems // Biophys. J. 1991. Vol. 60(4). P. 910-921.
18. Michalet X., Berglund A.J. Optimal diffusion coefficient estimation in single-particle tracking // Phys. Rev. E. 2012. Vol. 85(6). P. 061916.
19. Kusumi A., Sako Y., Yamamoto M. Confined lateral diffusion of membrane receptors as studied by single particle tracking // Biophys. J. 1993. Vol. 65(5). P. 2021-2040.
20. Simson R., Sheets E.D., Jacobson K. Detection of temporary lateral confinement of membrane proteins using single-particle tracking analysis // Biophys. J. 1995. Vol. 69(3). P. 989-993.
21. Wieser S., Axmann M., Schütz G.J. Versatile analysis of single-molecule tracking data by comprehensive testing against Monte Carlo simulations // Biophys. J. 2008. Vol. 95(12). P. 5988-6001.
22. Metzler R., Jeon J.H., Cherstvy A.G., Barkai E. Anomalous diffusion models and their properties // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16(44). P. 24128-24164.
23. Finkel T., Holbrook N.J. Oxidants, oxidative stress and the biology of ageing // Nature. 2000. Vol. 408. P. 239-247.
24. Owen D.M., Williamson D.J., Magenau A., Gaus K. Sub-resolution lipid domains exist in the plasma membrane // Nat. Commun. 2012. Vol. 3. P. 1256.
25. Kusumi A., Nakada C., Ritchie K., et al. Paradigm shift of the plasma membrane concept from the two-dimensional continuum fluid to the partitioned fluid // Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct. 2005. Vol. 34. P. 351-378.

Oxidative stress as a modulator of Na+/K+-ATPase activity: investigation by super-resolution microscopy methods

Aitmukhambetova I.R.*[1,2] Korkunov R.Y.[1]

**Graduate student*

[1] Tyumen State University, Tyumen, Russia

[2] Tyumen State Medical University, Ministry of Health of Russian Federation, Tyumen, Russia

E-mail: ilnara.serikova.01@bk.ru

The present study investigated the influence of oxidative stress on the dynamic characteristics of transport ATPases in cell membranes using super-resolution fluorescence microscopy methods. Additionally, the dynamics of membrane protein SNAP25B in HEK293TN cells under normal conditions and under H_2O_2 treatment were investigated.

Keywords: transport ATPases, oxidative stress, modulators, fluorescence microscopy, PALM, diffusion coefficient, membrane proteins

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-31-33
УДК 542.973

Пути превращения 4-йоданизола в присутствии азида натрия и полимерных медьсодержащих каталитических систем

Бахвалова Е.С.,* Неметц В., Матвеева В.Г., Никошвили Л.Ж.

**Старший преподаватель*
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
E-mail: bakhvalova.es@mail.ru

Проводилось исследование возможности получения триазинов путем проведения многокомпонентной реакции между 4-йоданизолом, фенилацетиленом и азидом натрия в присутствии медьсодержащего катализатора на основе меди и сверхсшитого полистирола. В зависимости от набора исходных реагентов и условий были обнаружены продукты реакций аминирования, азидирования, кросс-сочетания Соногаширы, а также гомосочетания субстратов.

Ключевые слова: медьсодержащий катализатор, сверхсшитый полистирол, 4-йоданизол, азид натрия, многокомпонентная реакция

Триазолы привлекают значительное внимание благодаря возможности их потенциального применения в различных областях, таких как получение агрохимикатов, красителей, фотостабилизаторов, ингибиторов коррозии и биологически активных веществ, обладающих антибактериальными, противогрибковыми, противовирусными или противоаллергическими свойствами [1]. Одним из способов получения триазинов является взаимодействие арилгалогенидов и алкинов с азидом натрия, которое чаще всего проводят с участием меди [2], но возможно применение и других переходных металлов, например, палладия [3].

В рамках данной работы был синтезирован безлигандный монометаллический катализатор (5%-Cu/MN270) методом пропитки по влагоемкости коммерческого сверхсшитого полистирола марки MN270 раствором $Cu(CH_3COO)_2$) в тетрагидрофуране. Выбор носителя обусловлен тем, что в катализе давно успешно используются высокопористые ароматические полимеры, которые обладают механической, термической и химической стабильностью. Также применение пористых полимеров позволяет создавать различные типы каталитически активных центров, регулировать к ним доступ и контролировать окружение [4].

Экспериментальная часть

Полученные каталитические системы были протестированы в многокомпонентной реакции, в качестве модельных субстратов для которой были выбраны 4-йоданизол (1 ммоль), фенилацетилен (1 ммоль) и азид натрия (1.2 ммоль). Для проведения реакций применялись «зеленые» растворители: вода, этанол и диметилсульфоксид (4 мл). Катализат анализировали методом газовой хромато-масс-спектроскопии, в качестве стандарта использовали дифениламин.

Реакцию с одновременным участием трех субстратов проводили в герметичном сосуде при 120 °С, перемешивании 600 об/мин в течение 24 часов в присутствии 20 мг катализатора в среде диметилсульфоксида.

Результаты и их обсуждение

На схеме (рис. 1) указаны возможные пути превращения 4-йоданизола и фенилацетилена. Возможно образование аминов, азидов, триазинов, а также продуктов реакций Соногаширы и гомосочетания субстратов.

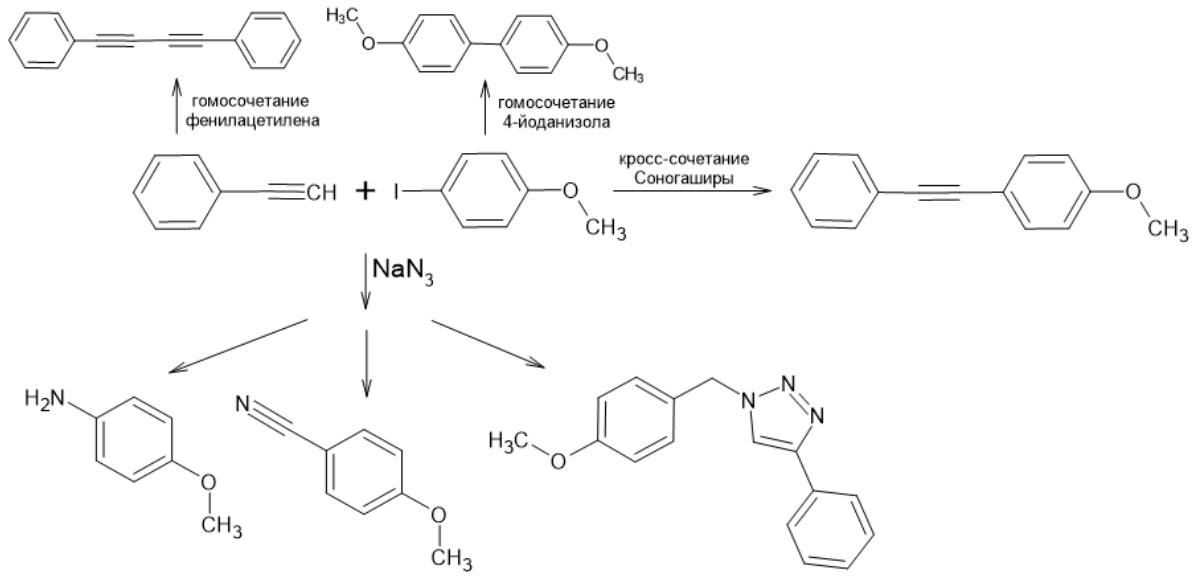


Рис. 1. Возможные пути превращения 4-йоданизола и фенилацетилена в исследуемом процессе

Спустя 24 часа наряду с исходными реагентами был обнаружен органический азид и, что удивительно, продукт кросс-сочетания Соногаширы. При проведении аналогичной реакции, но без фенилацетилена, среди продуктов был обнаружен лишь амин – анизидин. Увеличение количества азида натрия до 3 ммоль позволило провести реакцию до конца за 24 часа (рис. 2) в диметилсульфоксиде, который оказался наиболее подходящим среди исследованных растворителей.

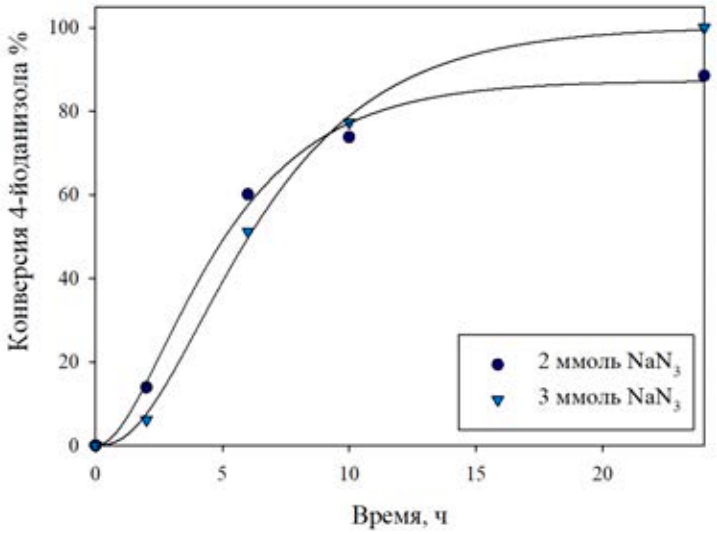


Рис. 2. Зависимость конверсии 4-йоданизола от времени в реакциях с различным содержанием азида натрия

Дополнительно был проведен эксперимент с 4-йоданизолом и фенилацетиленом без азида натрия, реакция пошла по пути гомосочетания фенилацетилена. Но при внесении в реакционную смесь ацетата натрия (1.5 ммоль) в качестве добавки преимущественно происходит образование продукта кросс-сочетания.

Выводы

В целом, исследуемая каталитическая система проста в приготовлении и позволяет достичь высоких конверсий 4-йоданизола с хорошей селективностью по продукту реакции аминирования, азидирования или кросс-сочетания в зависимости от условий и набора исходных реагентов. Будут проводиться дальнейшие исследования по подбору условий многокомпонентной реакции для получения триазинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-73-20071).

Список литературы

1. Rafiee F., Khavari P. Preparation of aryl azides of aryl boronic acids and one-pot synthesis of 1,4-diaryl-1,2,3-triazoles by a magnetic cysteine functionalized GO–Cu I/II nanocomposite // Applied Organometallic Chemistry. 2020. Vol 34. Art. e5789.
2. Roemer M. Catalysed Aryl Amine Syntheses via Azides: From Azidation of Aryl Halides to Azide Reduction and Direct Amination // ChemCatChem. 2024.Vol.16. Art. e202400587.
3. Wei F., Haoyu L., Song C., Ma Y., Zhou L., Tung C.-H., Xu Z. Cu/Pd-Catalyzed, Three-Component Click Reaction of Azide, Alkyne, and Aryl Halide: One-Pot Strategy Toward Trisubstituted Triazoles // Organic letters. 2015. Vol 17. P. 2860-2863.
4. Yuan Y, Zhu G. Porous Aromatic Frameworks as a Platform for Multifunctional Applications // ACS Cent Sci. 2019. Vol 5. P. 409-418.

Transformations of 4-iodoanisole in the presence of sodium azide and polymeric copper-containing catalytic systems

Bakhvalova E.,* Nemetz V., Matveeva V., Nikoshvili L.

*****Senior Lecturer*

Tver State Technical University, Tver, Russia

E-mail: bakhvalova.es@mail.ru

The possibility of producing triazines via a multicomponent reaction between 4-iodoanisole, phenylacetylene and sodium azide in the presence of a copper-containing catalyst prepared using copper acetate and hyper-crosslinked polystyrene was investigated. Depending on the initial reagents and conditions products of amination, azidation, Sonogashira cross-coupling and homocoupling were detected.

Keywords: copper-containing catalyst, hyper-crosslinked polystyrene, 4-iodanisole, sodium azide, multicomponent reaction

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-34-38
УДК 544.47

Влияние состава атмосферы прокаливания на свойства Mo-V-содержащих катализаторов парциального окисления акролеина

Блажко А.А.,* Чесноков Е.А., Никифоров А.И.

**Студент, 3 курс специалитета*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: blazhkoaa@my.msu.ru

Синтезирована серия Mo-V-содержащих катализаторов методом соосаждения с последующей термоактивацией в токе O_2/N_2 с долей кислорода от 0 до 21%. Полученные материалы охарактеризованы рядом физико-химических методов анализа (РФА, РФЭС, ТПВ), проведена модельная реакция окисления акролеина в акриловую кислоту в условиях высокой конверсии. Установлено, влияние кислорода на стадии термоактивации на каталитические свойства систем. С увеличением кислорода снижается активность, но сокращается образование побочных продуктов окисления в изоконверсионных условиях.

Ключевые слова: акролеин, акриловая кислота, парциальное окисление, Mo-V-содержащие катализаторы, термоактивация

Акриловая кислота – важный многотоннажный продукт химической промышленности. Она широко применяется в производстве лаков, красок, клеев и полимеров. Акриловую кислоту получают, в основном, в процессе двухстадийного окисления пропилена кислородом воздуха [1]. При этом промежуточным продуктом является акролеин. Данные процессы селективного окисления протекают на многокомпонентных оксидных катализаторах. В частности, для окисления акролеина до акриловой кислоты применяются каталитические композиции на основе молибдена и ванадия. Также для повышения активности и селективности в катализаторы добавляют различные промоторы, такие как медь, вольфрам и др. [2]. Важную роль в приготовлении данных катализаторов играют условиях их термоактивации. Известна методика активации катализаторов в реакционной смеси, что сильно усложняет производственную линию и создаёт большое количество побочных продуктов. Данный способ приводит к получению высокоактивных катализаторов, но сложен в реализации, особенно в промышленности [3]. Альтернативой является термообработка в атмосфере $O_2/N_2/NH_3$ [4], где аммиак играет роль восстановителя. Однако самая простая в реализации методика термообработки в среде O_2/N_2 [5].

В настоящей работе исследовались промотированные катализаторы на основе Mo и V в модельной реакции окисления акролеина в акриловую кислоту в условиях высокой конверсии.

Экспериментальная часть

На первой стадии приготовления последовательно смешивали соли молибдена, ванадия и промотирующих добавок и оставляли перемешиваться полученную смесь на ночь для полного растворения прекурсоров. Затем добавляли раствор соли меди и упаривали полученную суспензию; остаток высушивали при 120 °C. Дальнейшая термообработка

проводилась в контролируемой атмосфере кислорода и азота. За основу был взят двухступенчатый режим с температурными плато при 300°С и 400°С (рис. 1а) [5].

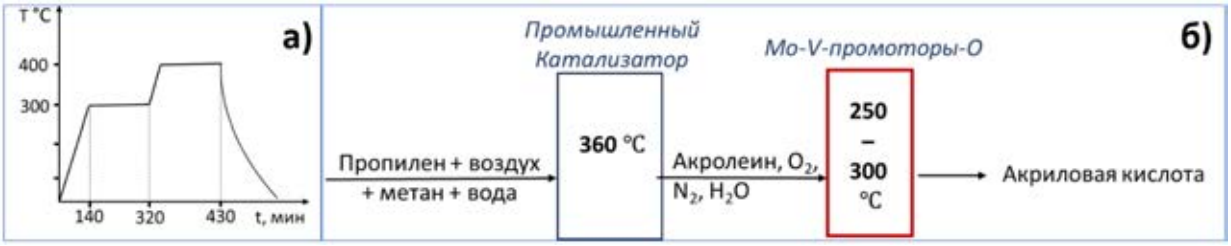


Рис. 1. а) Схема ступенчатого температурного режима;
б) Схема каталитической двухреакторной установки

Каталитические свойства полученных образцов исследовали в реакции окисления акролеина в акриловую кислоту. Процесс осуществляли в двухреакторной каталитической установке с последовательным соединением реакторов, где в первом реакторе происходило окисление пропилена в акролеин, а во втором – доокисление акролеина в акриловую кислоту (рис. 1б). Сначала в первый реактор поступает реакционная смесь, состоящая из воздуха, пропилена, метана (внутренний стандарт) и воды. Первичное окисление пропилена в акролеин проходило при температуре 360°С, затем полученная газовая смесь поступала во второй реактор, в котором происходило доокисление акролеина до акриловой кислоты при 250 – 300 °С.

Параметры проведения каталитического процесса составляли: МСПС = 2.4; соотношение акролеин : кислород = 1:10 Катализаторы сравнивали в изоконверсионных условиях (при 98% конверсии акролеина). Эти условия достигались с помощью варьирования температуры каталитического реактора. Анализ продуктов производили хроматографически с «онлайн» отбором проб. Анализировали как органические, так и неорганические компоненты.

Результаты и их обсуждение

В ходе работы было установлено, что каталитические свойства образцов значительно зависят от состава атмосфера на стадии термообработки (табл. 1, рис. 2).

Таблица 1. Результаты каталитических экспериментов

Шифр образца	φ_{O2}, %	T (X = 98%), °C	S (АК), %	S (CO_2), %
АК-1	0	255	96±1	3.0±0.2
АК-2	1.5	263	96±1	2.6±0.2
АК-3	3.0	270	97±1	2.1±0.2
АК-4	5,6	274	97±1	2.4±0.2
АК-5	21.0	289	97±1	2.2±0.2

Из приведенных данных следует, что при увеличении количества кислорода в среде термообработки активность катализатора убывает, однако селективность по углекислому газу также снижается; значительных изменений в селективности по основному продукту не наблюдается, данный параметр превосходит 96% для всех катализаторов.

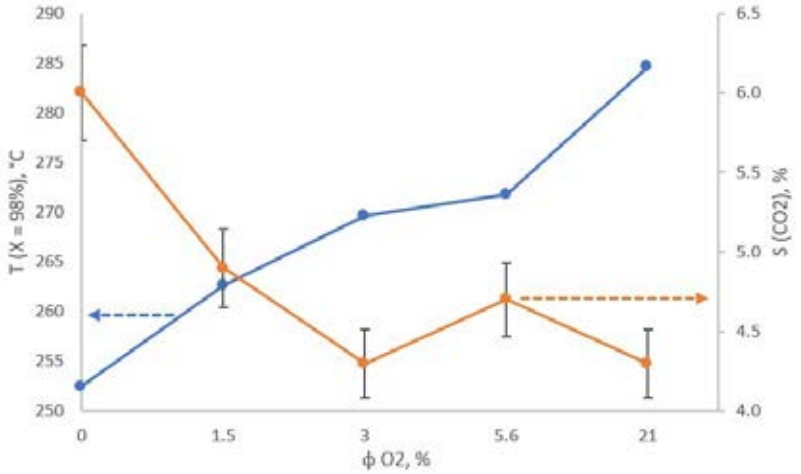


Рис. 2. Изменение активности и селективности по углекислому газу

Для определения элементного состава поверхности образцы катализаторов были проанализированы методом РФЭС. Результаты представлены в таблице 2. С повышением содержания кислорода на этапе термообработки доля окисленных форм ванадия и меди возрастает. Также увеличивается содержание сульфатной серы на поверхности.

Таблица 2. Доля форм Cu^{2+} и V^{4+} среди всех атомов меди и ванадия на поверхности соответственно, а также содержание сульфатной серы на поверхности образцов по данным РФЭС

Образец	φ O_2, %	$\frac{Cu^{2+}}{Cu^{2+}+Cu^{+}}$	$\frac{V^{5+}}{V^{4+}+V^{5+}}$	S^{6+}, ат. %
АК-2	1.5	79%	58%	2
АК-3	3.0	87%	52%	5
АК-5	21	88%	62%	7

Также для образцов было проведено термопрограммируемое восстановление (рисунок 3). Данный анализ показал, что катализаторы, термообработанные в среде разбавленного азотом воздуха (АК-2, АК-3 и АК-4) имеют схожие характеристики, в то время как прокалённый в воздухе образец имеет самые легковосстанавливающиеся формы оксидов.

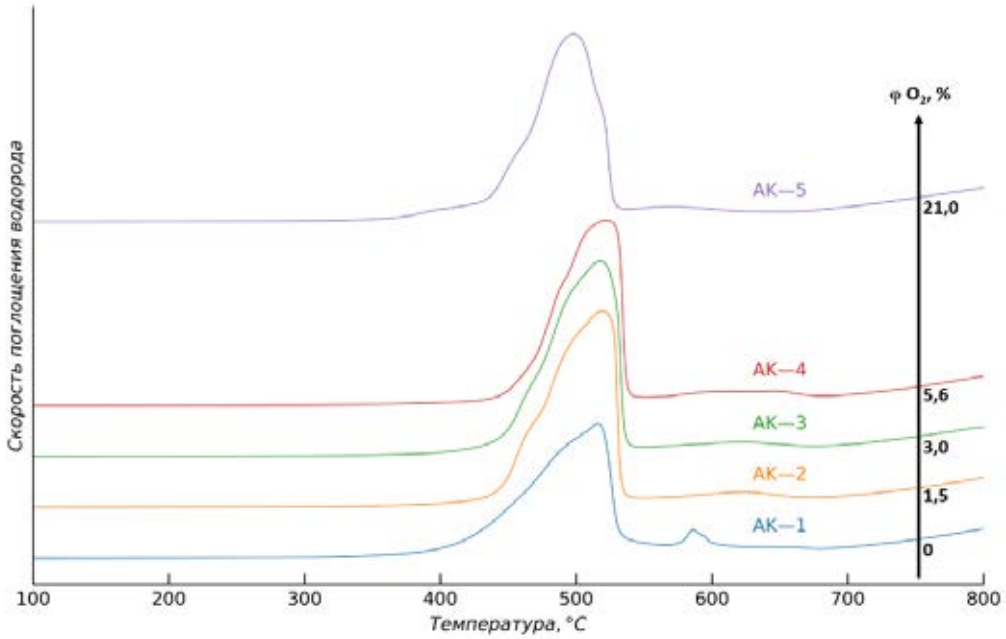


Рис. 3. Кривые ТПВ катализаторов АК

Рентгенофазовый анализ показал, что увеличение количества кислорода в смеси не приводит к принципиальным изменениям фазового состава, тогда как катализатор АК-1, термообработанный в атмосфере азота, практически не содержит MoO_3.

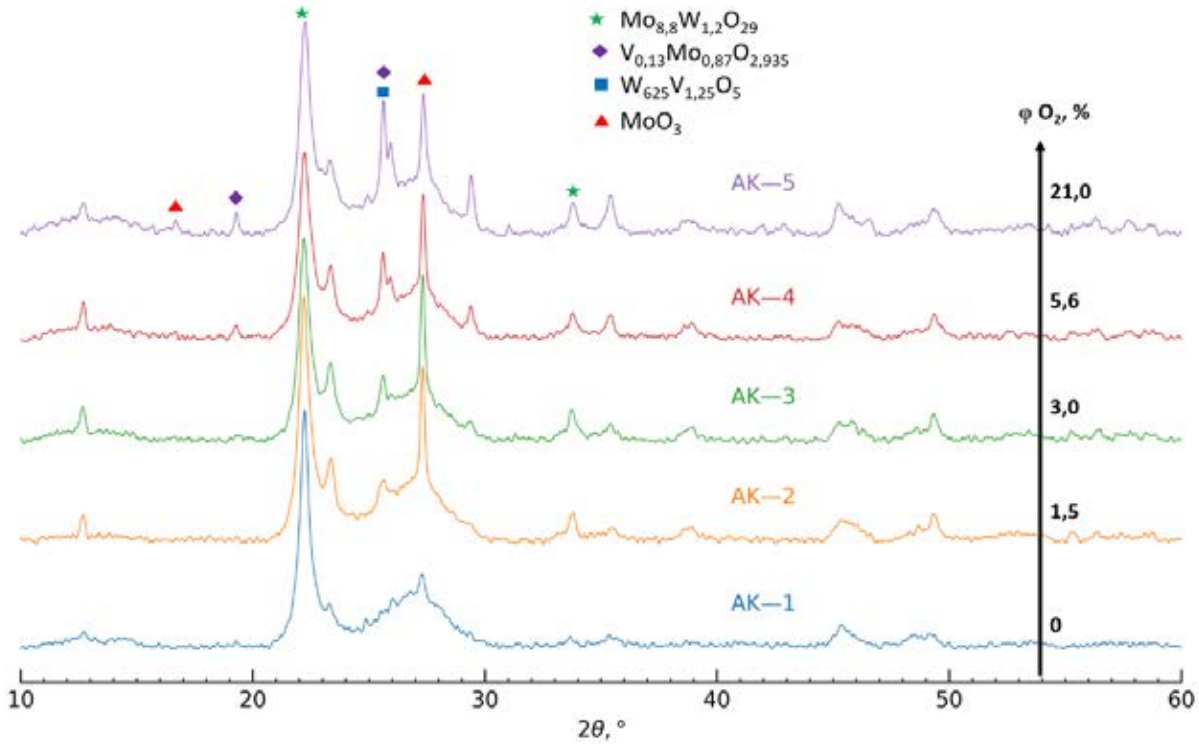


Рис. 4. Дифрактограммы катализаторов АК

Выводы

По результатам каталитических экспериментов было выявлено, что наилучшие характеристики в катализе показывают образцы, активированные в среде O_2/N_2 при их заданном соотношении. Удалось достичь селективности по акриловой кислоте 92% при 99% конверсии акролеина. Таким образом, была разработана простая и эффективная методика активации катализаторов для парциального окисления акролеина в акриловую кислоту.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ им. М.В.Ломоносова, регистрационный номер № АААА-А21-121011990019-4.
Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счёт средств национального проекта "Наука и университеты".

Список литературы

1. Кейко Н. А., Воронков М. Г. Методы синтеза акролеина и его а-замещенных // Russ. Chem. Rev. 1993. Т. 62(8). С. 751-767.
2. Drochner A. et al. Acrolein Oxidation to Acrylic Acid on Mo/V/W-Mixed Oxide Catalysts // Chem. Eng. Technol. 2014. Vol. 37(3). P. 398-408.
3. Andrushkevich T. V., Popova G. Y. Mechanism of heterogeneous oxidation of acrolein to acrylic acid // Russ. Chem. Rev. 1991. Т. 60(9). С. 1023.
4. Hibst H., Tenten A., Marosi L. Oxidation using multimetal molybdenum and vanadium oxides. US Patent 6084126. 2000.
5. Tenten A., Hammon U., Weidlich P. Preparation of catalytically active poly-metal oxide materials which contain the elements V and Mo in oxide form as basic components. US Patent 5637546. 1997.

The influence of the calcination atmosphere on the properties of Mo-V(-containing) catalysts for partial oxidation of acrolein

Blazhko A.A.,* Chesnokov E.A., Nikiforov A.I.
**Student*
M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: blazhkoaa@my.msu.ru

A series of Mo-V-containing catalysts was synthesized by co-precipitation followed by thermoactivation in an O_2/N_2 stream with an oxygen content ranging from 0 to 21%. The obtained materials were characterized using a range of physical and chemical analysis methods (X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and thermogravimetric analysis), and a model reaction of acrolein oxidation to acrylic acid was conducted under high conversion conditions. The influence of oxygen during the thermoactivation stage on the catalytic properties of the systems was investigated. As oxygen increases, activity decreases, but the formation of oxidation by-products in isoconversion conditions decreases.

Keywords: acrolein, acrylic acid, partial oxidation, Mo-V-based catalysts, thermoactivation

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-39-41
УДК 544.478.41

Гидрирование фруктозы на металлосодержащих катализаторах, синтезированных с использованием сверхсшитого полистирола

Богданова А.М.,* Сульман М.Г., Григорьев М.Е.

**Магистр, 1 год*
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
E-mail: bogdanova.set@mail.ru

Гидрирование фруктозы проводилось с применением маталлосодержащих каталитических систем, синтезированных с использованием сверхсшитого полистирола (СПС) марки MN 100. Установлено, что рутенийсодержащие катализаторы (Ru/СПС, Ru-Cu/СПС) способны обеспечивать высокую конверсию фруктозы при мягких условиях проведения процесса гидрирования фруктозы.

Ключевые слова: гидрирование D-фруктозы, катализатор Ru/СПС, катализатор Ru-Cu/СПС, сверхсшитый полистирол, маннит

В связи с истощением мировых запасов ископаемого топлива и влиянием выбросов газов на климат планеты, все большее предпочтение отдается возобновляемым источникам сырья. Биомасса обладает значительным потенциалом среди доступных ресурсов для производства различных веществ и жидкого топлива [1]. Углеводы являются основными компонентами биомассы растительного происхождения; наиболее распространенные пентозы и гексозы (фруктоза, ксилоза и глюкоза). В настоящее время большое внимание уделяется их химической переработке в ценные химические вещества [2]. Широкое использование соединений, полученных из углеводов, таких как многоатомные спирты, в фармацевтике, пищевой промышленности, косметике и медицине обеспечивают рост производства полиолов.

Гидрирование D-фруктозы до D-маннита имеет большое промышленное значение, потому что один из продуктов – D-маннит – широко используется в косметике, фармацевтике, в пищевой индустрии в качестве низкокалорийного подсластителя в продуктах питания [3]. Он находит применение в производстве поверхностно-активных веществ и лакокрасочной продукции [4].

В настоящее время большую часть маннита получаю путем каталитического гидрирования фруктозы в водной фазе [5]. Для этого используются наиболее распространенные катализаторы на основе никеля, например никель Ренея. Однако данные катализаторы дают выход маннита около 50 % со значительным количеством изомера маннита – сорбита. Катализаторы из благородных металлов, такие как рутений и платина, более активны, чем никелевые катализаторы, но эти катализаторы дорогие, а селективность по манниту ограничена примерно 50 % [6]. Для повышения селективности по маннитолу обычно применяют катализаторы на основе меди, но их каталитическая активность ниже, чем катализаторов на основе благородных металлов и никеля [7]. В гидрировании углеводов кроме каталитически активного металла(ов) большое значение имеет подложка. Носитель активного металла имеет решающее значение в обеспечении высокой дисперсии металлосодержащей фазы, а также влияет на

кислотно-основные свойства каталитической системы, что необходимо учитывать для ограничения реакций изомеризации, дегидратации и расщепления [8].
В данной работе были синтезированы металлосодержащие катализаторы и проведено их кинетическое тестирование в реакции гидрирования фруктозы.

Экспериментальная часть

Катализаторы, содержащие Ru, Cu, были приготовлены с использованием носителя – сверхсшитого полистирола марки MN 100 (СПС MN100). Навеску соли рутения, растворяли в смеси растворителей (вода, метанол, тетрагидрофуран), а затем пропитывали ею полимер. Полученный образец катализатора сушили при температуре около 100 ^{0}C. После чего катализатор обрабатывали небольшим количеством водного раствора NaOH. Затем к суспензии добавляли раствора перекиси водорода при непрерывном перемешивании. Полученный катализатор отделяли от жидкой фракции фильтрованием, отмывали водой до нейтрального pH и сушили. Катализаторы, содержащие медь, получали аналогичным образом. В качестве прекурсора использовали ацетат меди, а в качестве носителя использовали как исходный полимер СПС MN 100, так и рутениевый катализатор. Дальнейшую обработку полученного образца проводили водным раствором карбоната натрия (не обрабатывали раствором NaOH и H_2O_2). Все каталитические системы были восстановлены в токе водорода при 300 ^{0}C в течении 2 часов. Синтезированные катализаторы (Ru/СПС MN100, Cu/СПС MN100 и Ru-Cu/СПС MN100) были использованы в гидрировании фруктозы в водной среде. Все катализаторы были протестированы в реакции гидрирования фруктозы при следующих условиях: масса катализатора ($m_{кат}$) 0.05 г., начальная концентрация водного раствора фруктозы (C_0) 0.069 моль/л, температура (t) 100 ^{0}C, давление водорода ($P(H_2)$) 4 МПа.
Гидрирование фруктозы осуществлялось в реакторе периодического типа, снабженным загрузочной камерой. Перед проведением процесса гидрирования водную суспензию катализатора насыщали водородом при рабочей температуре и давлении водорода в течение 30 минут. После насыщения катализатора водородом раствор субстрата из загрузочной камеры вводился в реактор. Отобранные пробы катализата анализировались с помощью жидкостного хроматографа "Хроматэк-Кристалл ВЭЖХ 2014" (ЗАО СКБ "Хроматэк", Россия) с рефрактометрическим детектором. Была использована хроматографическая колонка Reprogel – Ca.

Результаты и их обсуждение

Данные по конверсии (К), селективности по манниту ($S_{маннит}$) и сорбиту ($S_{сорбит}$) для катализаторов приведены в таблице. Как видно из приведенных данных, рутений является каталитически более активным металлом, в сравнении с медью, но в отношении к селективности по манниту – наоборот. При этом катализатор Ru/MN 100 обеспечивает более высокую конверсию фруктозы и селективность по манниту при меньшем давление водорода по сравнению с Ru/C. Добавление меди в рутениевый катализатор приводит к небольшому уменьшению конверсии фруктозы, но в тоже время немного повышает селективность по манниту.

Таблица. Данные кинетического тестирования катализаторов

Катализатор	$m_{кат}$, г	C_0, М	t, ^{0}C	$P(H_2)$, МПа	Время, ч	К, %	$S_{маннит}$, %	S_{sorbit}, %
Cu/SiO_2 [9]	0.5	0.055	100	4	1	50	78	18
Ru/C [10]	0.05	0.069	100	10	20	100	40	-
Ru/MN 100	0.05	0.069	100	4	1	100	46	54
Ru-Cu/MN 100	0.05	0.069	100	4	1	99	48	52
Cu/MN 100	0.05	0.069	100	4	1	20	52	48

Выводы

По проведенной работе можно сделать вывод, что использование в качестве носителя сверхсшитого полистирола марки MN 100 для каталитически активных металлов обеспечивает высокие показатели конверсии фруктозы в мягких условиях проведения процесса гидрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-23-01250)

Список литературы

1. Frank M.A., Geilen F.M., Engendahl B., Harwardt A., Marquardt W., Klankermayer J., Leitner W. Selective and Flexible Transformation of Biomass-Derived Platform Chemicals by a Multifunctional Catalytic System // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. Vol. 49. P. 5510–5514.
2. Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. Catalytic conversion of biomass to biofuels // Green Chem. 2010. Vol. 12. P. 1493–1513.
3. Makkee M., Kieboom A., Bekkum H. van. Production methods of d-mannitol // Starch/Staerke. 1985. Vol. 37. P. 136–141.
4. Dai Y., Meng Q., Mu W., Zhang T. Recent advances in the applications and biotechnological production of mannitol // J. Funct. Foods 2017. Vol. 36. P. 404–409.
5. Saha B. C., Racine F. M. Appl. Biotechnological production of mannitol and its applications // Microbiol. Biotechnol. 2011. Vol. 89. P. 879–891.
6. Crezee E., Hoffer B. W., Berger R. J., Makkee M., Kapteijn F., Moulijn J. A. Three-phase hydrogenation of d-glucose over a carbon supported ruthenium catalyst—mass transfer and kinetics // Appl. Catal. A. 2003. Vol. 251. P. 1–17
7. Zelin J., Meyer C.I., Regenhardt S.A., Sebastian V., Garetto T.F., Marchi A.J. Selective liquid-phase hydrogenation of fructose to D-mannitol over copper-supported metallic nanoparticles // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 319. P. 48–56.
8. Zaccheria F., Vilcocq L., Pappalardo V., Scotti N., Ravasio N. The peculiar role of copper in the saccharides hydrogenation in aqueous phase // Catalysis Today. 2025. Vol. 446. P. 115135.
9. Zelin J., Regenhardt S.A., Meyer C.L., Duarte H.A., Sebastian V. and Marchi A.J., Selective aqueous-phase hydrogenation of D-fructose into D-mannitol using a highly efficient and reusable Cu-Ni/SiO_2 catalyst // J. Chem. Eng. 2019. Vol. 206. P.315–326.
10. Heinen A.W., Peters J.A., Bekkum H. van. Hydrogenation of fructose on Ru/C catalysts // Carbohydr Res 2000. Vol. 328. P.449–457.

Hydrogenation of fructose on metal-containing catalysts synthesized using super cross-linked polystyrene

Bogdanova A.M.,* Sulman M.G., Grigoriev M.E.

**Masters's student, 1st year*

Tver State Technical University, Tver, Russia

E-mail: bogdanova.set@mail.ru

Fructose hydrogenation was carried out using metal-containing catalytic systems synthesized using MN 100 hyper-cross-linked polystyrene (HPS). It has been established that ruthenium-containing catalysts (Ru/HPS, Ru-Cu/HPS) are capable of providing high fructose conversion under mild conditions of the fructose hydrogenation process.

Keywords: hydrogenation, catalyst Ru/HPS, catalyst Ru-Cu/HPS, hyper-cross-linked polystyrene, fructose, mannitol

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-42-45
УДК 544.014.4

Термодинамика адсорбции хлорпроизводных ароматических кислот на микропористых углях: тестирование моделей и оценка энергии взаимодействия

Булкин С.А.,[1*,2] Шарифуллина Л.Р.[2]

[*]Аспирант
[1]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Академия гражданской защиты МЧС России, Химки, Россия
E-mail: tarantul0112@mail.ru

В работе проведено сравнительное исследование термодинамики адсорбции хлорпроизводных ароматических кислот (3,5,6-трихлор-4-аминопикриновой и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислот) на микропористом углеродном сорбенте Сибунит. Установлено, что равновесие для пиклорама адекватно описывается моделью Дубинина-Радушкевича, что указывает на механизм объемного заполнения микропор. Рассчитанная характеристическая энергия адсорбции соответствует физической, усиленной специфическими взаимодействиями.

Ключевые слова: адсорбция, хлорорганические соединения, углеродные сорбенты, физическая химия поверхностных явлений, изотерма адсорбции

Разработка эффективных методов очистки водных сред от стойких органических загрязнителей, таких как хлорпроизводные ароматических кислот, требует глубокого понимания механизмов их взаимодействия с сорбентами. Микропористые углеродные материалы, в частности, Сибунит, являются перспективными сорбентами благодаря развитой удельной поверхности и пористой структуре [1]. Целью данной работы было проведение сравнительного термодинамического анализа процесса адсорбции модельных соединений – 3,5,6-трихлор-4-аминопикриновой кислоты (пиклорам) и 2,4-дихлорфеноксиуксусной (2,4-Д) кислоты – на углеродном сорбенте Сибунит. Основное внимание уделено тестированию классических адсорбционных моделей для описания равновесия и оценке энергий адсорбционного взаимодействия.

Экспериментальная часть

В работе использовали гранулированный углеродный материал Сибунит. В качестве сорбатов применяли 3,5,6-трихлор-4-аминопикриновую (пиклорам) и 2,4-дихлорфеноксиуксусную (2,4-Д) кислоты. Изотермы адсорбции из вводных растворов получали при температуре 25 ºС методом ограничивающей сорбции. Концентрацию растворов до и после адсорбции определяли спектрофотометрически. Обработку экспериментальных изотерм проводили с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Для выбора рациональных параметров сорбционных материалов анализировали структурные характеристики сорбента [1].

Результаты и их обсуждение

Экспериментально полученные изотермы адсорбции 3,5,6-трихлор-4-аминопикриновой кислоты (пиклорам) на микропористом углеродном сорбенте Сибунит имеют ярко

выраженную выпуклую форму (тип I по классификации IUPAC) относительно оси равновесных концентраций, что является характерным признаком сорбции в микропорах при относительно низких давлениях (в данном случае – концентрациях) адсорбата [2]. Начальный крутой подъем изотермы указывает на высокое сродство сорбата к поверхности сорбента и интенсивное заполнение наиболее доступных и энергетически выгодных адсорбционных центров. По мере увеличения концентрации наблюдается плато, соответствующее достижению предельной адсорбционной емкости в исследуемых условиях.

Для количественного описания экспериментальных данных и определения термодинамических параметров процесса была проведена аппроксимация изотерм тремя классическими моделями: Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Модель Ленгмюра, основанная на предположении о мономолекулярном покрытии гомогенной поверхности и отсутствии взаимодействия между адсорбированными молекулами, показала удовлетворительное соответствие лишь в области средних концентраций. Значительные отклонения в области низких и, особенно, высоких концентраций свидетельствуют о неприменимости основных постулатов этой модели к исследуемой системе. Это ожидаемо, так как поверхность микропористого углерода является энергетически неоднородной, а механизм сорбции в микропорах отличается от образования мономолекулярного слоя на плоской поверхности.

Эмпирическая модель Фрейндлиха, учитывающая гетерогенность поверхности через параметр n, продемонстрировала лучшее соответствие экспериментальным точкам во всем диапазоне концентраций. Однако данная модель не имеет четкого физического обоснования и не позволяет оценить предельную адсорбционную емкость или энергию взаимодействия, что ограничивает ее прогностическую ценность для фундаментального анализа.

Наиболее адекватное описание изотерм адсорбции пиклорама на Сибуните во всем исследуемом диапазоне концентраций обеспечила модель Дубинина-Радушкевича. Эта модель, основанная на теории объемного заполнения микропор, предполагает, что адсорбция в микропорах (шириной, сопоставимой с размером молекулы сорбата) происходит не послойно, а путем заполнения их объема. Линейный вид зависимостей в координатах модели ($\ln(a)$ от $(RT \ln(C_s/C))^2$) однозначно подтверждает, что ведущим механизмом в данной системе является именно объемное заполнение микропор [2]. Из тангенса угла наклона линейных зависимостей была рассчитана важнейшая термодинамическая характеристика – характерная энергия адсорбции (E). Для системы «Сибунит–пиклорам» ее значение составило ~18 кДж/моль.

Величина характерной энергии адсорбции является ключевым диагностическим признаком природы сорбционного взаимодействия. Полученное значение (~18 кДж/моль) находится в интервале, типичном для процессов физической адсорбции, где преобладают универсальные дисперсионные (ван-дер-ваальсовы) силы взаимодействия между молекулой сорбата и графитоподобной стенкой микропоры. Однако структура молекулы пиклорама вносит существенный вклад в специфические взаимодействия. Наличие конденсированного ароматического ядра способствует сильному π-π-стэкингу с базисными плоскостями графеновых слоев углеродного сорбента. Присутствие трех атомов хлора, обладающих значительной электронной плотностью, создает предпосылки для образования специфических галогенных связей или диполь-индуцированных дипольных взаимодействий с электронодефицитными участками углеродной матрицы. Кроме того, электроноакцепторные нитрогруппы ($-NO_2$) и аминогруппа ($-NH_2$) влияют на общее распределение электронной плотности в молекуле, модулируя ее адсорбционное поведение. Таким образом, процесс можно

охарактеризовать как физическую адсорбцию, усиленную специфическими взаимодействиями, обусловленными функциональными группами сорбата.

Важным аспектом обсуждения является сравнительный анализ с другой моделью системой – адсорбцией 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (*2,4-Д*) на том же сорбенте Сибунит. Известно, что данный сорбент эффективно улавливает это соединение, а последующая регенерация насыщенного сорбента успешно осуществляется с помощью микроволнового излучения [3]. Молекула *2,4-Д*, в отличие от пиклорама, имеет менее объемное ароматическое ядро с двумя атомами хлора и боковую алифатическую цепь карбоксиметильной группы. Различия в молекулярной геометрии, полярности и стерической доступности функциональных групп неизбежно приводят к иным значениям адсорбционной емкости и, что наиболее важно, характерной энергии адсорбции (*E*). Можно предположить, что меньший эффективный размер молекулы 2,4-Д обеспечивает лучший доступ в узкие ультрамикропоры, потенциально приводя к более высоким значениям энергии взаимодействия в соответствии с теорией. Этот вопрос требует отдельного количественного изучения. Тем не менее, общим для этих систем является микропористый характер сорбции, подтверждаемый эффективностью одного и того же метода регенерации. Стоит отметить, что адсорбционная кинетика для подобных систем сильно зависит от текстурных характеристик сорбента, что напрямую влияет на скорость достижения равновесного состояния [4].

Проведенный термодинамический анализ имеет прямое практическое значение. Полученные параметры модели Дубинина-Радушкевича и, в первую очередь, энергия *E* являются критически важной входной информацией для построения обобщенных и прогностических моделей сорбционного процесса, необходимых при планировании мероприятий по ликвидации химических загрязнений [5]. Знание энергий взаимодействия и преобладающего механизма (заполнение микропор) позволяет не только интерпретировать экспериментальные данные, но и проводить осознанный выбор и оптимизацию сорбентов на основе их текстурных характеристик, таких как удельная поверхность и распределение пор по размерам [1]. Установленный физический характер адсорбции объясняет и высокую эффективность физических методов регенерации, таких как микроволновое воздействие, которое обеспечивает быстрый объемный нагрев и разрыв слабых ван-дер-ваальсовых связей без разрушения углеродного каркаса сорбента [3]. Таким образом, термодинамическое исследование замыкает цикл «структура сорбента – механизм взаимодействия – технологические параметры процесса», создавая научную основу для проектирования эффективных и регенерационных адсорбционных технологий.

Выводы

1) Установлено, что равновесие адсорбции 3, 5, 6-трихлор-4-аминопикриновой кислоты на микропористом углеродном материала Сибунит наиболее полно описывается моделью Дубинина-Радушкевича, что указывает на механизм объемного заполнения микропор.

2) Рассчитанная характерная энергия адсорбции соответствует физической природы процесса с преобладанием дисперсионных взаимодействий. Молекулярная структура сорбата, включающая хлорзаместители и нитрогруппы, вносит вклад в специфические взаимодействия с поверхностью сорбента.

3) Сравнительный анализ с процессом сорбции на сибуните другого хлорсодержащего соединения (*2,4-Д*) показывает важность учета геометрии и наличия функциональных групп молекулы при прогнозировании адсорбционной емкости, что необходимо учитывать при выборе условий регенерации сорбента.

4) Полученные термодинамические параметры являются критически важной входной информацией для обоснования выбора сорбентов для ликвидации последствий

техногенных аварий с выбросом хлорсодержащих органических соединений, а также при оптимизации технологических схем очистки водных сред от хлорорганических загрязнений.

Список литературы

1. Булкин С.А., Шарифуллина Л.Р., Гузенков С.А. Обоснование выбора рациональных параметров сорбционных материалов, применяемых при ликвидации разливов хлорсодержащих веществ // Научные и образовательные проблемы гражданской защиты. 2023. № 1(56). С. 54-64.
2. Bulkin S.A., Vedenyapina M.D., Sharifullina L.R. Adsorption of 3,5,6-Trichloro-4-Aminopicric Acid on Sibunit in an Aqueous Medium // Solid Fuel Chem. 2025. Vol. 59(2). P. 150-154.
3. Vedenyapina M.D., Kulaishin S.A., Chistyakov A.V. Regeneration of Sibunit Carbon Material Previously Used in the Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Microwave Radiation // Solid Fuel Chem. 2024. Vol. 58(6). P. 472-476.
4. Булкин С.А. Зависимость скорости сорбции от характеристик углеродных сорбентов применяемых при ликвидации разливов хлорсодержащих веществ // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. 2022. Т. 11, № 2(58). С. 98-102.
5. Булкин С.А., Валуев Н.П., Шарифуллина Л.Р. Модель сорбционного процесса при ликвидации чрезвычайных ситуаций техногенного характера, связанных с разливами хлорсодержащих веществ // Научные и образовательные проблемы гражданской защиты. 2022. № 1(52). С. 34-42.

Thermodynamics of adsorption of chlorinated derivatives of aromatic acids on microporous coals: model testing and evaluation of interaction energy

Bulkin S.A.,[1*,2] Sharifullina L.R.[2]

**Graduate student*

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2]Academy of Civil Defence EMERCOM of Russia, Khimki, Russia

E-mail: tarantul0112@mail.ru

A comparative study of the thermodynamics of adsorption of chlorinated derivatives of aromatic acids (3,5,6-trichloro-4-aminopicric and 2,4-dichlorophenoxyacetic acids) on a microporous carbon sorbent Sibunit was carried out. It is established that the equilibrium for the picloram is adequately described by the Dubinin-Radostkevich model, which indicates the mechanism of volumetric filling of micropores. The calculated characteristic adsorption energy corresponds to the physical one, enhanced by specific interactions.

Keywords: adsorption, organochlorine compounds, carbon sorbents, physical chemistry of surface phenomena, adsorption isotherm

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-46-49
УДК 544.47

Адсорбционно-индуцированная сегрегация как способ управления составом поверхности и свойствами биметаллических катализаторов

Бухтияров А.В.,[1*] Панафидин М.А.,[1] Машковский И.С.,[2] Зубавичус Я.В.,[1] Просвирин И.П.,[3] Бухтияров В.И.,[3] Стахеев А.Ю.[2]

**Заместитель директора по научной работе*
[1]ЦКП «СКИФ» Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Наукоград Кольцово, Россия
[2]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[3]Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: avb@catalysis.ru

В докладе рассмотрена природа сегрегационных процессов для двух типов систем: твердых растворов замещения (Pd-Au, Pd-Ag) и интерметаллических соединений (Pd-In), а также продемонстрирована возможность их использования для «тонкой» настройки активных центров на поверхности катализаторов. При помощи методов РФЭС, ИК адсорбированного CO и каталитического тестирования показано, что сегрегационные эффекты являются эффективным инструментом для настройки поверхности, позволяющим оптимизировать активность и селективность катализатора в реакциях селективного гидрирования тройной C≡C связи.

Ключевые слова: адсорбционно-индуцированная сегрегация, палладий, биметаллический катализатор, интерметаллиды, твёрдый раствор замещения, селективное гидрирование

Биметаллические наносистемы привлекают широкое внимание исследователей в области гетерогенного катализа, так как они во многих случаях проявляют более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими аналогами в целом ряде важных промышленных химических процессов [1-3]. Большинство исследователей сходятся во мнении, что именно изучение состава поверхности является ключом к пониманию роли второго металла в таких катализаторах [1-3]. Химический состав и структура активных центров биметаллических систем определяются не только соотношением металлов, задаваемым на стадии синтеза катализатора, но могут существенно изменяться как в ходе протекания реакции, так и при проведении определенных обработок катализаторов в различных газовых средах. Эффект, при котором происходит обогащение поверхности биметаллических частиц в результате воздействия газа-адсорбата, называют адсорбционно-индуцированной сегрегацией (АИС). Несмотря на то, что в литературе имеется значительное количество работ посвященных исследованию таких сегрегационных эффектов, тем не менее, целенаправленному их использованию для «тонкой» настройки состава и морфологии поверхности и, соответственно, формированию различных типов активных центров в биметаллических катализаторах уделяется недостаточно внимания. Однако, данный подход имеет большой потенциал для практического применения.

Очевидна необходимость проведения детального систематического исследования эффектов, связанных с сегрегацией одного из компонентов сплава под воздействием газовых или реакционных сред, современными физико-химическими методами, что в конечном итоге позволит разработать и развить методологию управления структурой активных центров биметаллического катализатора на атомарном уровне.

Целью работы является установление корреляции между каталитическими свойствами и химическим состоянием/структурой активного компонента на поверхности биметаллических катализаторов, а также исследование эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации для разработки рекомендаций к «тонкой» настройке поверхности биметаллических катализаторов с желаемым балансом между активностью и селективностью в реакциях селективного гидрирования C≡C связи.

Экспериментальная часть

Для достижения поставленной цели реализовывались три основных подхода:

1) использование комплекса поверхностно-чувствительных физико-химических методов исследования для изучения модельных систем, в которых биметаллические наночастицы нанесены на поверхность планарного углеродного носителя – высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), с целью получения детальной информации о закономерностях формирования активных центров на поверхности таких катализаторов в зависимости от соотношения металлов и условий их предварительной обработки;

2) проведение сравнительного исследования эффектов АИС в модельных биметаллических системах двух типов: интерметаллических (ИМС) (PdIn) и обладающих структурой твердых растворов замещения (PdAu, PdAg);

3) проверка возможности переноса закономерностей, найденных при исследовании модельных катализаторов, на реальные нанесенные катализаторы, в которых наночастицы активного компонента нанесены на пористый носитель – Al_2O_3, с последующим проведением исследований каталитических свойств реальных образцов, подвергнутых предварительной активационной обработке в различных режимах.

Основные этапы формирования и целенаправленного модифицирования активных центров на поверхности биметаллических катализаторов (как реальных, так и модельных) изучались с использованием комплекса современных физико-химических методов, включая рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), в том числе с использованием синхротронного излучения (РФЭС СИ) и в режиме *in situ*, ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного CO (DRIFTS CO), сканирующую туннельную микроскопию (СТМ), просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР), включая энергодисперсионный анализ (EDX).

Результаты и их обсуждение

1) Приготовление модельных Pd-Au(Ag,In)/ВОПГ катализаторов.

На первом этапе работы была разработана методика приготовления модельных Pd-Au(Ag,In)/ВОПГ катализаторов с контролируемыми характеристиками, такими как: размер и структура частиц, их латеральная плотность на поверхности носителя и соотношение металлов. Для приготовления модельных катализаторов использовался метод последовательного термического вакуумного напыления металлов (палладия и золота/серебра/индия). Было установлено, что нанесение металлов на модифицированную ионами аргона поверхность ВОПГ позволяет получать биметаллические наночастицы со структурой «ядро-оболочка», прогрев которых до определённой температуры (значение которой зависит от комбинации металлов) в условиях сверхвысокого вакуума приводит к формированию частиц биметаллического сплава (твёрдого раствора замещения (Pd-Ag(Au) или ИМС (в случае Pd-In)) [4].

2) Исследование эффектов АИС на биметаллических катализаторах на основе твёрдых растворов замещения методами in situ РФЭС и DRIFTS CO.

Первая часть данного этапа работы посвящена исследованию модельных Pd-Au/ВОПГ и Pd-Ag/ВОПГ катализаторов, методом *in situ* РФЭС в реакции окисления CO [4]. Эксперименты проводились на фотоэлектронном спектрометре станции ISISS центра синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия). В результате, было показано, что структурой активных центров биметаллических катализаторов (PdAu и PdAg) можно управлять путем изменения соотношения металлов на стадии синтеза, температурой постсинтетической прокалки, а также использования сегрегационных эффектов, индуцированных адсорбцией CO.

Вторая часть посвящена использованию эффектов АИС для «тонкой» настройки поверхности реальных $PdAg/Al_2O_3$ катализаторов и изучению влияния этих эффектов на их каталитические свойства в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен, комбинацией методов *in situ* РФЭС и DRIFTS CO [4]. В качестве объекта исследования был выбран Pd_2Ag/Al_2O_3 катализатор, который был охарактеризован методами ПЭМВР и DRIFTS CO. Исследование образца методом *in situ* РФЭС проводилось на специализированном фотоэлектронном спектрометре SPECS NAP XPS (Вена, Австрия) Было показано, что обработка катализатора в CO приводит к значительной сегрегации атомов Pd на поверхность частиц уже при комнатной температуре, при этом катализатор проявляет большую каталитическую активность в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен, по сравнению со свежевосстановленным. Модифицированная поверхность остаётся стабильной в условиях протекания реакции. Полученные результаты ясно демонстрируют, что эффекты АИС действительно могут быть использованы в качестве инструмента для «тонкой» настройки поверхности PdAg катализаторов и, соответственно, управления каталитическими характеристиками.

3)Исследование эффектов АИС на биметаллических катализаторах на основе интерметаллических соединений (PdIn) методами in situ РФЭС и DRIFTS CO.

Первая часть данного этапа работы посвящена исследованию эффектов АИС, происходящей под воздействием O_2, на модельных PdIn/ВОПГ [4]. Эксперименты проводились комбинацией методов СТМ и *in situ* РФЭС СИ, в центре синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия). В результате, на примере PdIn/ВОПГ модельных катализаторов было продемонстрировано, что эффекты АИС, вызванные обработкой таких систем в кислороде, можно использовать для изменения состава поверхности, варьируя как давление кислорода, так и температуру обработки.

Вторая часть посвящена применению эффектов АИС для «тонкой» настройки поверхности реальных $PdIn/Al_2O_3$ катализаторов, и изучению влияния этих эффектов на каталитические свойства в реакции жидкофазного селективного гидрирования дифенилацетилена, с помощью методов *in situ* РФЭС и DRTFS CO [4]. Установлено, что восстановленный при 500°C в H_2 катализатор обеспечивает рекордно высокую селективность по стильбену (около 98%), однако обладает низкой активностью ввиду того, что на поверхности упорядоченной ИМС структуры In_1Pd_1 наночастиц преобладают моноатомные Pd_1 центры. Напротив, полностью окисленное состояние катализатора, на поверхности которого преобладают многоатомные Pd_n центры, образующиеся в результате окисления и сегрегации индия на поверхность, проявляет высокую активность в реакции при относительно низкой селективности. Показано, что использование «мягкой» окислительной обработки, сопровождающейся частичным разложением PdIn ИМС структуры частиц, является эффективным способом для достижения оптимальных активности и селективности PdIn катализатора в реакции селективного гидрирования C≡C связи.

Выводы

Используемый подход, который заключался в совместном использовании модельных и реальных катализаторов, а также поверхностно-чувствительных методов исследования в режиме *in situ* (РФЭС и DRIFTS CO), позволил однозначно продемонстрировать, что структура поверхности биметаллических наночастиц может быть целенаправленно настроена с использованием эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации. Предложена комплексная методология управления структурой активных центров Pd-содержащих биметаллических катализаторов, основанная на совместном использовании адсорбционно-индуцированной поверхностной сегрегации палладия и оптимизации состава биметаллических наночастиц. Определены причины наблюдаемых различий проявления эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации для двух типов биметаллических систем: на основе твёрдых растворов замещения и ИМС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ЦКП «СКИФ» Института катализа СО РАН (FWUR-2024-0042).

Список литературы

1. Wang A., Liu X.Y., Mou C.-Y., Zhang T. Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts // J. Catal. 2013. Vol. 308. P. 258-271.
2. Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G. Metallic nanosystems in catalysis // Russ. Chem. Rev. 2001. Vol. 70. P. 147-159.
3. Gao F., Goodman D.W. Pd-Au bimetallic catalysts: understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. P. 8009-8020.
4. Bukhtiyarov A.V, Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Zubavichus Y. V, Stakheev A.Y., Mashkovsky I.S., Bukhtiyarov V.I. Adsorption-induced segregation as a way to control the catalytic performance of palladium-based bimetallic catalysts // Russ. Chem. Rev. 2025. Vol. 94. Art. RCR5148.

Adsorption-induced segregation as a tool for turning the surface composition and properties of bimetallic catalysts

Bukhtiyarov A.V.,[1*] Panafidin M.A.,[1] Mashkovsky I.S.,[2] Zubavichus Y.V.,[1] Prosvirin I.P.,[3] Bukhtiyarov V.I.,[3] Stakheev A.Yu.[2]

**Deputy Director of science*

[1] Synchrotron Radiation Facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis, Kol'tsovo, Russian Federation

[2]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[3] Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russian Federation

E-mail: avb@catalysis.ru

The lecture discusses the nature of segregation processes for two types of systems: substitutional solid solutions (Pd-Au, Pd-Ag) and intermetallic compounds (Pd-In), and demonstrates the potential for their use for fine tuning of active sites on the catalyst surface. Using XPS, IR spectroscopy of adsorbed CO, and catalytic testing, it is demonstrated that adsorption-induced segregation effects are an effective tool for surface tuning, enabling optimization of catalyst activity and selectivity in selective hydrogenation reactions of the C≡C triple bond.

Keywords: adsorption-induced segregation, palladium, bimetallic catalyst, intermetallides, substitution solid solution, selective hydrogenation

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-50-52
УДК 546.121+548.3+004.8

Дизайн органо-неорганических галогенометаллатов с использованием методов ML и DL

Быков А.В.,* Шевельков А.В.

**Аспирант 4 года обучения*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: bykov.andrey.sw@gmail.com

Гибридные галогенометаллаты постпереходных элементов являются перспективным классом оптоэлектронных материалов, применение которых ограничено невозможностью их направленного синтеза. Из-за их особенностей можно выделить вклад природы катиона и условий синтеза в строение формирующегося комплекса и отдельно рассматривать соотношения «структура–свойство». В работе демонстрируется эффективность применения методов машинного обучения (ML) и глубокого обучения (DL) для решения задач количественных корреляций «структура–свойство» (QSPR-задачи) (например, точность предсказания ширины запрещенной зоны ~0.1 эВ), так и для определения роли катионов (подходы на основе кластеризации позволили обнаружить первоочередную важность электротопологии молекул). Также нами предлагаются и апробируются большие языковые модели (Large Language Models LLM) для автоматизированной разметки химических данных.
Ключевые слова: гибридные галогенидные комплексы, органо-неорганические галогенометаллаты, ширина запрещённой зоны, фотолюминесценция, структуро-направляющий агент, датасет, структурные дескрипторы, количественные корреляции «структура–свойство» (QSPR), машинное обучение, большие языковые модели (LLM)

Органо-неорганические галогенометаллаты постпереходных элементов представляют собой уникальный класс соединений, обладающий огромным структурным разнообразием и широким спектром функциональных свойств, что привлекает к его представителям постоянно возрастающий интерес как к перспективным оптоэлектронным материалам нового поколения. Данные соединения демонстрируют выдающиеся оптические, полупроводниковые и сегнетоэлектрические свойства, отличаются относительной простотой синтеза и потенциальной возможностью очень тонкой настройки физико-химических характеристик. Главные практико-ориентированные направления исследования касаются их люминесцентных и оптоэлектронных применений, развитие последних привело к возникновению отдельной области – перовскитной фотовольтаики [1].

Для повсеместного внедрение галогенометаллатов в качестве функциональных материалов существует ряд ограничений. В частности, свинцовые галогенидные перовскиты, демонстрирующие выдающиеся светопоглощающие свойства, обладают недостаточной стабильностью в условиях эксплуатации и создают экологические риски загрязнения окружающей среды ионами Pb^{2+}. Одним из возможных путей решения данной проблемы является замена галогеноплюмбатов(II) на нетоксичные и более стабильные аналогичные комплексы p-элементов, прежде всего висмута и сурьмы [2]. Но для реализации этого подхода, а также развития остальных потенциальных применений низкоразмерных галогененометаллатов ключевой проблемой остаётся отсутствие подходов, позволяющих предсказывать строение формирующегося кристаллического комплекса в зависимости от природы органического катиона и

условий синтеза. Это делает направленный синтез галогенометаллатов с заданными свойствами на данный момент неосуществимым и значительно затрудняет поиск оптимальных кандидатов для практического использования.

В гибридных галогенидных комплексах органический катион и неорганический анион могут рассматриваться как относительно независимые структурные фрагменты. Неорганический галогенометаллатный анион построен из элементарных строительных блоков – искажённых координационных полиэдров с центральными атомами постепереходного металла и вершинами –галогенид-лигандами. Полиэдры способны сочленяться различными способами, образуя широкое разнообразие анионных подструктур различных геометрии, степени связности и размерности. Особенностью органо-неорганических галогенометаллатов является то, что в большинстве случаев именно строение и состав анионной подструктуры определяют их физико-химические и оптические свойства. Органический катион при этом выполняет структуронаправляющую функцию, определяя возможность формирования конкретного типа анионной подструктуры, а также влияя на степень искажения координационных полиэдров. Такая природа соединений позволяет разделить задачу направленного дизайна на два отдельных направления: выявление закономерностей «природа органического компонента и условия синтеза – строение продукта» и установление количественных корреляций «структура – свойство» (задачи QSPR). Целью настоящей работы является разработка подходов к дизайну органо-неорганических галогенометаллатов.

Методическая часть

Для решения поставленных задач были составлены датасеты, включающие структурные данные гибридных галогенометаллатов, извлечённые из кристаллографических баз данных, а также сведения об их физико-химических свойствах, полученные из оригинальных публикаций. На основе кристаллографических данных рассчитывались наборы структурных и молекулярных дескрипторов. Собранные данные использовались как для решения QSPR-задач, так и для отработки подходов автоматизированного извлечения химической информации с применением больших языковых моделей (LLM – large language models). В рамках QSPR-подхода применялись методы классического машинного обучения: формировались обучающие и тестовые подвыборки, подбор гиперпараметров осуществлялся с использованием байесовской оптимизации, а оценка устойчивости моделей проводилась с применением кросс-валидации. Анализ важности признаков выполнялся с использованием SHAP-значений. Для задач обучения без учителя использовались методы кластеризации, включающие рекурсивное элиминирование признаков в сочетании с алгоритмом k-means и финальную оценку с помощью иерархической кластеризации.

В рамках создания базы данных всех экспериментально установленных кристаллических структур гибридных галогенометаллатов постпереходных элементов было отобрано порядка 8600 релевантных объектов. Учитывая невозможность ручной разметки столь масштабного массива данных, нами апробируется разработка автоматизированного подхода к извлечению химической информации из массива статей. Предлагаемый подход осуществляется в два этапа: парсинг оригинальных публикация с распознаванием текста, таблиц и графических материалов нейросетевыми моделями «image-to-text» и последующая обработка текстовых данных с использованием LLM для выделения химических сущностей и сопоставления им соответствующих физико-химических параметров.

Результаты и их обсуждение

В рамках задачи по предсказанию ширины запрещённой зоны был создан датасет из 239 экспериментально установленных кристаллических структур галогенометаллатов(III) с

анионной подструктурой типа α-$\{MX_4\}^-$ (M = Bi, Sb; X = I, Br, Cl). Лучшие построенные QSPR-модели продемонстрировали точность предсказания ширины запрещённой зоны на уровне ~0.1 эВ. Были выявлены наиболее значимые структурные дескрипторы и установлена их иерархия. Показано, что параметры искажения галогенометаллатного(III) аниона оказывают более существенное влияние на величину запрещённой зоны по сравнению с невалентными взаимодействиями между соседними анионами, на которые делался акцент в ранее предложенных качественных корреляциях [3]. Отдельно решалась задача выявления роли органических катионов в формировании анионной подструктуры α-$\{MX_4\}^-$. На основе подходов кластеризации в пространстве молекулярных дескрипторов установлено, что ключевым фактором, определяющим возможность образования данного типа аниона, является топологическое распределение электронной плотности в молекуле катиона.

Выводы

Таким образом, методы машинного и глубокого обучения представляют эффективный инструмент для анализа и дизайна гибридных галогенометаллатов, демонстрируют свою состоятельность как в более классических задачах QSPR, так и в выявлении структуронаправляющей роли катионов. Дальнейшее развитие предложенных подходов обеспечит переход от фрагментарного накопления сведений к их систематическому и предсказательному описанию.

Работа выполнена при поддержке Некоммерческого Фонда развития науки и образования «Интеллект».

Список литературы

1. Zhou C., Lin H., Lee S., Chaaban M., Ma B. Organic–inorganic metal halide hybrids beyond perovskites // Mater. Res. Lett. 2018. Vol. 6(10). P.552-569.
2. Attique S., Ali N., Ali S., Khatoon R., Li N., Khesro A., Rauf S., Yang S., Wu H. A Potential Checkmate to Lead: Bismuth in Organometal Halide Perovskites, Structure, Properties, and Applications // Adv. Sci. 2020. Vol. 7(13). Art. 1903143.
3. Dennington A.J., Weller M.T. Synthesis, structure and optoelectronic properties of hybrid iodobismuthate & iodoantimonate semiconducting materials // Dalton Trans. 2018. Vol. 47(10). P. 3469-3484.

Design of organic-inorganic metal halides using ML and DL methods

Bykov A.,* Shevelkov A.

**Graduate student*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: bykov.andrey.sw@gmail.com

Hybrid metal halides of post-transition elements are a promising class of optoelectronic materials; however, their practical application is limited by the lack of approaches to directed synthesis. Owing to their structural features, the contributions of the organic cation and synthesis conditions to the resulting crystal structure can be disentangled, enabling an independent analysis of structure–property relationships. In this work, we demonstrate the effectiveness of ML and DL methods for solving QSPR problems, including band gap prediction with an accuracy of approximately 0.1 eV, as well as for elucidating the role of organic cations (clustering-based approaches reveal the primary importance of molecular electrotopology). In addition, we propose and evaluate LLM-based approaches for the automated parsing of chemical data.

Keywords: *hybrid halometallates, organic-inorganic metal halides, band gap, photoluminescence, structure-directing agent, dataset, structural descriptors, quantitative structure-property relationships (QSPR), machine learning, LLM*

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-53-56
УДК 661.183.124 + 665.64 .

Pt/«нано»ZSM-5/SiC новый эффективный катализатор гидроконверсии рапсового масла в «зелёные» компоненты топлив

Вагапова М.Н.*[1,2], Локтев А.С.[1,2], Чередниченко К.А.[2], Садовников А.А.[1], Дедов А.Г.[1,2]

**Младший научный сотрудник*
[1]Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, Российская академия наук, Москва, Россия
[2]Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
E-mail: genchem@gubkin.ru

Впервые исследована гидроконверсия рапсового масла на синтезированном гидротермально-микроволновым методом модифицированном платиной материале наноразмерный цеолит ZSM-5/SiC. Катализатор показал высокий выход углеводородов C_{5+} – 69 масс. %, с содержанием алифатических углеводородов 59 масс. %, преимущественно керосиновой фракции (C_8–C_{15}).

Ключевые слова: рапсовое масло, наноразмерный цеолит, ZSM-5, платина, карбид кремния, моторное топливо, авиационный керосин, SAF

В связи с увеличением содержания углекислого газа в атмосфере (423.9 ppm данные за 2025 г.) в мире и в РФ приняты различные законы [1] и проекты, направленные на достижение низкоуглеродной стратегии [2]. Основным источником антропогенных выбросов CO_2 является сжигание ископаемого топлива. Стоит отметить, что авиация производит 2 % всех антропогенных выбросов CO_2, а суммарно весь транспорт – около 12 %. В связи с этим интерес представляет получение «зелёных» компонентов топлив из возобновляемого сырья (биомассы). При сгорании такого топлива выделяется столько же диоксида углерода, сколько было потреблено из атмосферы растениями за их жизненный цикл, то есть содержание углекислого газа в атмосфере не увеличивается. Особый интерес представляют процессы превращения возобновляемого сырья в топливо для реактивных двигателей. По ASTM D7566 сертифицировано восемь технологий преобразования возобновляемого сырья в экологичное авиационное топливо (SAF) и еще три технологии совместной переработки возобновляемого сырья с нефтяными фракциями [3]. Это связано с учреждением Международной организацией гражданской авиации (ICAO), членом которой является Россия, схемы компенсации и сокращения выбросов углерода (система CORSIA). В 2024-2026 гг. участие является добровольным, а с 2027 по 2035 гг. вводится обязательное участие. Согласно резолюции ICAO A41-22, авиакомпании будут платить за выбросы CO_2, превышающие базовый уровень [4]. Плата может снизиться, если компания применяет на международных рейсах низкоуглеродное топливо.

К перспективным видам сырья для получения «зелёных» (низкоуглеродных) компонентов топлив и продуктов нефтехимии являются растительные масла (триглицериды жирных кислот): рапсовое, подсолнечное, пальмовое и др. Эффективными катализаторами конверсии триглицеридов жирных кислот являются

различные цеолиты и цеолитсодержащие материалы [5], в том числе цеолит ZSM-5. Однако, из-за малых размеров пор в структуре цеолита ZSM-5, существует проблема диффузионного ограничения для доступа крупных молекул сырья к активным центрам в его порах. Также цеолиты характеризуются низкой теплопроводностью, что приводит к возникновению градиента температур в слое катализатора. Подходом к решению этих проблем является создание цеолитсодержащих материалов с дополнительной мезопористой структурой и теплопроводящими добавками, например, содержащих мезопористый карбид кремния.

Экспериментальная часть

В представленной работе гидротермально-микроволновым методом синтезирован материал «нано»ZSM-5/SiC, содержащий наноразмерный ZSM-5 непосредственно в протонной форме и карбид кремния. Нанесение 1 масс. % платины на «нано»ZSM-5/SiC осуществляли пропиткой водным раствором кислоты $H_2(PtCl_6)\cdot 6H_2O$.

Синтезированный 1%Pt/«нано»ZSM-5/SiC охарактеризован рядом физико-химических методов. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (Япония), детектор с графитовым монохроматором и медным антикатодом с Cu – Kα излучением (λ = 1.54187 Å).

Форма и размеры частиц определены методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Carl Zeiss NVision 40, анализатор Oxford Instruments X-Max (80 мм^2), и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM-2100 (UHR), оснащенном камерой Olympus Quemesa 11 Megapixel CCD.

Исследование пористой структуры образцов проведено методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на приборе BELSORP-miniX (MicrotracBEL Corp., Япония).

Количество и сила кислотных центров определены методом термопрограммируемой десорбции (ТПД) аммиака на анализаторе хемосорбции УСГА-101/М3.

Гидроконверсию рапсового масла проводили в реакторе периодического действия (автоклав) при 450 °С и давлении водорода 73 атм.

Результаты и их обсуждение

Присутствие фазы ZSM-5 подтверждено наличием рефлексов при 2θ: 8-9° и 23-25° на дифрактограмме, полученной методом РФА. Рефлексы при 2θ: 35.8°, 60°, 71.7°, – соответствуют фазе карбида кремния, а рефлексы при 2θ: 39.7°, 46.3°, 67.5°, 81.3° и 85.6°, – соответствуют платине. Методом ПЭМ (рисунок 1а) и РЭМ (рисунок 1б) показано образование наноразмерных частиц цеолита ZSM-5. В структуре 1%Pt/«нано»ZSM-5/SiC преобладают частицы цеолита ZSM-5 размером 100–110 нм, являющиеся наноразмерными, и частицы платины размером 9–12 нм.

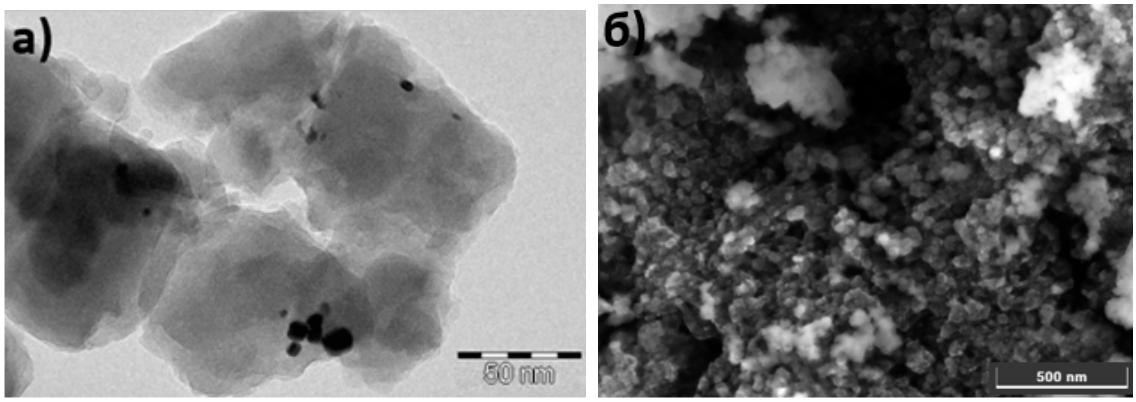


Рис.1. ПЭМ-микрофотография (а) и РЭМ-микрофотография (б) 1%Pt/«нано»ZSM-5/SiC

Удельная поверхность материала по БЭТ составила 298 $м^2$/г, а суммарный объем пор – 0.38 $см^3$/г. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота относятся к IV типу и характеризуются наличием гистерезиса, характерного для мезопористой структуры.

В таблице 1 приведены результаты исследования отработанного катализатора 1%Pt/«нано»ZSM-5/SiC методом ТПД аммиака. Наблюдалась двухступенчатая десорбция аммиака с максимумами ($T_{макс.}$) при 170 ºС и 277 ºС, отнесенными к десорбции аммиака со слабых и сильных кислотных центров (КЦ). В отработанном катализаторе преобладают слабые кислотные центры.

Таблица 1. Результаты ТПД аммиака

$T_{макс.}$, ºС		Количество десорбированного NH_3, мкмоль/г			
T_I	T_{II}	слабые КЦ (I)	сильные КЦ (II)	всего	КЦ(II)/КЦ(I)
170	277	65	27	92	0.4

Суммарный выход углеводородов C_{5+} составил 69 масс. %, в том числе выход алифатических углеводородов 59 масс.%, выход ароматических углеводородов 10 масс.% (в т.ч. выход бензола < 1 масс.%). Выход углеводородных газов C_1-C_4 составил 10 масс. %. Также образовывались оксиды углерода, вода и кокс. На рисунке 2 приведен углеводородный состав полученных углеводородов C_{5+}.

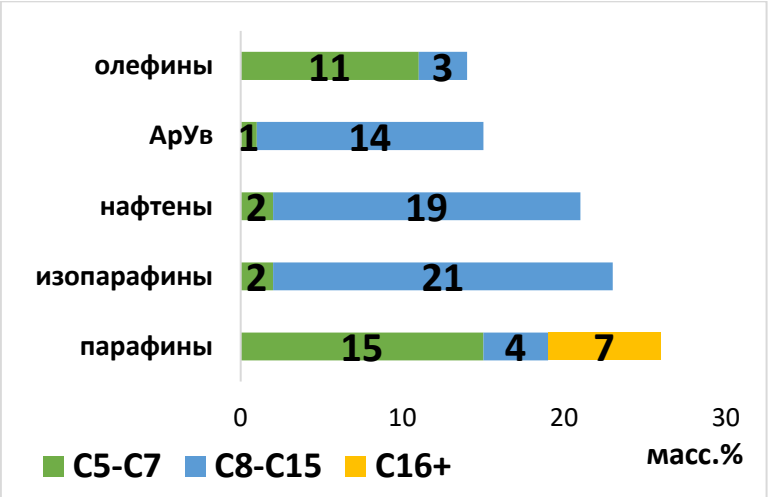


Рис. 2. Углеводородный состав C_{5+} полученных гидроконверсией рапсового масла на 1%Pt/«нано»ZSM-5/SiC при 450 °С и $P(H_2)$ 73 атм.

В составе C_{5+} преобладают углеводороды керосиновой фракции C_8-C_{15}, выход которых составил 44 масс.%. Данная фракция после выделения методом ректификации потенциально может быть использована в качестве компонента смешения для получения «зелёного» авиационного топлива (SAF). Выход углеводородов фракции C_5–C_7 (бензиновая фракция) составил 20 масс. %, выход углеводородов C_{16+} (дизельная фракция) – 5 масс.%. Эти продукты также удовлетворяют современным требованиям, предъявляемых к моторным топливам и могут использоваться как «зеленые» компоненты смешения.

Выводы

Таким образом, синтезированный катализатор 1%Pt/«нано»ZSM-5/SiC, впервые использованный для гидроконверсии рапсового масла, продемонстрировал высокую

эффективность в одностадийном получении из продукта переработки возобновляемого сырья – рапсового масла – компонентов моторных и авиационных топлив. На данный способ получения компонентов моторных и авиационных топлив конверсией рапсового масла был получен патент РФ [6].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН. В работе использовано оборудование центра коллективного пользования «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтепродуктов» ИНХС РАН.

Список литературы

1. Указ Президента РФ от 06.08.2025 N 547 "О сокращении выбросов парниковых газов" // URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_511624/ (08.12.2025).
2. Malehmirchegini L., Chapman A.J. Strategies for achieving carbon neutrality within the chemical industry // Renew. Sustain. Energy Rev. 2025. Vol. 217. 115762.
3. ASTM D7566-22. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. – 2022.
4. Декарбонизация. Нужен сертифицированный SAF. – URL: https://neftegaz.ru/news/dekarbonizatsiya/888034-nuzhen-sertifitsirovannyy-saf-gosduma-oboznachila-riski-v-svyazi-s-vstupleniem-v-deystvie-obyazateln/ (08.12.2025).
5. Baik Y., Lee K., Choi M. Catalytic conversion of triglycerides into diesel, jet fuel, and lube base oil // Chinese J. Catal. 2024. Vol. 58. P. 15-24.
6. Дедов А.Г., Локтев А.С., Вагапова М.Н. Способ получения углеводородов – компонентов моторных и авиационных топлив конверсией рапсового масла. Патент РФ № 2850976, 17.11.2025. Заявл. 17.04.2025. Опубл. 17.11.2025. Бюл. № 32.

Pt/nano ZSM-5/SiC a new efficient catalyst for hydroconversion of rapeseed oil into "green" fuel components

Vagapova M.,*[1,2] Loktev A.,[1,2] Cherednichenko K.,[2] Sadovnikov A.,[1] Dedov A.[1,2]

**Junior researcher*

[1] *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
[2] *I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia*

E-mail: genchem@gubkin.ru

The hydroconversion of rapeseed oil on a platinum-modified nanoscale zeolite ZSM-5/SiC synthesized by the hydrothermal-microwave method has been studied for the first time. The catalyst showed a high yield of C_{5+} hydrocarbons 69 wt. %, with an aliphatic hydrocarbon content of 59 wt. %, mainly kerosene fraction (C_8-C_{15}).

Keywords: rapeseed oil, biomass, nanosized zeolite, ZSM-5, platinum, silicon carbide, motor fuel, aviation kerosene, bio-jet, SAF

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-57-59
УДК 544.47

Гидрирование CO_2 на FeK-катализаторе, нанесенном на углеродный носитель Сибунит

Васькова Д.В.,[1*,2] Коклин А.Е.,[1,2] Богдан Т.В.,[1,2,3] Минаев Н.В.,[1,2] Богдан В.И.[1,2,3]

**Аспирант 2 г/о*
[1]Отделение Институт фотонных технологий, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
[2]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: darinavaskova@mail.ru

Изучены закономерности гидрирования диоксида углерода на катализаторе 5Fe0.5K/C в диапазоне температур 300–400 °C при давлении 2.0 МПа. Увеличение температуры привело к уменьшению вероятности роста цепи (α) и селективности по углеводородам C_{5+}. С изменением температуры с 300 до 400 °C конверсия возросла с 13 до 29 %. Наибольшее значение соотношения олефины/алканы в газообразных углеводородах C_2–C_4 составляло 4.1 при 300 °C и снизилось до 2.2 при 400 °C.

Ключевые слова: диоксид углерода, гидрирование, углеводороды, олефины, восстановление CO_2, железосодержащий катализатор, калий, синтез Фишера–Тропша.

Процесс гидрирования CO_2 с образованием широкого ряда углеводородов рассматривают как двухстадийный [1–3]:

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O,$$

$$n\mathrm{CO} + (2n+1)\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2} + n\mathrm{H_2O}.$$

На первой стадии диоксид углерода восстанавливается до монооксида углерода по обратной реакции водяного газа. На второй стадии происходит каталитическая конверсия синтез-газа в смесь углеводородов, где регистрировали углеводороды C_1-C_{10} (следовые количества углеводородов C_{11}–C_{12}) линейного и изостроения, как насыщенные, так и олефины, а также оксигенаты (этиловый, пропиловый и бутиловый спирты).

Железосодержащие катализаторы для гидрирования диоксида углерода с образованием углеводородов привлекают значительное внимание исследователей благодаря своей доступности и дешевизне [1–3]. Включение промотирующих добавок изменяет структуру поверхности катализаторов, влияет на образование активных центров и изменение состава продуктов реакции. Щелочные металлы выполняют функцию электронных промоторов: они передают электроны атомам железа, расположенным на поверхности катализатора, что приводит к существенному изменению его активности. Калий является наиболее часто используемым щелочным металлом-промотором.

Целью нашей работы было исследование гидрирования диоксида углерода на железосодержащем промотированном калием катализаторе при варьировании условий реакции. Работа является продолжением наших исследований конверсии диоксида углерода [4–5].

Экспериментальная часть

В работе был использован железосодержащий промотированный калием катализатор 5Fe0.5K/C (цифры указывают массовое содержание металла). В качестве носителя использовали синтетический углеродный материал Сибунит. Предварительно носитель многократно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 80 °C в течение 8 ч. Нанесение металлов проводили пропиткой носителя по влагоемкости водным раствором нитратов железа и калия. После пропитки выполняли прокаливание образца в токе гелия при 450 °C в течение 4 ч. Расчетное содержание железа составляло 5 % (масс.), калия – 0.5 %. Перед проведением каталитических экспериментов проводили восстановление катализатора непосредственно в реакторе в токе H_2 при 400 °C в течение 2 ч. Гидрирование CO_2 проводили в U-образном реакторе проточного типа. Схема установки показана в работах [4-5]. Эксперименты проводили при температурах 300, 350, 400 °C, давлении 2.0 МПа, при соотношении CO_2:H_2 = 1:1 и 1:2, общая скорость подачи реагентов составила 4800 и 3600 $см^3 \cdot ч^{-1} \cdot г_{кат}^{-1}$. Масса загруженного катализатора составляла 1 г. Анализ продуктов реакции проводили методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл-5000» (ЗАО СКБ "Хроматэк", Россия) с насадочной колонкой с сорбентом Porapak Q (анализ CO_2, CO и CH_4) и капиллярной колонкой Zebron ZB-1 (анализ углеводородов). Отбор проб проводили непосредственно в ходе экспериментов.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов приведены в таблице. Соотношение CO_2:H_2 значительно влияет на конверсию и селективность гидрирования CO_2. Необходимо отметить, что соотношение CO_2:H_2 = 1:2 получено снижением потока CO_2 с 40 до 20 $см^3$/мин. Различную скорость подачи реакционной смеси необходимо учитывать при анализе результатов. Как следует из данных таблицы, при CO_2:H_2=1:2 конверсия CO_2 составляет 23 % при селективности по C_xH_y 56 % против 14 и 33 % при CO_2:H_2 = 1:1.

Таблица. Результаты гидрирования CO_2
на катализаторе 5Fe0.5K/C при 300–400 °C и 2.0 МПа (время реакции 4 ч)

T, °C	CO_2:H_2	X_{CO2}, %	S_{CO}, %	S_{CxHy}, %	Распределение продуктов, %				C_2–C_4 ол./ал.	α
					CH_4	C_2–C_4	C_{5+}	Окс.		
350	1:1	14	67	33	14	48	32	6	3.4	0.62
300	1:2	13	68	32	18	49	27	6	4.1	0.57
350	1:2	23	44	56	21	52	20	7	2.8	0.51
400	1:2	29	36	64	31	50	16	3	2.2	0.46

С увеличением температуры с 300 до 350 °C конверсия возросла с 13 до 23 %. Дальнейшее увеличение температуры с 350 до 400 °C не сопровождалось таким значительным ростом конверсии, и при 400 °C она составляла 29 %. Необходимо отметить, что только при 400 °C наблюдалось некоторое падение конверсии в ходе реакции: так, в первоначальный момент конверсия CO_2 составляла 34 % и снизилась до 28 % в течение 4 ч. При этом происходит изменение селективности по C_xH_y которая снижается с 74 до 62 %. Этот результат может указывать на дезактивацию активных центров при повышенной температуре или возможную перестройку активных центров поверхности. Температуры также оказывает значительное влияние на селективность образования углеводородов. Наименьшее количество углеводородов образуется при 300 °C. При увеличении температуры от 300 до 400 °C селективность по C_xH_y изменяется от 32 до 64 %. Однако увеличение температуры приводит к уменьшению вероятности

роста цепи (α), т.е. с ростом температуры образуется большее количество легких углеводородов. Молекулярно-массовое распределение образующихся углеводородов подчиняется распределению Шульца-Флори, что согласуется с представлением о протекании гидрирования монооксида углерода на второй стадии процесса получения углеводородов из CO_2.

Выводы

Синтезированный катализатор 5Fe0.5K/C проявил активность в гидрировании CO_2 в температурном интервале 300–400°C и давлении 2 МПа. С увеличением температуры образуется большее количество углеводородов, но в тоже время увеличивается доля газообразных углеводородов. По совокупности характеристик наилучшие результаты получены при 350 °C: X_{CO2} = 23 %, S_{CxHy} = 56 %, соотношение олефин/алкан = 2.8.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-79-20057, https://rscf.ru/project/25-79-20057/.

Список литературы

1. Panzone C., Philippe R., Chappaz A., Fongarland P., Bengaouer A. Power-to-Liquid catalytic CO_2 valorization into fuels and chemicals: focus on the Fischer-Tropsch route // Journal of CO_2 Utilization. 2020. Vol. 38. P. 314–347.
2. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide // Chemical Society Reviews. 2011. Vol. 40. P. 3703–3727.
3. Krausser L., Yang Q., Kondratenko E.V. CO_2 Hydrogenation to Hydrocarbons over Fe-Based Catalysts: Status and Recent Developments // ChemCatChem. 2024. Vol. 16. e202301716.
4. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mishanin I.I., Chernavsky P.A., Pankratov D.A., Kim O.A., Bogdan V.I. CO_2 Hydrogenation on Carbides Formed in situ on Carbon-Supported Iron-Based Catalysts in High-Density Supercritical Medium // ChemPlusChem. 2024. Vol. 89. e202400327.
5. Покусаева Я.А., Коклин А.Е., Елисеев О.Л., Казанцев Р.В., Богдан В.И. Гидрирование оксидов углерода на Fe-содержащих катализаторах на углеродном носителе // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. № 2. С. 237–240.

Hydrogenation of CO_2 on a FeK catalyst supported on a Sibunit carbon carrier

Vaskova D.V.,[1*,2] Koklin A.E.,[1,2] Bogdan T.V.,[1,2,3] Minaev N.V.,[1,2] Bogdan V.I.[1,2,3]

**Graduate student, 2nd year*

[1]Branch Institute of Photon Technologies, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

[2]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[3] M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: darinavaskova@mail.ru

The hydrogenation of carbon dioxide on a 5Fe0.5K/C catalyst was studied in the temperature range of 300–400 °C at a pressure of 2.0 MPa. An increase in temperature led to a decrease in the chain growth probability (α) and selectivity to C_{5+} hydrocarbons. With a change in temperature from 300 to 400 °C, conversion increased from 13 to 29 %. The highest olefin/alkanes ratio of C_2-C_4 hydrocarbons was 4.1 at 300 °C and decreased to 2.2 at 400 °C.

Keywords: carbon dioxide, hydrogenation, hydrocarbons, olefins, CO_2 reduction, iron-containing catalyst, potassium, Fischer–Tropsch synthesis

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-60-64
УДК 544.478

Гидрирование CO_2 в метанол на катализаторах $CuO\text{-}ZnO/SiO_2$, $CuO/CeO_2\text{-}SiO_2$, $CuO\text{-}ZnO/CeO_2\text{-}SiO_2$: влияние состава и метода синтеза

Васюта Е.А.,[1*] Ашурбеков К.Т.,[1] Фёдорова А.А.,[1] Капустин Г.И.,[2] Кустов А.Л.,[1,2] Морозов И.В.[1]

**Студент*
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: kvasyuta@gmail.com

*Исследовано влияние состава катализаторов $CuO\text{-}ZnO/SiO_2$, $CuO/CeO_2\text{-}SiO_2$, $CuO\text{-}ZnO/CeO_2\text{-}SiO_2$ и условий их получения на каталитическую активность в реакции гидрирования CO_2 в метанол. Носители получали путём введения оксида церия (IV) на стадии гелеобразования кремниевой кислоты или на $SiO_2{*}xH_2O$ пропиткой по влагоёмкости. В качестве темплата использован β-циклодекстрин. Катализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, испытаны в реакции гидрирования CO_2 в метанол. Образцы продемонстрировали высокую удельную площадь поверхности (320–470 м²/г). Наибольшая производительность по метанолу — 0.55 г/($г_{кат}$*ч) при ~300 °C — достигнута на катализаторе $CuO\text{-}ZnO/CeO_2\text{-}SiO_2$, полученном нанесением оксида церия (IV) пропиткой по влагоёмкости ($m(CeO_2):m(SiO_2) = 1:9$).*

Ключевые слова: переработка CO_2, синтез метанола, CuO, ZnO, CeO_2, силикагель, β-циклодекстрин

Проблема антропогенного изменения климата, вызванного ростом концентрации CO_2 в атмосфере, требует разработки эффективных технологий его химической утилизации [1-2]. Одним из перспективных направлений является каталитическое гидрирование CO_2 до метанола, позволяющее получать ценные энергоносители и химическое сырьё [2, 3].

В качестве катализаторов данного процесса в промышленности используются системы на основе CuO, промотированного ZnO и нанесённого на Al_2O_3. Медь обеспечивает активные центры для адсорбции и гидрирования CO_2, выгодно отличаясь от других металлов своей доступностью. ZnO повышает дисперсность частиц Cu, стабилизируя их и способствуя повышению селективности к метанолу [4]. Однако классические катализаторы $Cu/ZnO/Al_2O_3$ демонстрируют недостаточную эффективность в процессе переработки CO_2 из-за конкурирующей обратной реакции водяного газа [5].

Перспективным представляется использование CeO_2 в качестве компонента носителя. Благодаря высокой кислородной подвижности, в структуре CeO_2 образуются кислородные вакансии, что облегчает активацию CO_2. А также CeO_2 взаимодействует с CuO, улучшая дисперсность частиц меди и стабилизацию ключевых интермедиатов, таких как формиаты [6, 7].

Для создания мезопористой структуры носителя с развитой удельной поверхностью использован темплатный синтез силикагеля с применением β-циклодекстрина. Для

повышения растворимости β-циклодекстрина в воде в синтезе использована мочевина, образующая с ним растворимые комплексы, или его метилированный аналог [8, 9].
Целью данной работы являлось изучение влияния состава катализаторов, а также метода синтеза носителя (введение CeO_2 из нитрата на стадии гелеобразования или пропиткой по влагоёмкости) на структурные и каталитические свойства получаемых образцов в реакции гидрирования CO_2 в метанол.

Экспериментальная часть

Синтез проводили модифицированным золь-гель методом с использованием β-циклодекстрина (β-ЦД) в качестве темплата [10]. Для повышения растворимости в воде β-ЦД смешивали с мочевиной ($m_{\text{β-ЦД}} : m_{\text{мочевина}} = 1:3$) или заменяли на метилированный аналог (RAMEB).
Массовая доля RAMEB составляла составляла $\omega_{\text{темплат}} = \frac{m_{\text{темплат}}}{m_{\text{темплат}}+m_{SiO2}} \cdot 100\%$ =30%, а смеси β-ЦД и мочевины 60%.
Носители для образцов получали двумя способами. В одном случае введение нитрата церия(III) осуществляли на стадии гелеобразования (темплат — RAMEB). В другом случае нитрат церия(III) наносили пропиткой по влагоёмкости на предварительно полученный силикагель (темплат — смесь β-ЦД и мочевины). Массовое соотношение CeO_2 и SiO_2 составляло 1:9 и 2:8. На готовые носители наносили водный раствор смеси нитратов меди(II) и цинка(II) пропиткой по влагоёмкости (ω_{CuO} = 5 масс.%; $\upsilon_{Cu} : \upsilon_{Zn} = 2:1$).
Также были получены образцы сравнения: CuO-ZnO/SiO_2 (темплат – смесь β-ЦД и мочевины), CuO/CeO_2-SiO_2 (введение церия на стадии гелеобразования, темплат – RAMEB, $m_{CeO2} : m_{SiO2} = 1:9$, ω_{CuO} = 10 масс.%).
Всем образцам присвоены шифры типа CuZn/CeSi_XXY, где Cu – CuO, Zn – ZnO, Ce – CeO_2, Si – SiO_2, XX – массовое соотношение CeO_2:SiO_2 = 1:9 или 2:8, Y – метод синтеза (W – нанесение церия пропиткой по влагоёмкости, G – введение церия на стадии гелеобразования).
Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре с камерой Гинье Huber G670 (CuKa1, Ge [111] монохроматор). Изотермы адсорбции-десорбции азота регистрировали на приборе ASAP 2020. Анализ продуктов каталитической реакции происходил в режиме онлайн-отбора проб на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» (ЗАО СКБ "Хроматэк", Россия).

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1) все полученные образцы содержат кристаллическую фазу CeO_2, степень кристалличности которой закономерно увеличивается с ростом её массового содержания.

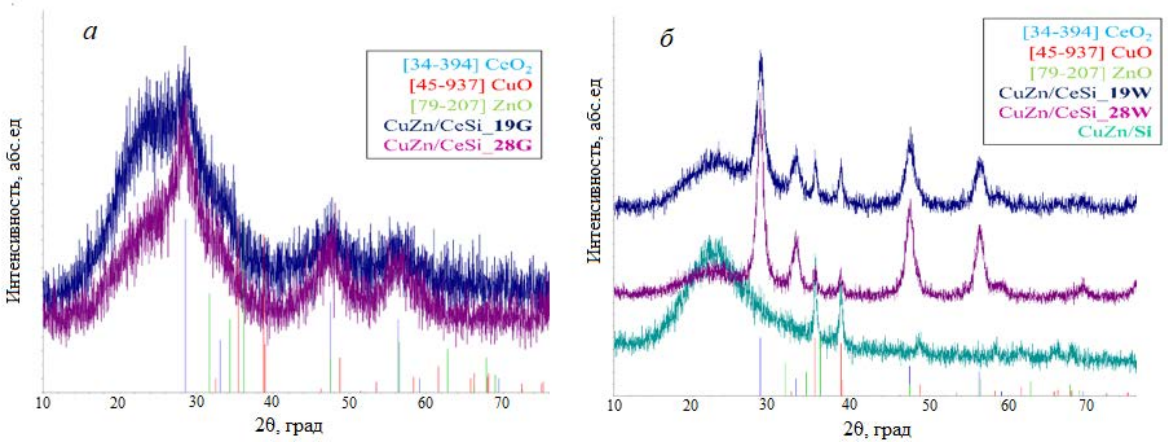


Рис. 1. Рентгенограммы образцов CuO-ZnO/CeO_2-SiO_2, CuO-ZnO/SiO_2: а) введение церия на стадии гелеобразования; б) нанесение церия пропиткой по влагоемкости

Рефлексы CuO имеют слабую интенсивность, рефлексы ZnO практически не видны ввиду малого содержания данных оксидов в образцах. Влияние метода синтеза на структуру катализаторов выражается в том, что нанесение нитрата церия(III) пропиткой по влагоёмкости приводит к формированию более закристаллизованных образцов. На рентгенограммах катализаторов видно присутствие гало в районе 20-30 градусов, соответствующее аморфному SiO_2.

Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота

Исследование поверхности и пористости образцов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота показало закономерное снижение удельной площади поверхности катализаторов с ростом в них массового содержания CeO_2 (табл. 1). Способ синтеза образцов также оказывает существенное влияние на их текстуру. Введение церия на стадии гелеобразования формирует системы с полимодальным распределением пор по размерам и развитой микропористостью (темплат — RAMEB). Нанесение церия пропиткой по влагоёмкости приводит к получению мезопористых образцов с меньшими удельными площадями поверхности (темплат — смесь β-ЦД и мочевины).

Таблица 1. Значения удельной площади поверхности и объёма пор полученных катализаторов

Образец	$S_{уд.}$, $м^2/г$	$V_{пор\ общий}$, $см^3/г$	$V_{мезопор}$, $см^3/г$
CuZn/CeSi_19G	472	0.22	0.06 (28%)
CuZn/CeSi_28G	427	0.24	0.13 (53%)
CuZn/Si	394	0.94	0.94 (100%)
CuZn/CeSi_19W	351	0.82	0.82 (100%)
CuZn/CeSi_28W	317	0.70	0.70 (100%)
Cu/CeSi_19G	437	0.20	0.06 (27%)

Каталитические испытания

Полученные образцы исследованы в модельной реакции гидрирования CO_2 в метанол. Определена селективность по основным продуктам реакции: CH_3OH, CH_4, CO, диметиловому эфиру (рис. 2).

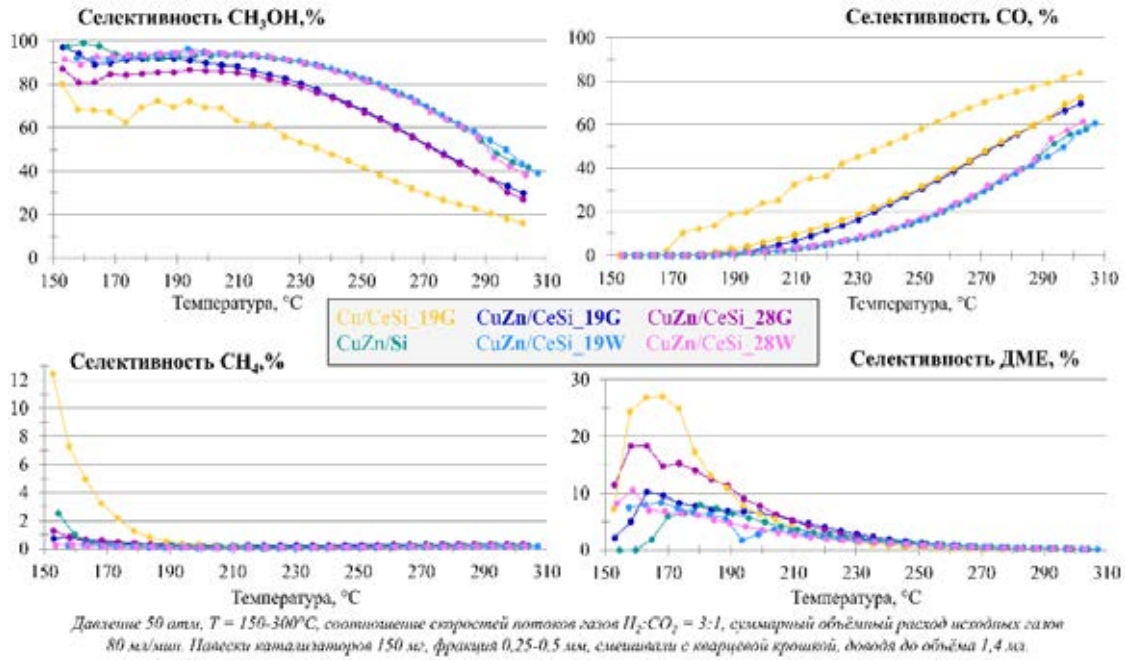


Рис. 2. Зависимость селективностей по продуктам реакции гидрирования CO_2 от температуры и условий каталитического эксперимента

Во всех случаях наилучшую селективность по метанолу на всём интервале температур проявляют образцы, полученные нанесением церия пропиткой по влагоёмкости (CuZn/CeSi_19W и CuZn/CeSi_28W), а также CuZn/Si. Наихудшей селективностью, несмотря на большее содержание CuO, обладает образец без оксида цинка Cu/CeSi_19G, что может говорить об участии ZnO в создании дополнительных активных центров, селективных именно к метанолу, его благоприятном влиянии на дисперсность и активность меди. Увеличение содержания CeO_2 по данным работы [11] может приводить к росту количества кислотных центров как Льюиса, так и Брёнстеда на поверхности катализатора и сказываться на увеличении селективности по диметиловому эфиру для некоторых образцов в интервале температур 150-210 °C.

Наибольшая производительность по метанолу (0.55 г/($г_{кат}$*ч) при ~300 ºC) достигнута на катализаторе CuZn/CeSi_19W. Все системы с оксидом цинка превосходят по производительности систему Cu/CeSi_19G (без цинка). Производительность растёт с увеличением массового содержания CeO_2 в катализаторах.

Выводы

Каталитические свойства систем CuO-ZnO/CeO_2-SiO_2 в реакции гидрирования CO_2 в метанол определяются совместным влиянием метода синтеза носителя и количественного состава катализаторов. Введение церия на стадии гелеобразования (темплат – RAMEB) формирует системы с высокой удельной площадью поверхности (430–470 $м^2$/г), но при этом с большим количеством микропор (72 % для CuZn/CeSi_19G и 47% для CuZn/CeSi_28G). Нанесение церия методом пропитки по влагоемкости (темплат – смесь β-ЦД и мочевины) приводит к созданию эффективных мезопористых структур с большим общим объёмом пор (0.70–0.94 $см^3$/г).

Наличие оксида цинка существенно повышает селективность процесса по метанолу, что подтверждается низкой эффективностью образца Cu/CeSi_19G. Оксид церия (IV), являясь компонентом катализатора, облегчает восстановление частиц меди, способствует формированию активных границ раздела CuO-CeO_2, тем самым повышая эффективность катализаторов. Увеличение массового содержания CeO_2 улучшает производительность по метанолу в интервале температур 210–290 ºC, но приводит к росту селективности по диметиловому эфиру в низкотемпературной области.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова "Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов", регистрационный номер АААА-А21-121011590083-9.

Список литературы

1. Niu J., Liu H., Jin Y., Fan B., Qi W., Ran J. Comprehensive review of Cu-based CO_2 hydrogenation to CH_3OH: Insights from experimental work and theoretical analysis // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. Vol. 47. P. 9183–9200.

2. Hepburn C., Adlen E., Beddington J., Carter W.A., Fuss S., Dowell N.M., Minx J.C., Smith P., Williams C.K. The technological and economic prospects for CO_2 utilization and removal // Nature. 2019. Vol. 575. P. 87-97.

3. Olah G.A. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy // Angew. Chem. 2005. Vol. 44. P. 2636-2639.

4. Kurtz M., Wilmer H., Genger T., Hinrichsen K.-O., Muhler M. Deactivation of Supported Copper Catalysts for Methanol Synthesis // Catal. Lett. 2003. Vol. 86. P. 77-80.

5. Liang B., Ma J., Su X., Yang C., Duan H., Zhou H., Huang Y. Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al_2O_3 Catalyst for CO_2 Hydrogenation to Methanol // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. Vol. 58. P. 9030-9037.

6. Hossain S.T. Synthesis and Kinetic Study of CeO_2 and SiO_2 Supported CuO Catalysts for CO Oxidation. PhD Thesis. Youngstown State University, 2018. 211 p.
7. Graciani J., Mudiyanselage K., Xu F., Baber A.E., Evans J., Senanayake S.D., Rodriguez J.A. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO_2 // Science. 2014. Vol. 345. P. 546-550.
8. G. Crini. Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer // Bioresour. Technol. 2003. Vol. 90. P. 193–198.
9. Zheng J.Y., Pang J.B., Qiu K.Y., Wei Y. Synthesis of Mesoporous Silica Materials via Nonsurfactant Templated Sol-Gel Route by Using Mixture of Organic Compounds as Template // Sol-Gel Sci. Technol. 2002. Vol. 24. P. 81–88.
10. Vertepov A.E., Fedorova A.A., Batkin A.M., Knotko A.V., Maslakov K.I., Doljenko V.D., Vasiliev A.V., Kapustin G.I., Shatalova T.B., Sorokina N.M., Kustov L.M., Morozov I.V., Kustov A.L. CO_2 Hydrogenation to Methanol on CuO-ZnO/SiO_2 and CuO-ZnO/CeO_2-SiO_2 Catalysts Synthesized with β-Cyclodextrin Template // Catalysts. 2023. Vol. 13. P. 1231-1246.
11. Zhou X., Su T., Jiang Y., Qin Z., Ji H., Guo Z. CuO-Fe_2O_3-CeO_2/HZSM-5 bifunctional catalyst hydrogenated CO_2 for enhanced dimethyl ether synthesis // Chem. Eng. Sci. 2016. Vol. 153. P. 10-20.

CO_2 Hydrogenation to methanol on CuO-ZnO/SiO_2, CuO/CeO_2-SiO_2, CuO-ZnO/CeO_2-SiO_2 catalysts: influence of composition and synthesis method

Vasyuta E.A.,[1*] Ashurbekov K.T.,[1] Fedorova A.A.,[1] Kapustin G.I.,[2] Kustov A.L.,[1,2] Morozov I.V.[1]

**Student*

[1]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
[2]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
E-mail: kvasyuta@gmail.com

The influence of synthesis conditions and composition of CuO-ZnO/SiO_2, CuO/CeO_2-SiO_2, CuO-ZnO/CeO_2-SiO_2 catalysts on their catalytic properties was studied. The systems were synthesized by adding cerium at the gelation stage or by incipient wetness impregnation. Methylated β-cyclodextrin was used as a template. The catalysts were characterized by XRD, low-temperature nitrogen adsorption-desorption, H_2-TPR, and tested in the reaction of CO_2 hydrogenation to methanol. The samples demonstrated a high specific surface area (320–470 m^2/g). The highest methanol productivity of 0.55 $g/(g_{cat} \cdot h)$ at ~300 °C was achieved on the CuO-ZnO/CeO_2-SiO_2 catalyst synthesized by adding cerium by incipient wetness impregnation ($m(CeO_2):m(SiO_2) = 1:9$).

Keywords: CO_2 utilization, methanol synthesis, CuO, ZnO, CeO_2, silica gel, β-cyclodextrin

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-65-68

УДК 544.478

Медь-церий-оловянные катализаторы предпочтительного окисления CO в потоке водорода: влияние методики приготовления

Вахрушев А.Д.,* Каплин И.Ю., Локтева Е.С.

**Студент, 5 курс*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: an.vahrusheff@yandex.ru

В данной работе приготовили два катализатора 15.8% масс. Cu/CeSnOx с молярным соотношением Cu:Ce:Sn – 1:3:1, которые отличались методами приготовления: «совместным» (Cu/CeSnOx-с) и «последовательным» (Cu/CeSnOx-п). Cu/CeSnOx-с оказался более эффективным в реакции предпочтительного окисления CO в потоке водорода. Физико-химическими методами выявлены причины наблюдаемых различий.

Ключевые слова: PROX-CO, медь, оксид церия, оксид олова, катализаторы

Источники «зеленой» энергии представляют большой интерес для мировой энергетики. Одним из методов генерации «зеленой» энергии являются протонообменные мембранные топливные элементы (PEMFC). Для работы PEMFC требуется водород, очищенный от примесей CO, который отравляет платиновые аноды PEMFC [1]. Предпочтительное окисление CO в потоке водорода (PROX-CO) является наиболее перспективным методом очистки водорода от этой примеси [2]. Для этой реакции применяют дорогостоящие катализаторы на основе благородных металлов: Ru, Pt, Au [3-5]. Значительно более дешевые смешанные оксидные системы на основе оксида церия и оксида меди также эффективны в этой реакции [6]. В данной работе выявляли влияние способа приготовления катализаторов Cu/CeSnOx на каталитические свойства в реакции предпочтительного окисления CO (PROX-CO).

Экспериментальная часть

Синтез катализаторов проводили соосаждением всех трех солей («совместный» метод, Cu/CeSnOx-с) или пропиткой оксида CeSnOx нитратом меди («последовательный» метод, Cu/CeSnOx-п). В качестве прекурсоров использовали K_2CO_3, $Cu(NO_3)_2*3H_2O$, $(NH_4)_2Ce(NO_2)_6$ и $SnCl_4$ (ос.ч., Merck, Германия).

В «последовательном» варианте сначала готовили оксид церия-олова, для этого к раствору $SnCl_4$ приливали раствор $(NH_4)_2Ce(NO_2)_6$ и K_2CO_3 в качестве осадителя (pH = 9-10), полученный осадок декантировали, медленно высушивали при 70 ºC, прокаливали 4 ч при 500 ºC в токе азота и ещё 4 ч при 500 ºC на воздухе. К полученному CeSnOx приливали раствор $Cu(NO_3)_2*3H_2O$ и K_2CO_3, затем снова декантировали, сушили и прокаливали по той же программе.

В «совместном» варианте одновременно сливали растворы солей меди, олова, церия и калия и проводили процедуры декантации, сушки и прокаливания. Целевое молярное соотношение в образцах составляло Cu:Ce:Sn = 1:3:1, содержание Cu 20 масс.%.

Свойства катализаторов исследовали методами адсорбции N_2 (Autosorb 1, Quantachrome, США), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, спектрометр Axis Ultra

DLD, Kratos Analytical, Великобритания) и термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ-H_2, анализатор хемосорбции УСГА-101, Унисит, Россия).

Испытания катализаторов Cu/CeSnOx-с и Cu/CeSnOx-п в PROX-CO проводили на каталитической установке УЛКат-1 (УНИСИТ, Россия), оснащенной проточным реактором (длина – 32 см, внутренний диаметр – 12 мм, внешний диаметр – 16 мм) в интервале температур от 50 до 400 °С с использованием 0.15 г катализатора. Реакционную смесь, содержащую 4 об.% CO, 3 об.% O_2, 13 об.% N_2 и 80 об.% H_2, подавали в реактор со скоростью 95 мл/мин. Состав продуктов анализировали на газовом хроматографе (ГХ) «Хроматэк-Кристал 5000.2» (ЗАО СКБ "Хроматэк", Россия) с колонкой Carboxen-1010 PLOT (Supelco, США). Газы N_2 (ос.ч.), CO (марка 3.0) и H_2 (марка 3.8) поставляла компания ПГС-сервис (Россия).

Результаты и их обсуждение

Каталитические испытания

Катализаторы испытали в PROX-CO в диапазоне температур от 50 до 400 °С. Результаты испытаний представлены в виде температурных зависимостей стационарного выхода CO_2 от температуры (рис. 1а) и зависимости выхода CO_2 от времени при температурах, когда катализаторы наиболее активны (рис. 1б)

Оба катализатора показали наибольшую активность в окислении CO при температуре 200 °С (выход CO_2 на обоих катализаторах составляет около 86%). Однако образец Cu/CeSnOx-с показал повышенную активность при температурах 100, 150, 250, 350 и 400 °С. При увеличении температуры выше 300 °С величины выхода CO_2 в присутствии Cu/CeSnOx-с практически не меняются, в то время как в присутствии Cu/CeSnOx-п наблюдается линейное снижение активности в интервале 250-400 °С.

При анализе зависимости выхода CO_2 от времени проведения катализа (рис. 1б) видно, что для образца Cu/CeSnOx-п наблюдается тенденция к дезактивации уже при температуре 250 °С, тогда как в случае Cu/CeSnOx-с признаки дезактивации наблюдаются при более высокой температуре, 350 °С, что говорит о большей стабильности образца Cu/CeSnOx-с.

Для выявления причин наблюдаемых различий мы провели исследование катализаторов физико-химическими методами.

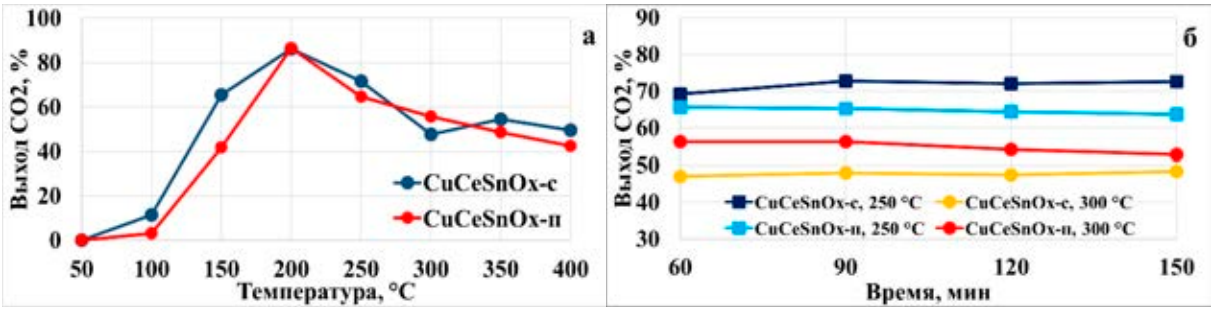


Рис. 1. Результаты каталитических испытаний: а) зависимость выхода CO_2 от температуры испытания; б) зависимость выхода CO_2 от времени проведения испытания

Температурно-программированное восстановление (ТПВ)

Профили ТПВ имеют заметные различия (рис. 2). На профиле Cu/CeSnOx-п имеется четыре пика. Слабо разрешенные пики при 239 и 266 °С соответствуют стадийному восстановлению меди ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+} \rightarrow Cu^{0}$) [7], пики при 345 и 525 °С – стадийному восстановлению олова ($Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+} \rightarrow Sn^{0}$) [8]. На профиле Cu/CeSnOx-с наблюдается наложение пиков восстановления Cu^{+} и Sn^{4+} при 329 °С, что говорит о более сильном взаимодействии между медью и оловом. Также пик восстановления Sn^{2+} при 542 °С

имеет заметно большую площадь по сравнению с образцом Cu/CeSnOx-п, что также свидетельствует о большей степени взаимодействия меди и олова в катализаторе Cu/CeSnOx-с.

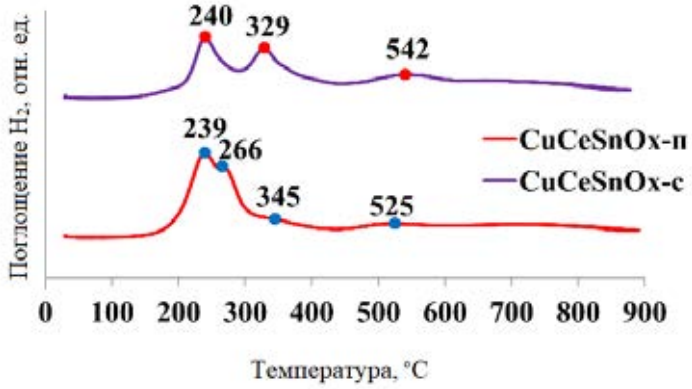


Рис. 2. Профили ТПВ катализаторов

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Методом РФЭС (табл. 1) обнаружили, что атомное поверхностное содержание меди в катализаторе Cu/CeSnOx-с (12.3 ат. %, 5.1 масс. %)) ниже, чем в Cu/CeSnOx-п (14.5 ат. %, 6.0 масс. %),), что соотносится с методикой приготовления, но оно меньше, чем целевое (20 ат. %, 8.5 масс. %).

Из табл. 1 видно, что Cu^{2+} восстанавливается до Cu^{+} на поверхности Cu/CeSnOx-с значительно легче, чем на поверхности образца Cu/CeSnOx-п, что говорит о более высокой активности оксида меди в окислении в составе катализатора Cu/CeSnOx-с.

Таблица 1. Мольные доли церия и меди на поверхности катализаторов в разные моменты съемки спектров РФЭС

Образец	Время съёмки	ν (Ce), %		ν (Cu), %	
		Ce^{+3}	Ce^{+4}	Cu^{+}	Cu^{+2}
Cu/CeSnOx-п	в начале	0	100	4	96
	при длительном накоплении	2	98	9	91
	в конце	3	97	16	84
Cu/CeSnOx-с	в начале	2	98	28	72
	при длительном накоплении	3	97	45	55
	в конце	7	93	61	39

Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота

Текстурные свойства определяли методом низкотемпературной адсорбции N_2. Результаты приведены в табл. 2. Видно, что для образца Cu/CeSnOx-с характерны более высокие значения объема и диаметра пор.

Таблица 2. Текстура катализаторов по данным низкотемпературной адсорбции N_2

Образец	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$d_{пор}$, нм
Cu/CeSnOx-п	57±6	0.093	1.5
Cu/CeSnOx-с	62±6	0.142	2

На основании результатов физико-химических исследований улучшенные каталитические свойства Cu/CeSnOx-с по сравнению с Cu/CeSnOx-п можно объяснить большей окисляющей способностью меди за счет более сильного взаимодействия с носителем, ее лучшей ее доступностью для адсорбции CO в результате большего объема пор и увеличенного их диаметра.

Выводы

Совместное осаждение солей меди, церия и олова позволяет не только упростить синтез (сократить расходы времени, реагентов и электроэнергии) по сравнению с методом, где медь наносили пропиткой на CeSnOx, но и улучшает каталитические характеристики образца – расширяет температурный диапазон эффективного окисления CO.

Исследование выполнено при финансовой поддержке государственной программы АААА-А21-121011990019-4 «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ».
Авторы выражают благодарность Программе развития МГУ.

Список литературы

1. Wang W. W., et al. Highly Dispersed Copper Oxide Clusters as Active Species in Copper-Ceria Catalyst for Preferential Oxidation of Carbon Monoxide // ACS Catal. 2015. Vol. 5, № 4. P. 2088-2099.
2. Davó-Quiñonero A., et al. Insights into the Oxygen Vacancy Filling Mechanism in CuO/CeO2 Catalysts: A Key Step Toward High Selectivity in Preferential CO Oxidation // ACS Catal. 2020. Vol. 10, № 11. P. 6532-6545.
3. Nguyen T. S., Morfin F., Aouine M., Bosselet F., Rousset J. L., Piccolo L. Trends in the CO oxidation and PROX performances of the platinum-group metals supported on ceria // Catal. Today. 2015. Vol. 253. P. 106-114.
4. Hernández J. A., Gómez S. A., Zepeda T. A., Fierro-González J. C., Fuentes G. A. Insight into the Deactivation of Au/CeO_2 Catalysts Studied by In Situ Spectroscopy during the CO-PROX Reaction // ACS Catal. 2015. Vol. 5, № 7. P. 4003-4012.
5. Atalik B., Uner D. Structure sensitivity of selective CO oxidation over Pt/γ-Al_2O_3 // J. Catal. 2006. Vol. 241, № 2. P. 268-275.
6. Du P. P., Wang W. W., Jia C. J., Song Q. S., Huang Y. Y., Si R. Effect of strongly bound copper species in copper–ceria catalyst for preferential oxidation of carbon monoxide // Appl. Catal., A. 2016. Vol. 518. P. 87-101.
7. Kim J. Y., Rodriguez J. A., Hanson J. C., Frenkel A. I., Lee P. L. Reduction of CuO and Cu_2O with H_2: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125, № 35. P. 10684-10692.
8. Kim B. S., Lee J. C., Yoon H. S., Kim S. K. Reduction of SnO_2 with Hydrogen // Mater. Trans. 2011. Vol. 52, № 9. P. 1814-1817.

Copper-cerium-tin catalysts for preferred oxidation of CO in the hydrogen stream: influence of the preparation method

Vakhrushev A.D.,* Kaplin I.Yu., Lokteva E.S.
**Student*
M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: an.vahrusheff@yandex.ru

In this work, 15.8 wt.%Cu/CeSnOx catalysts were prepared with a molar ratio of Cu:Ce:Sn – 1:3:1 by two methods: "co-precipitation" (Cu/CeSnOx-c) and "impregnation" (Cu/CeSnOx-n). Cu/CeSnOx-c proved to be more effective in the preferred oxidation reaction of CO in the hydrogen stream. Physical-chemical methods revealed the causes of the observed differences.

Keywords: PROX-CO, copper, cerium oxide, tin oxide, catalyst
s

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-69-74
УДК 544.165

Исследование конформационных переходов K-Ras(G12D) и K-Ras(G12C) в комплексе с YK-8S – новым ковалентным ингибитором онкогенных форм K-RAS

Вдовина М.В.,* Хренова М.Г.

**Студент, 5 курс*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: ma05ria@mail.ru

Ковалентное ингибирование мутантных форм K-Ras, включая G12C и G12D, является перспективным направлением в разработке противоопухолевых препаратов. В данной работе исследуется механизм образования ковалентных аддуктов K-Ras(G12C) и K-Ras(G12D) с оксиран-содержащим лигандом YK-8S с использованием методов классической и КМ/ММ молекулярной динамики. Проведён анализ длительных молекулярно-динамических траекторий. Показано, что одного кластерного анализа недостаточно для выявления предреакционных состояний. Анализ геометрических параметров ориентации нуклеофила относительно возможных электрофилов показал принципиальную возможность атаки по обоим атомам кислорода в обеих рассматриваемых системах. Дальнейшее исследование требует более высокоуровневых расчетов с применением методов квантовой химии.

Ключевые слова: K-Ras, таргетные ковалентные ингибиторы, оксирановые электрофилы, молекулярная динамика, КМ/ММ

Семейство малых ГТФаз RAS включает три онкогена – K-Ras, H-Ras и N-Ras, среди которых K-Ras является одним из наиболее часто мутирующих в солидных опухолях [1]. Долгое время K-Ras считался труднодоступной терапевтической мишенью из-за отсутствия выраженного связывающего кармана и высокого сродства к GTP/GDP, однако одобрение FDA ковалентных ингибиторов K-Ras(G12C) – соторасиба и адаграсиба – показало принципиальную реализуемость данного подхода [1]. Это указывает на перспективность ковалентного таргетирования мутантных остатков K-Ras, включая G12C и G12D, для повышения эффективности и селективности таргетных ковалентных ингибиторов.
Оксирановые электрофилы широко представлены в природных соединениях и клинических препаратах и играют ключевую роль в их механизме действия [1]. Молекула YK-8S, полученная путём интеграции оксиранового электрофильного фрагмента в каркас лиганда Switch-II K-Ras, обеспечивает одновременную ковалентную модификацию K-Ras(G12D) и K-Ras(G12C) с эффективностью 76 % и 100 % соответственно при сохранении активности белка дикого типа. В обоих случаях образуется строго один ковалентный аддукт, что свидетельствует о высокой специфичности связывания [1].

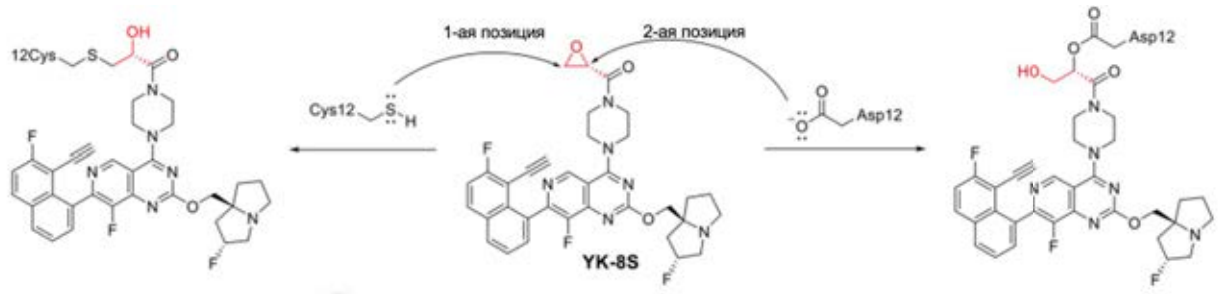


Рис. 1. Одновременное нацеливание на K-Ras(G12D) и K-RAS(G12C) с использованием настраиваемых оксирановых электрофилов [1]

Рентгеноструктурный анализ показал, что K-Ras(G12D) и K-Ras(G12C) ковалентно модифицируют разные атомы углерода оксиранового кольца [1]. Целью настоящей работы является выяснение механизма формирования различных ковалентных аддуктов K-Ras(G12C) и K-Ras(G12D) при взаимодействии с YK-8S с использованием методов классической молекулярной динамики и подхода КМ/ММ.

Расчетная часть

Полноатомные молекулярные модели K-Ras(G12C) и K-Ras(G12D) были построены с использованием кристаллических структур PDB ID 8JGD и 8JHL соответственно в качестве источника координат тяжелых атомов. [1] Параметры для классических расчётов сгенерированы с использованием сервиса генерации параметров силового поля CGenFF [2]. Параметры силового поля CHARMM36 [3] использованы для белка, гуанозиндифосфата и иона магния, а TIP3P [4] – для молекул воды. Все математические модели выполнены в комплексе NPT при T = 300 K и p = 1 атм.

Молекулярная динамика продолжительностью 600 нс проведена для анализа стабильности комплекса YK-8S с белком K-Ras(G12C) и 1600 нс – для комплекса YK-8S с K-Ras(G12D).

Анализ молекулярно-динамических траекторий включал проведение кластеризации с использованием программного инструмента TTclust, реализованного на языке Python. [5] Поиск реакционно-способных геометрий проводился на основе анализа молекулярно-динамических траекторий с использованием библиотеки Python MDTraj. [6] К реакционно-способным относили конфигурации, в которых расстояние между реагирующими атомными группами не превышало 0.4 нм, а угол нуклеофильной атаки функциональной группы цистеина или аспартата на атом углерода в положении 1 или 2 оксиранового кольца превышал 165°.

Результаты и их обсуждение

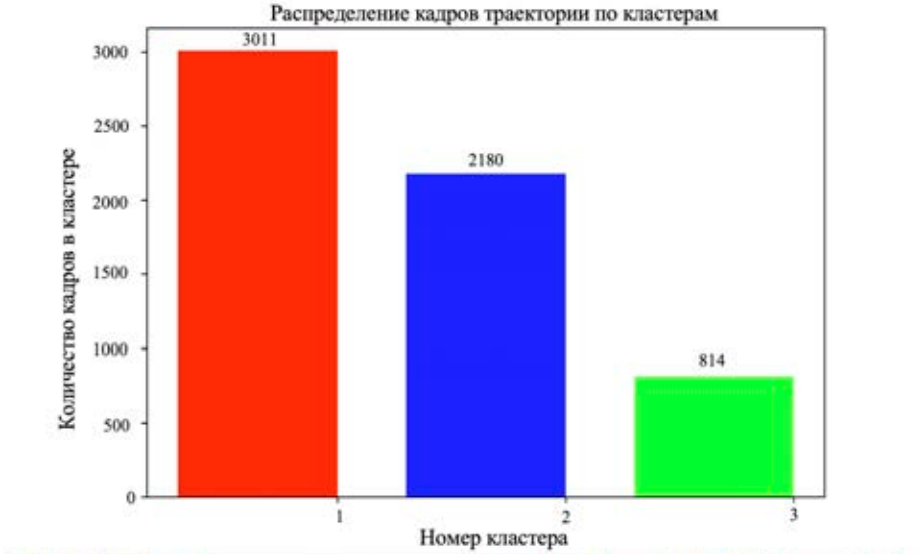
За время молекулярно-динамической траектории система исследует ограниченное конформационное пространство, при этом наблюдаются переходы между различными конформациями, о чём свидетельствует динамическое чередование кластеров (рис. 2).

Использование библиотеки MDTraj позволило проследить изменение интересующих расстояний между реакционными группами на протяжении всей траектории (рис. 3).

При визуализации тех же геометрических параметров в пределах отдельных кластеров (рис. 4) установлено, что внутри одного кластера присутствует дополнительная конформационная неоднородность. В связи с этим одного лишь кластерного анализа оказалось недостаточно для однозначного выявления реакционно-способных состояний, позволяющих интерпретировать и объяснить наблюдаемый механизм реакции.

Поэтому следующим этапом работы стал направленный поиск кадров траектории, удовлетворяющих геометрическим критериям нуклеофильной атаки и раскрытию оксиранового кольца.

а



б

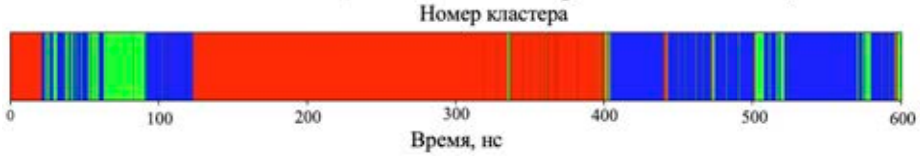
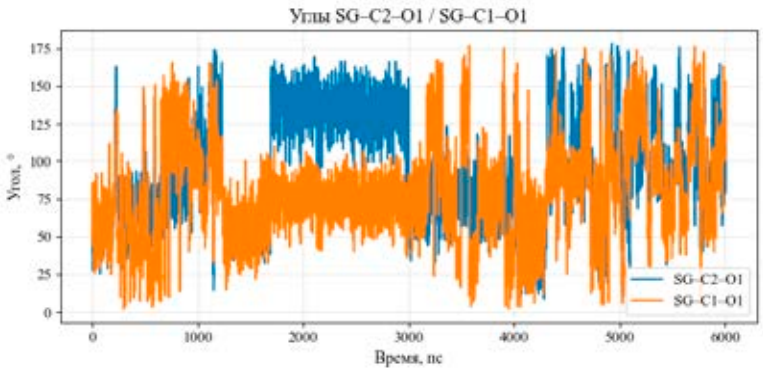
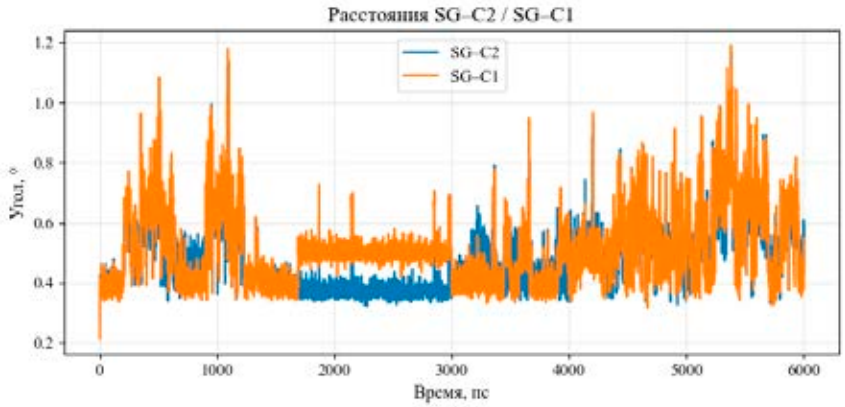


Рис. 2. Распределение кадров траектории комплекса YK-8S – K-Ras(G12C) по кластерам (*а*) и распределение кластеров комплекса YK-8S – K-Ras(G12C) по времени траектории (*б*)

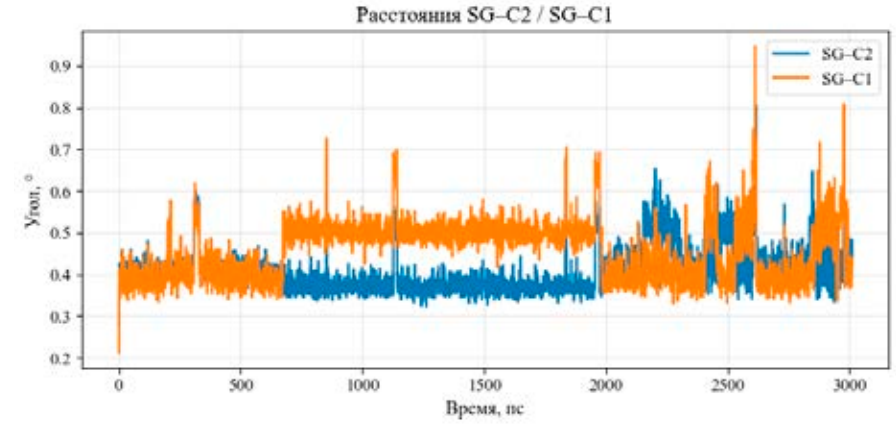


а

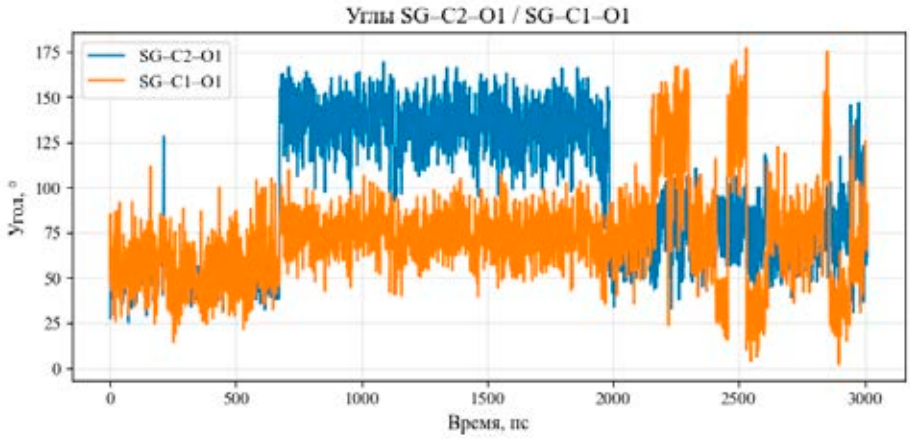


б

Рис. 3. Значение расстояния (А) и угла атаки (Б) между –SH-группой C12, положением-1 или положением-2 и кислородом O1 оксиранового кольца YK-8S на протяжении всей траектории.



а



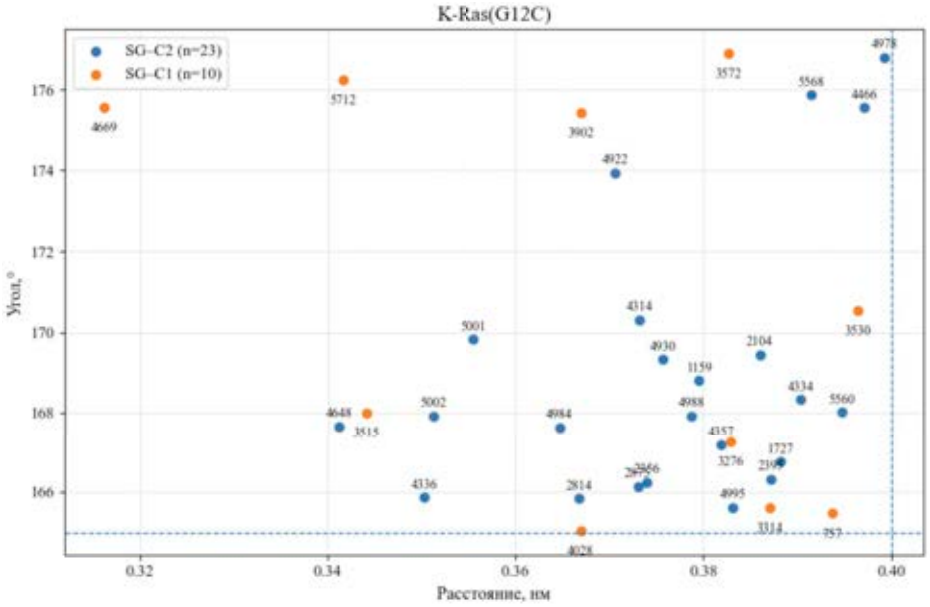
б

Рис. 4. Значение расстояния (*а*) и угла атаки (*б*) между –SH-группой C12 и положением-1 или положением-2 оксиранового кольца YK-8S в кластере 1 (рис. 2, красный столбец)

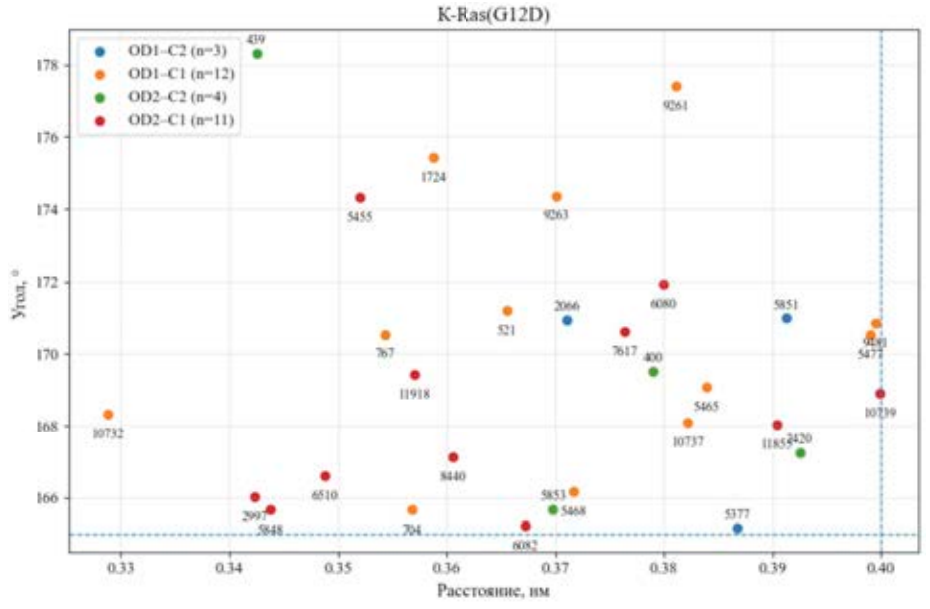
С использованием библиотеки MDTraj отфильтрованы конфигурации, в которых расстояние между реагирующими атомными группами не превышало 0.4 нм, а угол нуклеофильной атаки функциональной группы цистеина или аспартата на атом углерода в положении 1 или 2 оксиранового кольца превышал 165° (рис. 5, *а*). Аналогичный подход применили к ММ-траектории комплекса YK-8S–K-Ras(G12D), для которого также выявили неполная кластеризация конформационных переходов. В связи с этим для данного комплекса провели прицельный поиск реакционно-способных геометрий с использованием тех же ограничений на расстояния и углы (рис. 5, *б*).

Примечательно, что в обеих траекториях наблюдались конфигурации, допускающие нуклеофильную атаку по альтернативным атомам углерода оксиранового кольца. При этом такие геометрии в траекториях обоих комплексов встречались чаще, чем конфигурации, приводящие к образованию ковалентных аддуктов, наблюдаемых в кристаллографических структурах. Таким образом, последующее исследование данных траекторий на уровне квантовой механики представляется крайне актуальным и представляет значительный интерес для выяснения факторов, определяющих селективность реакции.

В результате геометрического анализа конформационных переходов отобраны репрезентативные кадры, соответствующие реакционным комплексам, в которых возможна атака как по одному, так и по другому атомам углерода, которые в дальнейшем использовались в расчётах методом КМ/ММ-молекулярной динамики.



а



б

Рис. 5. Значения геометрических параметров для системы K-Ras(G12C) (A) и K-Ras(G12D) в кадрах, соответствующих геометрическим требованиям для реакционноспособных состояний.

Выводы

Проведённый анализ молекулярно-динамических траекторий комплексов YK-8S с K-Ras(G12C) и K-Ras(G12D) показал, что, несмотря на исследование системой ограниченного конформационного пространства и наличие устойчивых кластеров, использование одного лишь кластерного анализа является недостаточным для однозначного выявления реакционноспособных состояний. Внутрикластерная конформационная неоднородность и динамическое перемежение кластеров приводят к тому, что потенциально реакционные геометрии не коррелируют напрямую с принадлежностью к тому или иному кластеру и требуют дополнительного целенаправленного отбора на основе геометрических критериев.

Направленный поиск реакционноспособных конфигураций с использованием расстояний и углов нуклеофильной атаки позволил выделить репрезентативные кадры, соответствующие предреакционным комплексам. При этом анализ траекторий не выявил выраженных предпочтений в ориентации лиганда YK-8S относительно реакционного центра, а также в выборе атома углерода оксиранового кольца, участвующего в атаке. В связи с этим для каждого возможного реакционного пути отобрано по четыре репрезентативных кадра, которые в дальнейшем будут анализироваться методом молекулярной динамики с комбинированными потенциалами квантовой и молекулярной механики.

Работа выполнена в рамках государственного задания Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова (регистрационный номер 121031300176-3).

Список литературы

1. Yu Z., He X., Wang R., Xu X., Zhang Z., Ding K., Zhang Z.-M., Tan Y., Li Z. Simultaneous covalent modification of K-Ras(G12D) and K-Ras(G12C) with tunable oxirane electrophiles // J. Med. Chem. 2023. Vol. 66(16). P. 11024–11037.
2. Vanommeslaeghe K., Hatcher E., Acharya C., Kundu S., Zhong S., Shim J., Darian E., Guvench O., Lopes P., Vorobyov I. et al. CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields // J. Comput. Chem. 2010. Vol. 31(4). P. 671–690.
3. Best R.B., Zhu X., Shim J., Lopes P.E.M., Mittal J., Feig M., MacKerell A.D. Optimization of the additive CHARMM all-atom protein force field targeting improved sampling of the backbone φ, ψ and side-chain χ1 and χ2 dihedral angles // J. Chem. Theory Comput. 2012. Vol. 8(9).
4.P. 3257–3273.
5. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79(2). P. 926–935.
6. Tubiana T., Carvaillo J.-C., Boulard Y., Bressanelli S. TTClust: A versatile molecular simulation trajectory clustering program with graphical summaries // J. Chem. Inf. Model. 2018. Vol. 58(11). P. 2178–2182.
7. McGibbon R.T., Beauchamp K.A., Harrigan M.P., Klein C., Swails J.M., Hernández C.X., Schwantes C.R., Wang L.-P., Lane T.J., Pande V.S. MDTraj: A modern open library for the analysis of molecular dynamics trajectories // Biophys. J. 2015. Vol. 109(8). P. 1528–1532.

Investigation of conformational transitions of K-Ras(G12D) and K-Ras(G12C) in complex with YK-8S, a novel covalent inhibitor of oncogenic K-RAS forms

Vdovina M.V.,* Khrenova M.G.

**Student, 5th year*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: ma05ria@mail.ru

Covalent inhibition of mutant forms of K-Ras, including G12C and G12D, is a promising direction in the development of anticancer therapeutics. In this work, the mechanism of covalent adduct formation between K-Ras(G12C) and K-Ras(G12D) and the oxirane-containing ligand YK-8S is investigated using classical molecular dynamics and QM/MM simulations. Long molecular dynamics trajectories were analyzed. It was shown that cluster analysis alone is insufficient to identify pre-reactive states. Analysis of geometric parameters describing the orientation of the nucleophile relative to potential electrophilic sites demonstrated the fundamental possibility of nucleophilic attack on both oxygen atoms in both systems considered. Further investigation requires higher-level calculations using quantum chemical methods.

Keywords: K-Ras, targeted covalent inhibitors, oxirane electrophiles, molecular dynamics, QM/MM

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-75-78
УДК 547.484.451

Синтез левулиновой кислоты из фруктозы с использованием полимерных твёрдых кислотных катализаторов

Гаврилова Е.П.,* Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г.

**Студент магистратуры*
Тверской государственный технический университет,
кафедра биотехнологии, химии и стандартизации Тверь, Россия
E-mail: ga.evgenya@yandex.ru

В данной работе исследована возможность синтеза важного платформенного соединения – левулиновой кислоты – посредством дегидратации фруктозы в присутствии твёрдых кислотных катализаторов (сульфированных полимеров разного типа). Показано, что при использовании таких катализаторов выход левулиновой кислоты может превышать 60 % от теоретически возможного, а сами полимерные кислотные катализаторы являются перспективной альтернативой, традиционно используемым в данной реакции, минеральным кислотам.

Ключевые слова: левулиновая кислота, твёрдый кислотный катализатор, фруктоза, дегидратация, сверхсшитый полистирол

Поскольку основным источником функционального углерода – строительных блоков для топливной, химической и полимерной промышленности – по-прежнему являются ископаемые ресурсы, одной из важнейших задач 21-го века является обеспечение перехода к экономике, основанной на возобновляемых ресурсах. Поэтому все большее внимание уделяется производству этих материалов из возобновляемых ресурсов на биологической основе с использованием экологически чистых методов для снижения углеродного следа [1]. Левулиновая кислота (ЛК) является наиболее перспективным строительным блоком на биологической основе для синтеза топлива и химических веществ. ЛК находит применение в качестве компонента полимерных смол, кормов для животных, пищевых продуктов, а также продуктов для производства ароматизаторов, растворителей, текстильных красителей, добавок, наполнителей для топлива, антимикробных средств, гербицидов и пластификаторов [2]. ЛК – это бифункциональное химическое вещество, содержащее карбонильную и карбоксильную группы, которые важны для производства широкого спектра химических веществ, таких как сложные эфиры левулината, γ-валеролактон, акриловая кислота, 1,4-пентандиол, лактон дягиля, 2-метилтетрагидрофуран, δ-аминолевулиновая кислота и т.д. [3].

Широкое применение находит метод получения ЛК из моносахаридов, таких как фруктоза и глюкоза. Хотя фруктоза является предпочтительным субстратом для производства ЛК с точки зрения выхода и селективности, также имеется несколько сообщений о ее получении из глюкозы путем изомеризации во фруктозу, а также непосредственно из целлюлозы, однако с относительно низким выходом [1]. Минеральные кислоты, такие как HCl и H_2SO_4, являются наиболее часто используемыми гомогенными катализаторами. Недавно был получен высокий экспериментальный выход (74 мол. %) ЛК из 0.1 М D-фруктозы с использованием 1 М серной кислоты при 140 °C [4]. В другом исследовании выходы ЛК из фруктозы и глюкозы с использованием 0.25

M HCl при 130°C составили 83 и 51% соответственно [5]. С введением всё более жестких экологических стандартов использование неорганических кислот становится менее привлекательным, и реальной альтернативой им могут стать твёрдые кислоты. В этом плане перспективны полимерные катализаторы, благодаря управляемой пористости, возможности модификации и развитой удельной поверхности [6].

В данной работе получение левулиновой кислоты из фруктозы проводилось с применением в качестве катализатора промышленных кислотных полимерных материалов и синтезированного сульфированного сверхсшитого полистирола.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала был использован коммерческий нефункционализированный сверхсшитый полистирол MN270 (Purolite, UK). Ионообменные смолы Amberlite 200, Amberlite IR-120, сульфированные смолы на основе сшитого дивинилбензолом полистирола с марок D001H, 007, 001-7. Также в исследовании были использованы концентрированная серная кислота (99.999 %, Sigma-Aldrich< USA), 1,2-дихлорэтан (99.8 %, Sigma-Aldrich, USA), этанол (95 %, Acros Organics, USA), D-фруктоза (≥99 %, Sigma-Aldrich, USA), дистиллированная вода.

Сульфированный сверхсшитый полистирол MN-270 был получен по следующей методике. Исходный катализатор смешивают с 1,2-дихлорэтаном и перемешивают в течение 1 ч. при комнатной температуре. Затем к смеси добавляют концентрированную серную кислоту и нагревают до 80 °C. Смесь выдерживают при данной температуре в течение нескольких часов. Сульфированный полимер отделяют на фильтре, промывают водой и этанолом, высушивают. Варьированием времени сульфирования были получены следующие образцы: SMN270-1H, SMN270-2H, SMN270-4H и SMN270-6H.

Синтез левулиновой кислоты проводили следующим образом. В реактор загружали фруктозу, катализатор и 30 мл дистиллированной воды. Реактор трижды продували азотом под давлением, после чего включали нагрев и перемешивание (≈ 100 об/мин). После достижения 180 ˚C обороты мешалки повышали до 600 об/мин. Этот момент служил началом отсчёта времени эксперимента. После завершения опыта катализатор отделяли фильтрованием на бумажном фильтре. В жидкой и в газовой фазах хроматографическими методами определяли содержание основных продуктов конверсии.

Результаты и их обсуждение

Текстурные характеристики образцов, проведенные с использованием низкотемпературной адсорбции азота, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Объём пор и удельная поверхность сульфированных образцов

Образец	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	S_L, $м^2/г$	S_t, $м^2/г$	V, $см^3/г$
СПС MN270	1236	1380	347[1]; 925[2]; 1272[3]	0.41
SMN270-1H	687	774	151[1]; 536[2]; 687[3]	0.24
SMN270-2H	793	894	174[1]; 619[2]; 793[3]	0.28
SMN270-4H	641	749	124[1]; 539[2]; 663[3]	0.24
SMN270-6H	715	835	132[1];602[2];734[3]	0.27

[1] удельная площадь поверхность по расчету модели t-график

[2] удельная площадь поверхности микропор

[3] общая удельная площадь поверхности

S_L – удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра);

$S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности (модель БЭТ);

S_t – удельная площадь поверхности (t-график);

V – объём микропор.

Исследования показали, что полученные материалы имеют микро-мезопористую структуру, которая остаётся неизменной, вне зависимости от продолжительности сульфирования (табл. 1). При этом наблюдается уменьшение площади поверхности и объема пор в 1.5–2 раза, по сравнению с исходным СПС MN270.

Термогравиметрический анализ показал, что сульфированные образцы стабильны до температур порядка 200-250 °C, в то время как исходный катализатор способен выдерживать температуры до 400 °C. Это связано с тем, что сульфогруппы более термолабильны, и десульфирование, сопровождаемое деструкцией полимера, начинается при более низких температурах.

Синтезированные кислотные катализаторы на основе СПС были протестированы в реакции конверсии фруктозы в ЛК (табл. 2). Наибольший выход ЛК был достигнут при использовании катализатора SMN270-1H, поэтому с этим образцом была установлена зависимость выхода ЛК от времени реакции (табл. 3).

Таблица 2. Результаты выхода ЛК в реакции дегидратации фруктозы с применением синтезированных сульфированных образцов
(180 °C; 3 ч; 10 бар N_2; 0,2 г катализатора; 0,2 г фруктозы; 30 мл H_2O)

Образец:	Выход ЛК, %	Образец:	Выход ЛК, %
СПС MN270	4.4	SMN270-4H	34.4
SMN270-1H	38.5	SMN270-6H	34.8
SMN270-2H	34.7	Конверсия фруктозы 100 %.	

Таблица 3. Зависимость выхода ЛК от времени реакции дегидратации фруктозы
(180 °C; 10 бар N_2; 0,2 г катализатора; 0,2 г фруктозы; 30 мл H_2O)

Образец:	Время реакции, ч	Конверсия фруктозы, %	Выход ЛК, %
SMN270-1H	0.5	90,4	33.4
SMN270-1H	1	100	39.5
SMN270-1H	2	100	37.0
SMN270-1H	3	100	38.5

Максимальное значение выхода ЛК было достигнуто при проведении реакции в течение 1 ч. Получасовая реакция не привела к 100 % конверсии фруктозы, поэтому этого времени недостаточно. Так же было установлено, что выход левулиновой кислоты не зависит от начального давления в реакторе.

Коммерческие катализаторы были протестированы в реакции получения ЛК (табл. 4.). Конверсия фруктозы во всех случаях составила 100 %.

Таблица 4. Сравнение катализаторов в реакции получения ЛК
(180 °C; 1 ч; 10 бар N_2; 30 мл H_2O)

Образец:	Выход ЛК, %	Образец:	Выход ЛК, %
SMN270-1H	39.5	001-7	61.1
D001H	37.5	Amberlite 200	49.2
007	66.7	Amberlite IR-120	53.0

Выводы

По результатам исследования можно сделать вывод о том, что сульфированные твёрдые полимерные катализаторы могут служить перспективной альтернативой опасным гомогенным кислотам в синтезе левулиновой кислоты. Выходы ЛК, полученные в результате конверсии фруктозы, с применением твердых кислотных катализаторов могут превышать 60 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 23-79-00009).

Список литературы

1. Pyo S-H., Glaser S.J., Rehnberg N., Hatti-Kaul R. Clean Production of Levulinic Acid from Fructose and Glucose in Salt Water by Heterogeneous Catalytic Dehydration // ACS Omega, 2020. Vol. 5. P. 14275-14282.
2. Kohli K., Prajapati R., Sharma B.K., Bio-Based Chemicals from Renewable Biomass for Integrated Biorefineries // Energies. 2019. Vol. 12. P. 233–273.
3. Morone A., Apte M., Pandey R.A. Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications // Renew. Sust. En. Rev. 2015. Vol. 51. P. 548 – 565.
4. Fachri, B. A.; Abdilla, R. M.; Bovenkamp, H. H. v. d.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J. Experimental and kinetic modeling studies on the sulfuric acid catalyzed conversion of D-fructose to 5- hydroxymethylfurfural and levulinic acid in water // ACS Sustainable Chem. Eng. 2015. Vol. 3. P. 3024−3034.
5. Garces D., Díaz E., Ordońez S. Aqueous phase conversion of hexoses into 5-Hydroxymethylfurfural and levulinic Acid in the presence of hydrochloric acid: mechanism and kinetics. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. Vol. 56. P. 5221−5230.
6. Peng X., Yang P., Dai K., Chen Y., Chen X., Zhuang W., Ying H., Wu J. Synthesis, adsorption and molecular simulation study of methylamine-modifed hypercross-linked resins for effcient removal of citric acid from aqueous solution // Sci. Rep. 2020. Vol. 10. P. 9623.

Synthesis of levulinic acid from fructose using polymeric solid acid catalysts

Gavrilova E.P.,* Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Matveeva V.G.

**Masters's student,*

Tver State Technical University, Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver, Russia

E-mail: ga.evgenya@yandex.ru

This study explores the possibility of synthesizing an important platform compound, levulinic acid, via fructose dehydration in the presence of solid acid catalysts (various types of sulfonated polymers). It is shown that using such catalysts, the yield of levulinic acid can exceed 60% of the theoretical yield, and the polymeric acid catalysts themselves offer a promising alternative to the mineral acids traditionally used in this reaction.

Keywords: levulinic acid, solid acid catalyst, fructose, dehydration, hypercrosslinked polystyrene

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-79-82
УДК 544.18

Исследование фотофизических свойств флуоресцентных красителей на основе BODIPY

Галикберова М.Р.,* Клещина Н.Н., Боченкова А.В.

**Студент, 4 курс специалитета*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: milana.galikberova@gmail.com

Данное исследование направлено на установление механизмов конкурирующих излучательных и безызлучательных каналов релаксации электронно-возбужденного красителя BODIPY и его замещенного аналога мезо-CF_3-BODIPY. Эти соединения применяются в фотодинамической и фототермической терапии, где эффективность релаксационных каналов напрямую определяет функциональность красителя. В работе с помощью высокоуровневых методов квантовой химии проведен анализ поверхности потенциальной энергии состояния S_1 в области минимума и вблизи конического пересечения S_1/S_0. Показано, что введение заместителя приводит к стабилизации конического пересечения, снижая энергетический барьер канала внутренней конверсии и усиливая безызлучательную релаксацию замещенного красителя.

Ключевые слова: BODIPY-красители, флуоресценция, внутренняя конверсия, коническое пересечение, мезо-CF_3-группа

Эффективность флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$ характеризуется квантовым выходом флуоресценции, зависящим от соотношения между излучательным и безызлучательным каналами дезактивации. Экспериментально и теоретически показано [1-4], что квантовый выход флуоресценции в подобных системах может сильно варьироваться в зависимости от конкретной молекулярной структуры, природы заместителей, их пространственного расположения и жесткости хромофорного каркаса. В BODIPY-красителях флуоресценция, как правило, отличается высокой интенсивностью и узкими полосами излучения, однако введение объемных заместителей, таких как мезо-CF_3-группы, может существенно повлиять на механизм дезактивации. В литературе [2,3] широко обсуждается гипотеза о том, что эффективная внутренняя конверсия многих мезо-CF_3-замещённых BODIPY-красителей связана с безбарьерным внутренним вращением CF_3-группы в возбужденном состоянии S_1.
Целью данной работы является изучение влияния CF_3-заместителя на механизм внутренней конверсии BODIPY-красителей.

Методическая часть

Для определения механизма дезактивации возбуждённого состояния был выполнен расчёт поверхности потенциальной энергии первого синглетного возбужденного состояния S_1. Эти расчёты проводились с использованием метода XMCQDPT2 (расширенная многоконфигурационная квазивырожденная теория возмущений второго порядка), который специально предназначен для корректного описания систем с близко расположенными по энергии электронными состояниями. Выбор данного метода обусловлен тем, что в задачах фотохимии, особенно при анализе конических пересечений

и безызлучательных каналов релаксации, стандартные однореференсные подходы зачастую оказываются недостаточными. XMCQDPT2 позволяет учитывать как статическую, так и динамическую электронную корреляцию, а также корректно описывает взаимодействие между несколькими электронными состояниями, что критично при исследовании процессов внутренней конверсии.

При проведении расчетов использовалось активное пространство (12,11), включающее 12 электронов и 11 молекулярных орбиталей, что соответствует включению всех валентных π- и π^*-орбиталей. Такой выбор активного пространства обеспечивает корректное описание электронных переходов типа $\pi \rightarrow \pi^*$, ответственных за оптические свойства красителя, и позволяет адекватно воспроизвести форму поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в области минимума S_1 и вблизи конического пересечения S_1/S_0. Все расчёты были выполнены в корреляционно-согласованном базисном наборе cc-pVDZ. Стартовые молекулярные орбитали для многоконфигурационного расчёта предварительно были получены в рамках ограниченного метода Хартри–Фока. Такие орбитали часто используются в аналогичных расчетах и обеспечивают стабильную сходимость многоконфигурационного расчёта.

При выполнении расчётов с помощью метода XMCQDPT2 применялось усреднение по двум электронным состояниям S_0 и S_1. Для проверки достаточности выбранной схемы усреднения были дополнительно проведены расчёты в точке минимума на поверхности S_1 и в области конического пересечения S_1/S_0 с усреднением по шести электронным состояниям. Сравнение результатов показало, что энергетический барьер между минимумом S_1 и геометрией конического пересечения практически не зависит от числа состояний, по которым ведется усреднение, что свидетельствует о том, что электронно-возбужденное состояние S_1 хорошо отделено по энергии от более высоколежащих состояний во всех геометрических конфигурациях вдоль реакционной координаты.

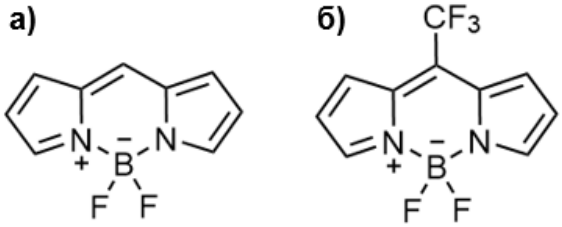


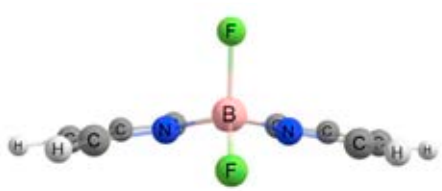
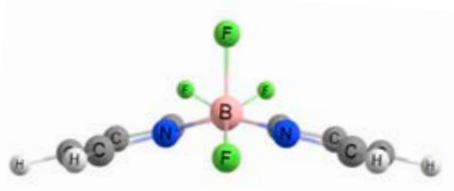
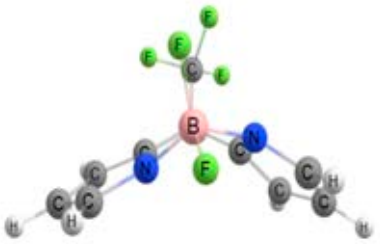
Рис. 1. Структуры а) BODIPY, б) мезо-CF_3 BODIPY

Результаты и их обсуждение

На первом этапе расчёты были выполнены для незамещённой молекулы BODIPY, использованной в качестве референсной модельной системы (таблица 1). Полученная разность энергий между минимумом на ППЭ возбужденного состояния S_1 и коническим пересечением S_1/S_0 составляет 0.64 эВ. В работе [5] было показано, что при фотовозбуждении система способна релаксировать в минимум возбужденного состояния, при этом энергия реорганизации мала и составляет порядка 0.1 эВ. Величина энергетического барьера от минимума S_1 до конического пересечения примерно в два раза превышает энергию реорганизации. Вследствие этого, переход через коническое пересечение энергетически затруднён, и, как ожидается, безызлучательный канал дезактивации не будет вносить существенного вклада в общий механизм релаксации системы, а это значит, что флуоресцентный канал становится основным механизмом дезактивации возбуждённого состояния.

Таким образом, на основании проведённых расчётов можно заключить, что для незамещённой молекулы BODIPY характерен высокий квантовый выход флуоресценции. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными (Ф ≈ 1) [1] и ранее опубликованными теоретическими работами [1].

Таблица 1. Геометрия в минимуме S_1 и коническом пересечении S_1/S_0 для BODIPY и мезо-CF_3-BODIPY, а также энергетические барьеры между этими двумя структурами.

	BODIPY	мезо-CF_3-BODIPY
S_1 минимум		
S_1/S_0 коническое пересечение		
Барьер, эВ	0.64	0.54

Аналогичные расчёты с использованием того же уровня теории (метод, базисный набор и активное пространство) были выполнены для мезо-CF_3-замещённого производного BODIPY. Полученные результаты приведены в таблице 1. В отличие от незамещённого BODIPY, в данном случае геометрия молекулы в области конического пересечения претерпевает существенно более выраженные искажения. Энергетический барьер между минимумом возбужденного состояния и коническим пересечением составляет 0.54 эВ, что на 0.1 эВ меньше соответствующего значения для незамещённой молекулы BODIPY. Таким образом в случае замещенного BODIPY безызлучательный процесс релаксации более вероятен.

Анализ экспериментальных данных, представленных в литературе, показывает, что для незамещённого BODIPY квантовый выход флуоресценции близок к единице (Ф ≈ 1). Введение одного заместителя или двух заместителей, расположенных по разные стороны от центрального хромофорного фрагмента, приводит к снижению квантового выхода флуоресценции, в среднем до Ф ≈ 0.5. Доминирование безызлучательных каналов дезактивации наблюдается, как правило, в системах с двумя (с одной стороны центрального фрагмента) и более заместителями.

В этом контексте полученное в настоящей работе достаточно высокое значение энергетического барьера для мезо-CF_3-BODIPY, а следовательно низкая вероятность безызлучательных переходов, указывает на сохранение значительного вклада флуоресцентного канала дезактивации возбуждённого состояния.

Выводы

В работе с помощью многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений проведено исследование поверхностей потенциальной энергии электронно-возбужденного красителя BODIPY и его замещенного аналога мезо-CF_3-BODIPY в области минимума первого синглетного возбуждённого состояния (S_1) и вблизи

конического пересечения S_1/S_0. Установлено, что введение CF_3-заместителя в мезо-положение приводит к стабилизации конического пересечения. Это снижает энергетический барьер канала внутренней конверсии, тем самым усиливая безызлучательную релаксацию и напрямую влияя на фотодинамические характеристики производного красителя мезо-CF_3-BODIPY. При этом в рассматриваемом случае квантовый выход флуоресценции остаётся высоким и сопоставимым с таковым для незамещённой молекулы, что хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными. В будущих исследованиях планируется провести систематический анализ влияния заместителей в пиридиновых кольцах. Эта работа позволит выявить вклад стерических и электронных факторов в величину энергетического барьера внутренней конверсии для ряда красителей на основе мезо-CF_3-BODIPY.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер 121031300176-3, с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера RSC Tornado лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Список литературы

1. Sobenina L.N., Vasil'tsov A.M., Petrova O.V. et al. General Route to Symmetric and Asymmetric meso-CF3-3(5)-Aryl(hetaryl)- and 3,5-Diaryl(dihetaryl)-BODIPY Dyes // Org. Lett. 2011. Vol. 13. P. 2524-2527.
2. Jiang X.-D., Fang T., Liu X., Xi D. Synthesis of meso-CF3-Substituted BODIPY Compounds with Redshifted Absorption // Eur. J. Org. Chem. 2017. P. 5074-5079.
3. Xi D., Xiao M., Cao J., et. al. NIR Light-Driving Barrier-Free Group Rotation in Nanoparticles with an 88.3% Photothermal Conversion Efficiency for Photothermal Therapy // Adv. Mater. 2020. Vol. 32. Art. 1907855.
4. Li L., Nguyen B., Burgess K. Red haloBODIPYs as theragnostic agents: The role of the substitution at meso position // Bioorg Med Chem Lett. 2008. Vol. 18. P. 3112–3116.
5. Prlj A., Vannay L., Corminboeuf C. Fluorescence Quenching in BODIPY Dyes: The Role of Intramolecular Interactions and Charge Transfer // Helv. Chim. Acta. 2017. Vol. 100. Art. e1700093.

Study of the photophysical properties of BODIPY-based fluorescent dyes

Galikberova M.R.,* Kleshchina N.N., Bochenkova A.V.

**Student*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: milana.galikberova@gmail.com

This study aims at elucidating the mechanisms of competing radiative and nonradiative relaxation channels in the electronically excited BODIPY dye and its substituted analogue, meso-CF_3-BODIPY. These compounds are used in photodynamic and photothermal therapy, where the efficiency of the relaxation pathways directly determines the functionality of these dyes. Using high-level quantum chemistry methods, we analyze the potential energy surface of the S_1 state in the Franck-Condon region, near its minimum, and in the vicinity of the S_1/S_0 conical intersection. The introduction of the substituent is shown to stabilize the conical intersection, lowering the energy barrier for internal conversion and thereby enhancing nonradiative relaxation in the substituted dye.

Keywords: BODIPY dyes, fluorescence, internal conversion, conical intersection, meso-CF_3 group

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-83-86
УДК 544.144.22

Оценка структурных параметров и термохимических свойств 3-ацетил-4-аминофуроксана с помощью квантово-химических расчётов

Галкин А.С.,* Степанова А.В., Лобанов Н.В.

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

Впервые проведена оценка равновесной структуры 3-ацетил-4-амино-1,2,5-оксадиазол-2-оксида посредством квантово-химических расчётов методом теории функционала плотности с функционалом B3LYP и методом MP2 с использованием базисов 6-31G(d,p), cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ. Полученные данные сопоставлены с экспериментальными результатами для ряда родственных соединений. Рассчитаны термохимические поправки к энтальпии и энергии Гиббса.

Ключевые слова: молекулярная структура, оксадиазолы, фуроксаны, квантово-химические расчеты

3-ацетил-4-амино-1,2,5-оксадиазол-2-оксид (3-ацетил-4-аминофуроксан, ААФО) представляет значительный интерес из-за его применения в качестве функционального фрагмента в синтезе различных энергетических материалов [1,2]. Цель данной работы – провести оценку параметров равновесной структуры молекулы ААФО в отсутствие межмолекулярных взаимодействий с помощью квантово-химических расчётов, а также сопоставить полученные результаты с экспериментальными данными молекулярной структуры ряда родственных соединений, упоминающихся в литературе.



Рис. 1. Структура 3-ацетил-4-амино-1,2,5-оксадиазол-2-оксида

Расчетная часть

Квантово-химические расчеты проводили с использованием комплекса программ Gaussian 09 [3] методом теории функционала плотности с функционалом B3LYP [4,5] и теории возмущений MP2 [6] с корреляционно согласованными базисными наборами 6-31G(d,p) [7], cc-pVTZ [8] и aug-cc-pVTZ [9]. Полученные результаты были сопоставлены с литературными данными для фуроксанов с другими заместителями.

Результаты и их обсуждение

Изменение размера базиса в рамках функционала B3LYP слабо влияет на длины связей и величины двугранных углов 3-ацетил-4-амино-1,2,5-оксадиазол 2-оксида (отличия в

значениях меньше 0,6%, см. Таблица 1). Добавление диффузных функций посредством базиса aug-cc-pVTZ почти не влияет на рассчитанную геометрию молекулы.

Таблица 1. Сравнение параметров 4-амино-3-ацетил-1,2,5-оксадиазол 2-оксида, рассчитанных методом теории функционала плотности с функционалом B3LYP и разными базисами *

Параметр	B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/cc-pVTZ	B3LYP/aug-cc-pVTZ	MP2/cc-pVTZ
R(O1-N2)	1.417	1.413	1.413	1.348
R(N2-C3)	1.343	1.339	1.339	1.331
R(C3-C4)	1.437	1.433	1.433	1.429
R(N2-O6)	1.222	1.214	1.214	1.257
R(C3-C7)	1.467	1.466	1.466	1.469
R(C4-N13)	1.355	1.352	1.351	1.356
A(O1-N2-C3)	107.7	107.6	107.7	110.0
A(N2-C3-C4)	106.0	106.0	106.0	104.3

*Длины связей (R) даны в Å, величины валентных углов (A)– в градусах

Можно заключить, что электронная плотность донорной экзоциклической группы N2-O6 делокализована по кольцу. Следовательно, в молекуле отсутствуют слабосвязанные электроны, и, как результат, рассчитанные геометрии в рамках B3LYP/cc-pVTZ и B3LYP/aug-cc-pVTZ практически совпадают [10].
Сравнение расчётной и равновесных структур приводит к выводу, что расчёт методом MP2/cc-pVTZ, правильно предполагающий наличие планарного каркаса, не может описать структуру эндоциклической связи NO. Изменение размера базиса в рамках функционала B3LYP оказывает ограниченное влияние на длины связей и величины двугранных углов молекулы ААФО (таблица 1). Расчеты на уровне B3LYP/6-31G(d,p) достаточно точно описывают геометрию (таблица 2). Он даёт значения, наиболее близкие к результатам ГЭ для 3-циано-4-азидофуроксана (ЦАзиФО) и 3-циано-4-аминофуроксана (ЦАФО), зачастую попадая в предел погрешности эксперимента. Относительно ЦАФО и ЦАзиФО сильнее всего отличаются значения длин связей C3-C7 (примерно на 0,06 Å), C3-C4 (около 0,001 Å) и углов O1-N2-C3 и N2-C3-C4 (до 1°).

Таблица 2. Сравнение молекулярных параметров 3-ацетил-4-амино-фуроксана со структурами других молекул, полученными методом газовой электронографии (ГЭ)*

Параметр	ААФО B3LYP/6-31G(d,p)	ДЦФО ГЭ [11]	ЦАзиФО ГЭ [12]	ЦАФО ГЭ [13]	3-метил-4-нитрофуроксан ГЭ [14]	4-метил-3-нитрофуроксан ГЭ [14]
R(O1-N2)	1.417	1.459	1.416(6)	1.415(12)	1.462(9)	1.382(6)
R(N2=C3)	1.343	1.331	1.345(16)	1.340(3)	1.333(9)	1.307(6)
R(C3-C4)	1.437	1.419	1.418(11)	1.430(6)	1.304(9)	1.422(6)
R(N2-O6)	1.222	1.199(4)	1.224(4)	1.207(3)	1.215(9)	1.205(6)
R(C3-C7)	1.467	1.399	1.399(3)	1.403(2)	1.488(9)	-
A(O1-N2-C3)	107.7	105.0	108.7(6)	106.7(3)	107.2(5)	107.5(3)
A(N2-C3-C4)	106.0	107.1(6)	108.7(6)	106.9(3)	104.6(5)	109.2(3)

*Длины связей (R) даны в Å, величины валентных углов (A)– в градусах

Применительно к 3,4-дицианофуроксану (ДЦФО) отклонения для каждой связи составляют от 0.01 до 0.06 Å, при этом не наблюдается ни одного совпадения значений. По-видимому, это связано с неодинаковым влиянием заместителей на геометрию пятичленного кольца.

В случае сопоставления с 3-нитро-4-метилфуроксаном и 3-метил-4-нитрофуроксаном расчёты для ААФО оказываются ближе к последнему за исключением связи C3-C4 с экстремальной разницей значения в 0,133 Å. Остальные расхождения составляют от 0.01 до 0.045 Å. При этом наблюдается очень хорошее совпадение со значением угла O1-N2-C3, которое попадает в предел погрешности эксперимента.

Точность квантово-химических расчётов определяется расхождением между истинным значением молекулярного параметра и полученным расчётом. Истинное значение, строго говоря, неизвестно: экспериментальные результаты обладают собственной погрешностью. В связи с этим приходится проводить математическую обработку результатов измерений для оценки их качества. Для этого часто определяют относительную погрешность. Если относительная погрешность при измерении составляет более 10%, можно говорить только об оценке измеряемой величины [15]. Для инженерных расчетов рекомендуется проводить измерения с относительной погрешностью менее 10%. Все наблюдаемые различия между сравниваемыми связями и углами имеют меньшую, чем 10%, величину относительной погрешности, лежащую в пределах допустимой оценки рассматриваемых данных, что может говорить о достаточности применения данного функционала для оптимизации геометрии.

Также были рассчитаны термохимические параметры молекулы ААФО методом DFT с использованием функционала B3LYP с базисными наборами 6-31G(d,p), cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ при температуре 298.15 К и давлении 1 атм. Получены следующие значения термохимических поправок: тепловая поправка к энтальпии 300.0 кДж/моль, 298.6 кДж/моль и 298,3 кДж/моль и тепловая поправка к энергии Гиббса 184.1 кДж/моль, 182.7 кДж/моль и 182.1 кДж/моль соответственно[16].

Выводы

В ходе работы были рассчитаны геометрия и молекулярные колебания молекулы 3-ацетил-4-амино-1,2,5-оксадиазол 2-оксида. Расчеты методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31G(*d,p*) дают достаточную точность для описания геометрии молекулы 3-ацетил-4-аминофуроксана. Использование более расширенного базиса cc-pVTZ обеспечивает повышенную надёжность и воспроизводимость результатов: отклонения в структурных параметрах находятся в рамках допустимой погрешности. Применение диффузных функций (aug-cc-pVTZ) не приводит к заметным изменениям геометрии и термохимических характеристик, поэтому для окончательной оптимизации геометрии и подготовки данных к сопоставлению с электронографическим экспериментом достаточно остановиться на уровне B3LYP/cc-pVTZ.

Авторы выражают благодарность и отмечают, что работа выполнена в рамках работ по теме № 121031300090-2 гос. задания «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов».

Список литературы

1. Johnson E.C., Sabatini J.J., Chavez D.E., Wells L.A. Bis(Nitroxymethylisoxazolyl) Furoxan: A Promising Standalone Melt-Castable Explosive // ChemPlusChem. 2020. Vol. 85. P. 237-239.

2. Zhai L., Bi F., Luo Y., Wang N., Zhang J., Wang B. New Strategy for Enhancing Energetic Properties by Regulating Trifuroxan Configuration: 3,4-Bis(3-nitrofuroxan-4-yl)furoxan // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. Art. 4321

3. Gaussian official website. URL: www.gaussian.com (дата обращения 15.12.2025)

4. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. 1988. Vol. 38(6). P. 3098-3100.
5. Lee C., Yang W., Parr R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. P. 785-789.
6. Chr. Møller, M.S. Plesset. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems // Phys. Rev. 1934. Vol. 46. P. 618-622.
7. Petersson G.A., Bennett A., Tensfeldt T.G., Allaham M.A., Shirley W.A., Mantzaris J. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89(4). P. 2193-2218.
8. Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90(2). P. 1007-1023.
9. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. Stony Brook University et al. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96(9). P. 6796-6806.
10. Йенсен Ф. Введение в вычислительную химию. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017. С. 200.
11. Kolesnikova I.N., Kolesnikov S.V., Lobanov N.V., Sharanov P.Yu., Larin A.A., Teslenko F.E., Fershtat L.L., Shishkov I.F. Molecular structure of 3, 4-dicyanofuroxan studied by gas electron diffraction. Application of DFT theory and coupled cluster computations // Chem. Phys. Lett. 2023. Vol. 829. Art. 140770.
12. Lobanov N.V., Rykov A.N., Stepanova A.V., Kalugin D.A., Larin A. A., Fershtat L. L., Shishkov I.F. Molecular structure of 3-cyano-4-azido-1, 2, 5-oxadiazole 2-oxide studied by means of gas electron diffraction and quantum chemical calculations // J. Struct. Chem. 2025. Vol. 36(2). P. 673-679.
13. Lobanov N.V., Rykov A.N., Stepanova A.V., Larin A. A., Fershtat L. L., Shishkov I.F. Equilibrium molecular structure of 3-cyano-4-amino-1, 2, 5-oxadiazole-2-oxide in the gas phase // J. Struct. Chem. 2024. Vol. 65(8). P. 1603-1611.
14. Belyakov A.V., Oskorbin A.A., Losev V.A., Rykov A.N., Shishkov I.F., Fershtat L.L., Larin A.A., Kuznetsov V.V., Makhova N.N. The equilibrium molecular structure of 3-methyl-4-nitro- and 4-methyl-3-nitrofuroxans by gas-phase electron diffraction and coupled cluster calculations // J. Molec. Str. 2020. Vol. 1222. Art. 128856.
15. Пономарев В.Б. Математическая обработка результатов инженерного эксперимента: учебное пособие // Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2019. С. 104.
16. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир. 1991. С. 38.

Evaluation of structural parameters and thermochemical properties of 3-acetyl-4-aminofuroxan using quantum chemical calculations

Galkin A.S.,* Stepanova A.V., Lobanov N.V.
**Student*
M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: jedrong@gmail.com

The equilibrium structure of 3-acetyl-4-amino-1,2,5-oxadiazole-2-oxide was evaluated for the first time using quantum chemical calculations by density functional theory with the B3LYP and MP2 methods using the 6-31G(d,p), cc-pVTZ, and aug-cc-pVTZ basis sets. The obtained data were compared with experimental results for a number of related compounds. Thermochemical corrections to enthalpy and Gibbs energy were calculated.
Keywords: molecular structure, oxadiazoles, furoxans, quantum chemical calculation

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-87-89
УДК 548.31

Систематическое описание структур фаз внедрения

Гаранин Д.К.,* Засурская Л.А.

**Студент, 6 курс специалитета*
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: dangar1999@vk.com

Изучение структур фаз внедрения показало, что их можно описывать с точки зрения плотнейших шаровых упаковок и кладок, используя этот подход как один из уровней моделирования строения кристаллического вещества. Приведены примеры использования данного подхода для описания структур карбидов вольфрама и других фаз внедрения.

Ключевые слова: фазы внедрения, шаровые упаковки, структурные классы, карбиды металлов, классификация кристаллов

Для систематического описания и интерпретации исследованных структур, число которых растет с необыкновенной скоростью, необходимо найти такие подходы, чтобы описание новых структур было наиболее простым, кратким и в то же время информативным. Как известно, существуют различные модельные представления структурных данных, которые в той или иной степени отражают строение кристаллов [1].

Ранее нами были рассмотрены три типа классификации кристаллических структур, которые используются для систематического описания строения металлов и интерметаллидов [2]. Для различных структурных типов были показаны принципы построения символов по классификации Strukturbericht, Пирсона и структурных классов (СК) П.М. Зоркого [3], приведены примеры использования данных классификаций. Сравнение классификаций показало, что структурные классы дают наиболее полную и точную информацию о строении кристаллов. В случае исследования кристалла дифракционными методами можно сразу же на этом этапе систематизировать изученную структуру отнесением кристалла к той или иной сингонии, дополняя затем информацию о типе решетки (сингония и центрировка) другими данными.

Методическая часть

Изучение строения плотноупакованных фаз внедрения показало, что, помимо рассмотренных выше типов классификации, можно описывать такие структуры с точки зрения плотнейших шаровых упаковок и кладок (ПШУ и ПШК), используя, таким образом, один из уровней моделирования строения кристаллического вещества [1].

К плотноупакованным фазам внедрения относятся структуры гидридов, боридов, карбидов, нитридов и других фаз внедрения, в которых атомы неметаллов-«гости» H, B, C, N или O, имеющие относительно малые размеры, внедряются в пустоты между атомами металлов («хозяева»). В этих структурах атомы металлов могут располагаться так же, как в простых структурах самих металлов. Иногда они образуют гексагональную плотнейшую упаковку (ГПУ или 2-хслойная ПШУ) или кубическую (КПУ или 3-хслойная ПШУ с атомами металла по мотиву ГЦК), а атомы неметаллов могут занимать тетраэдрические и/или октаэдрические пустоты с координационными числами (КЧ) 4

или 6. Как известно, на один атом металла в ПШУ приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты, а КЧ металлов в этих упаковках равно 12, координационные полиэдры (КП) – антикубооктаэдр или кубооктаэдр для 2-х и 3-х слойной ПШУ соответственно. Атомы металла могут также образовать объемно-центрированную кубическую кладку, располагаясь по мотиву ОЦК (КЧ металла равно 8, КП – куб) или простую гексагональную кладку (ПГК, КЧ металла равно 8, КП – гексагональная бипирамида). Однако в чистом виде структуры с ПГК металлов не известны. В случае упаковки по мотиву ОЦК на один атом металла приходится 3 тетрагонально-дипирамидальных пустоты, а в ПГК – 2 тригонально-призматических пустоты. Учитывая возможные способы упаковки металлов и тип пустот, занятых неметаллами, можно использовать удобный и простой символ описания строения фаз внедрения, предложенный в книге Г.Б. Бокия [4]. Символ состоит из КЧ металла в упаковке атомов «хозяина», сингонии, к которой относится структура вещества, а затем указывается цифра, соответствующая КЧ «гостя»-неметалла в занятой им пустоте. Так, гексагональные и кубические ПШУ металлов с КЧ 12 тогда можно обозначить как 12Г и 12К, а для кубической ОЦК и гексагональной ПГК с КЧ 8 – 8К и 8Г.

Результаты и их обсуждение

Интересно рассмотреть с этой точки зрения структуры фаз внедрения на примере разнообразных модификаций карбидов вольфрама и диборидов Mg и Al. Используя правила построения символов, получили следующие обозначения, которые дополнили соответствующими структурными классами:

α-W_2C_x, 12Г6 (ГПУ)**,** $P\bar{3}m$, $Z = 1(3m; \bar{3}m)$. Структ. тип анти-CdI_2 при x=1

β-W_2C_x **(**x=0.34 – 0.52), 12Г6 (ГПУ)**,** $P6_3/mmc$, $Z = 1(\bar{6}m2; \bar{3}m)$

γ-WC_x (x=0.59 – 0.92)**,** 12К6 (КПУ)**,** $Fm\bar{3}m$, $Z = 4(m\bar{3}m; m\bar{3}m)$. Структ. тип NaCl при x=1

δ-WC, 8Г6 (ПГК)**,** $P\bar{6}m2$, $Z = 1(\bar{6}m2; \bar{6}m2)$

WC, 8Г6 **(**ПГК**),** $P6_3/mmc$, $Z = 2(\bar{3}m; \bar{6}m2)$, Структ. тип NiAs

MgB_2, 8Г6 **(**ПГК**),** $P6/mmm$, $Z = 1(6/mmm; \bar{6}m2)$

AlB_2, 8Г6 **(**ПГК**),** $P6/mmm$, $Z = 1(6/mmm; \bar{6}m2)$

Из полученных данных следует, что в β-W_2C_x и γ-WC_x модификациях карбида вольфрама атомы W образуют гексагональную и кубическую плотнейшие упаковки, а атомы C статистически заполняют октаэдрические пустоты. А при увеличении содержания атомов C в кристаллической фазе γ-WC_x происходит переход от гексагональной структуры β-W_2C_x к кубической γ-WC_x. При соотношении 1:1 образуется упорядоченная гексагональная структура δ-WC, в которой атомы W образуют простую гексагональную кладку, а атомы C занимают 1/2 тригонально-призматических пустот. Тот же символ 8Г6 характеризует **с**труктуры внедрения диборидов MgB_2 и AlB_2 с аналогичной упаковкой атомов металла (ПГК), в которых атомы B занимают все тригонально-призматические пустоты. Таким образом, при образовании твердых растворов внедрения вольфрама с углеродом в карбидах внедрения WC_x расположение атомов вольфрама отличается от структур металлического α- и β-модификаций W**.** В структуре α-W (как и α-Fe) атомы располагаются по ОЦК мотиву, структурный класс: $Im\bar{3}m$, $Z = 2(m\bar{3}m)$. Структура β-W является бисистемным кристаллом и имеет более сложное строение. Структурный класс: $Pm\bar{3}n$, $Z = 8(m\bar{3}, \bar{4}2m)$. Атомы занимают две орбиты: часть атомов (W1) располагается по ОЦК-мотиву, как в α-W, а другие атомы (W2) – по два на каждой грани в виде «гантелей» образуют икосаэдрическое окружение вокруг атомов W1, расположенных в центре и в вершинах элементарной ячейки.

Следует отметить, что структуры аналогичного строения образуются в случае фаз внедрения MoC_x, поскольку радиусы W и Mo близки (R_W=1.40 Å, R_{Mo}=1.39 Å, R_C=0.77 Å, R_C/R_M=0.55).

Выводы

Используя результаты данного подхода к описанию фаз внедрения с точки зрения плотнейших шаровых упаковок и кладок, мы можем судить лишь об упаковке в структуре фазы внедрения, но не о структуре в целом. Однако такой подход может быть хорошим дополнением к описанию структуры с помощью структурного класса. В комплексе мы получаем более полное описание структур фаз внедрения как стехиометрического состава, так и при статистическом заполнении пустот, когда можно задать симметрию позиции (орбиты) занятых пустот. Отметим, что такой топологический подход может быть использован для описания структуры соединений разного класса.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 121031300090-2 «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов».

Список литературы

1. Зоркий П.М. Структурные аспекты современной химии // Координац. Химия. 1995. Т. 21(4). С. 281-289.
2. Гаранин Д.К., Засурская Л.А. Классификация структур металлов и интерметаллических соединений // Научные чтения Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Выпуск 1. Лунинские чтения 12 февраля 2025 г. Сборник статей. М.: КДУ, 2025. С.77-80.
3. Банару А.М., Банару Д.А., Засурская Л.А., Аксёнов С.М. Структурные классы Бельского-Зоркого в гомомолекулярных кристаллах: общая статистика до 2022 г. // Журн. структ. химии. 2023. Т. 64(1). С. 1-13.
4. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию. М.: Московский университет. 1954. 491 с.

Systematic description of the structures of the interstitial phases

Garanin D.K.,* Zasurskaya L.A.

**Student,6th year specialist*

Department of Chemistry Lomonosov State University, Moscow 119991, Russia

E-mail: dangar1999@vk.com

A study of structures of interstitial phases revealed that they can be described in terms of densest sphere packings, using this approach as one of the levels of modeling of crystal structures. Examples are given of using this approach to describe the structures of tungsten carbides and other interstitial phases.

Keywords: interstitial phases, sphere packings, structural classes, metal carbides, classification of crystals

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-90-93
УДК 544.47

Синтез каолинитовых наноструктур с новой “репейнико”-подобной морфологий, обладающих высокой каталитической активностью в реакции изомеризации α-пинена

Голубева О.Ю.,[1] Сидоренко А.Ю.,[2] Парих К.А.[1]

[1] Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» — Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
[2] Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь
E-mail: olga_isc@mail.ru

В гидротермальных условиях впервые синтезирован иерархически-структурированный каолинит ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) с частицами сферической формы, состоящими из изогнутых псевдотрубчатых нанопластинок. Каолинит с новой “репейнико-подобной” морфологией (“burdock-like” morphology) характеризуется высокой степенью кристалличности с удельной поверхностью 54 м²/г, что в 3.9 раза больше, и концентрацией кислотных центров 39.7 мкмоль/г, что в 4.7 раза выше, чем у природного каолинита пластинчатой формы. Исследование кислотных свойств методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина показало высокую концентрацию активных центров с преобладанием кислотных центров типа Льюиса. Синтетический каолинит с новой морфологией продемонстрировал значительную каталитическую активность в промышленно важной реакции изомеризации α-пинена. Конверсия α-пинена на синтетическом каолините составила 99.9% через 1 час, тогда как природный каолинит показал незначительную активность (5.5%). Полученные результаты указывают на перспективность использования этого материала в гетерогенном катализе.

Ключевые слова: каолинит, гидротермальный синтез, нанотрубки, каталитическая активность, α-пинен, изомеризация

Слоистые алюмосиликаты широко используются в адсорбции, катализе и медицине. Известно, что их свойства в значительной степени зависят от структуры, химического состава и морфологии частиц. Алюмосиликаты подгруппы каолинита давно привлекают исследователей возможностью образования частиц различной морфологии — пластинчатых, сферических, нанотрубчатых. Ранее была описана возможность получения наногубчатой морфологии каолинита [1]. В зависимости от морфологии частиц алюмосиликаты подгруппы каолинита обладают различными свойствами, в частности — сорбционными свойствами и биологической активностью. Описанная в данной работе репейнико-подобная морфология частиц каолинита получена впервые.

Экспериментальная часть

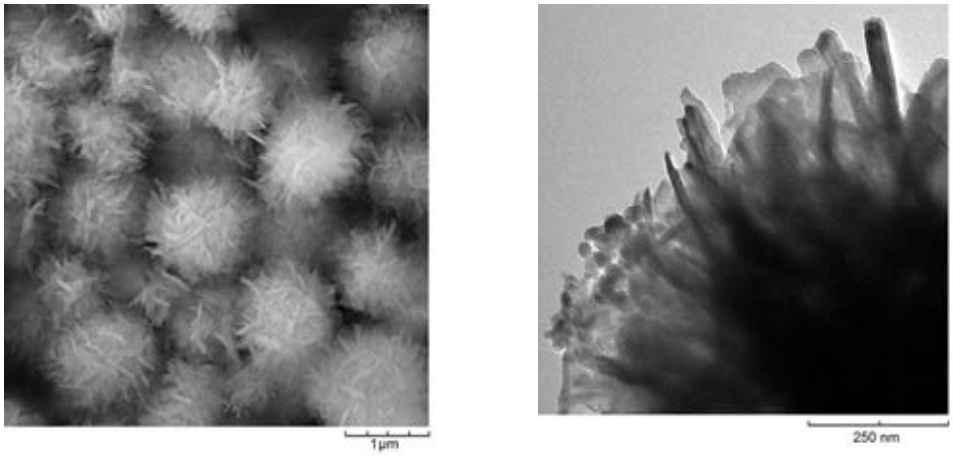
Каолинит ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) был синтезирован в гидротермальных условиях. Подробное условия получения каолинита с новой морфологией описаны в [2]. Синтез проводили в автоклавах при 220 °C в течение 7 суток, продукты кристаллизации промывали и сушили при 100 °C в течение 12 ч.

Синтезированные образцы исследовали с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ),

энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX), низкотемпературной адсорбции азота и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (FTIR-Py). Каталитическую активность оценивали в промышленно значимой реакции изомеризации α-пинена.

Результаты и их обсуждение

По результатам исследования образцов методом рентгеновской дифракции установлено, что получен алюмосиликат со структурой каолинита [2]. Анализ результатов элементного картирования подтвердил синтез однофазного каолинита. СЭМ изображения продемонстрировали образование сферических агрегатов размером от 2 до 5 мкм со структурой, напоминающей репейник (рис. 1, *а*). Более детальный анализ структуры с помощью ПЭМ (рис. 1, *б*) показал, что эти агрегаты состоят из тонких изогнутых наноструктур с характерным радиальным расположением. Длина этих частиц варьируется от 100 до 300 нм, толщина составляет менее 10 нм. Можно предположить образование нанотрубчатых частиц, поскольку такая морфология типична для алюмосиликатов подгруппы каолинита (галлуазита), а также для слоистых силикатов других структурных типов (хризотила и имоголита). Однако, исследования с помощью ПЭМ не выявили наличия внутреннего сквозного канала, характерного для нанотрубок. Следует отметить, что сферические агрегаты стабильны и не разрушаются даже после ультразвуковой обработки.



а *б*

Рис. 1. СЭМ (*а*) и ПЭМ (*б*) изображения исследуемых образцов.

Удельная площадь поверхности синтетического каолинита составляет 54 м²/г, что почти в четыре раза больше, чем соответствующее значение для природного каолинита с пластинчатой морфологией частиц (14 м²/г). При этом эти значения близки к значениям, характерным для нанотрубчатого галлуазита (40–45 м²/г), что указывает на возможное присутствие частиц с нанотрубчатой морфологией в полученных сферических агрегатах. Общая кислотность образца составляет 39.3 мкмоль/г (табл. 2), при этом преобладают кислотные центры Льюиса (ЛКЦ), общая концентрация которых достигает 24.8 мкмоль/г, включая 13,8 мкмоль/г сильных центров. Концентрация кислотных центров Бренстеда (БКЦ) составляет 14.5 мкмоль/г, при этом сильные БКЦ отсутствуют. Для сравнения, природный каолинит характеризуется значительно более низкой кислотностью как по ЛКЦ, так и по БКЦ. Общая концентрация кислотных центров составляет 8.4 мкмоль/г, в то время как общее содержание ЛКЦ не превышает 2.1 мкмоль/г, а доля сильных кислотных центров, как типа Льюиса, так и типа Бренстеда, крайне мала. Соотношение центров Льюиса и Бренстеда (ЛКЦ/ БКЦ) также значительно различается: для синтетического образца оно составляет 1.7, тогда как для природного образца — 0.3. Это указывает на преимущественное развитие ЛКЦ в процессе синтеза,

что способствует образованию структурных дефектов и координационно ненасыщенных ионов алюминия.

Таблица 1. Кислотные свойства образцов по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г						Всего	ЛКЦ/ БКЦ
	Бренстедовские (БКЦ)			Льюисовские (ЛКЦ)				
	Слабые	Средние	Сильные	Слабые	Средние	Сильные		
Синтетический каолинит	11	3.5	0	7.5	3.5	13.8	39.3	1.7
Природный каолинит	1.9	2.8	1.6	2.1	0	0	8.4	0.3

Таким образом, синтетический каолинит демонстрирует значительно более развитую кислотную поверхность, особенно по количеству и силе центров Льюиса, что делает его перспективным материалом для использования в кислотно-катализируемых реакциях. Каталитическая активность каолинита с новой репейнико-подобной морфологией была оценена в реакции изомеризации α-пинена (рис. 1). Это важная для промышленности реакция, приводящая к образованию камфена и лимонена, которые широко используются в синтезе ароматизаторов и биологически активных соединений. В присутствии синтетического каолина конверсия α-пинена после 1 часа реакции достигла 99 %, тогда как с природным каолинитом наблюдалась конверсия всего 5.5%. Высокая скорость реакции α-пинена может быть объяснена наличием сильных кислотных центров Льюиса в синтетическом образце. Как правило, глины, включая природные и синтетические алюмосиликатные нанотрубки, требуют химической и термической активации перед использованием. Материал, полученный в данном исследовании, демонстрирует высокую каталитическую активность без каких-либо дополнительных модификаций.

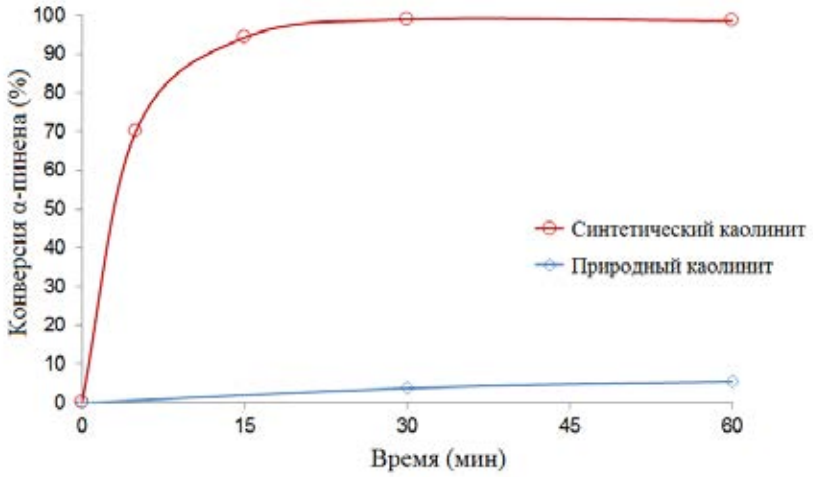


Рис. 2. Кинетические кривые превращения α-пинена в образцах синтетического и природного каолинита.

Выводы

Синтезирован каолинит с новой репейнико-подобной морфологией. Синтезированный каолинит продемонстрировал высокую каталитическую активность в реакции изомеризации α-пинена благодаря значительной удельной поверхности и сильной кислотности Льюиса. Полученный материал имеет потенциал для дальнейшего применения в гетерогенном кислотном катализе.

Работа выполняется в рамках государственного задания (тема 1024030700040-3-1.4.3) и при поддержке Санкт-Петербургского научного фонда (конкурс совместных проектов с республикой Беларусь, проект "Каталитические системы на основе синтетических алюмосиликатов для получения продуктов различного функционального назначения из возобновляемого сырья", 2026-2027 гг.).

Список литературы

1. Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Khamova T.V., Vladimirova E.V., Shamova O.V., Aluminosilicate Nanosponges: Synthesis, Properties, and Application Prospects // Inorg. Chem. 2021. Vol. 60. P. 17008–17018.
2. Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Sidorenko A.Yu., Brazovskaya E.Yu., Parikh K.A., Yukhimuk A.M., Sviridova A.D., Agabekov V.E. Synthesis of a new "burdock"-like morphology of kaolinite nanostructures with high catalytic activity in the reaction of α-pinene isomerization // Materials Chemistry and Physics. 2026. Vol. 353. Art. 132082.

Synthesis of kaolinite nanostructures with a new "burdock"-like morphology possessing high catalytic activity in α-pinene isomerization reaction

Golubeva O.Yu.,[1*] Sidorenko A.Yu.,[2] Parikh K.A.[1]

**Head of the Laboratory of Silicate Sorbent Chemistry, Chief Researcher*

[1] B.P. Konstantinov Petersburg Institute of Nuclear Physics" of National Research Center "Kurchatov Institute"

I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS, St. Petersburg, Russia

[2] Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

E-mail: olga_isc@mail.ru

Under hydrothermal conditions kaolinite with particles morphology in the form of spherical aggregates consisting of curved pseudo tubular nanoplates has been synthesized for the first time. The material is characterized by a high degree of crystallinity with a specific surface area of 54 m²/g, which is 3.9 times greater, and an acid site concentration of 39.7 μmol/g, which is 4.7 times higher than that of natural kaolinite with platy morphology. Moderate and strong Lewis acidity predominates in the obtained kaolinite. The study of acidic properties by IR spectroscopy of adsorbed pyridine showed a high concentration of active sites with a predominance of Lewis-type acid sites. Synthetic kaolinite with new morphology demonstrated significant catalytic activity in the industrially important reaction of α-pinene isomerization the conversion of α-pinene on synthetic kaolinite was 99.9% after 1 h, whereas natural kaolinite showed negligible activity (5.5%). The obtained results indicate the prospects of this material for use in heterogeneous catalysis.

Keywords: kaolinite, hydrothermal synthesis, "burdock"-like morphology, nanotubes, catalytic activity, α-pinene, isomerization

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-94-97
УДК 577.15.08

Синтез магнитных биокатализаторов на основе ферментов класса оксидоредуктаз

Гребенникова О.В.,* Несрин Ю.А., Сульман А.М., Матвеева В.Г.

**Доцент*
Тверской государственный технический университет, кафедра Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверь, Россия
E-mail: olechkamatveeva@mail.ru

Магнитные наночастицы являются успешным инструментом для иммобилизации ферментов, белков, лекарственных препаратов и других биологически активных молекул. В данной работе пероксидаза корня хрена была ковалентно иммобилизована на магнитные наночастицы, синтезированные полиольным способом. Изучено влияние температуры и pH на активность синтезированных биокаталитаров, а также их стабилность в нескольких рециклах.

Ключевые слова: оксидоредуктазы, пероксидаза, магнитные наночастицы, иммобилизация, биокатализатор

Ферменты являются высокоэффективными биокатализаторами и широко применяются в биотехнологических отраслях. В качестве альтернативных носителей для ферментных молекул могут с успехом применяться магнитные наночастицы, использование которых имеет свои преимущества. Они получили особое место в качестве универсальных носителей и поддерживающих матриц для целей иммобилизации, благодаря исключительным свойствам, таким как большая площадь поверхности, большое отношение поверхности к объему, а также подвижность и высокий массоперенос. В свою очередь эти особенности позволяют гетерогенной каталитической системе достигнуть показателей, близких к гомогенной. Технология иммобилизации ферментов с использованием различных носителей имеет хорошее применение в промышленной биотехнологии, поскольку эти методы охватывают различные области, такие как повышенная стабильность, активность наряду с возможностью повторного использования [1].

В данной работе изучалась иммобилизация пероксидазы корня хрена (HRP) на магнитных наночастицах. HRP имеет универсальное применение, особенно при очистке сточных вод, содержащих красители, амины и фенольные соединения [2]. Этот фермент использует перекись водорода для окисления широкого спектра органических и неорганических соединений.

Экспериментальная часть

Синтез магнитных наночастиц

В данной работе полиольный метод осуществлялся по известной методике [3]. Для этого, в стакан, ёмкостью 100 мл, помещали 30 мл этиленгликоля ($C_2H_4(OH)_2$), 3 ммоль $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 1 ммоль янтарной кислоты (HOOC –CH_2 – CH_2 – COOH) и 30 ммоль мочевины $(NH_2)_2CO$. Затем смесь перемешивали в течение 30 мин на магнитной мешалке после чего помещали в тефлоновый стакан автоклава (ParrInstr.) на 2 часа при температуре 200^0C. После охлаждения реакционной среды, с помощью неодимового магнита

отделяли чёрный осадок магнетита (Fe_3O_4), который затем промывали этиловым спиртом несколько раз. Затем образец высушивали под вакуумом при 60 ^{0}C в течение 6 часов.

Синтез биокатализаторов

В данной работе были синтезированы две биокаталитические системы. Первый образец был получен с использованием 3-аминопропилтриэтоксисилана (APTES), глутарового альдегида (GA) и HRP. К полученным наночастицам Fe_3O_4 (0.5 г) добавляли 100 мл этанола, 1 мл воды и 0.2 мл APTES. Смесь перемешивалась в течение 5 часов на магнитной мешалке. Затем раствор несколько раз промывался дистиллированной водой. К полученной суспензии добавляли 20 мл воды и 1 мл ГА. Модифицированный и активированный носитель несколько раз промывался фосфатным буфером (pH 6.0) и затем обрабатывался 20 мл раствора HRP (0.001 г HRP в 20 мл фосфатного буфера (pH 6.0)). Полученный биокатализатор обозначался как Fe_3O_4/APTES/GA/HRP.

Второй образец биокатализатора синтезировался, используя тетраэтоксилан (TEOS) для получения SiO_2 на поверхности магнитных наночастиц. К полученной смеси наночастиц Fe_3O_4 (0.5 г) при механическом перемешивании добавлялся по каплям 1 мл TEOS. Полученная суспензия оставлялась на перемешивание в течение 3 ч. После, полученный раствор промывался с помощью магнита 5 раз дистиллированной водой и этанолом. Затем носитель модифицировали и активировали с помощью APTES, GA и HRP согласно методике, описанной выше. Полученный биокатализатор обозначался как Fe_3O_4/SiO_2/APTES/GA/HRP.

Полученные биокаталитические системы и нативная HRP тестировались в реакции окисления 2,2'-азино-бис-(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) **(**ABTS) с помощью пероксида водорода. За реакцией наблюдали по увеличению оптической плотности продукта окисления ABTS (λ = 415 нм).

Результаты и их обсуждение

Определяющим фактором активности ферментов является значение pH. Для подбора оптимального значения pH в реакции окисления ABTS в присутствии синтезированных биокатализаторов были проведены эксперименты в интервале значений pH от 5.5 до 7.4. При значении pH = 6.0 у всех биокатализаторов были достигнуты лучшие результаты. Проанализировав кривые зависимости начальной скорости окисления субстрата от значений pH, можно сделать вывод о том, что иммобилизация на магнитные наночастицы не вызвала сдвига оптимума pH, по сравнению с нативной HRP. По мере удаления pH от оптимума (6.0) начальная скорость реакции у всех образцов биокатализаторов снижалась.

Для определения температурного оптимума реакции окисления ABTS в присутствии синтезированных биокатализаторов проводились эксперименты при температурах: 25 C; 30 C; 35 C; 40 C; 45 C; 50 C (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что для Fe_3O_4/APTES/GA/HRP, Fe_3O_4/SiO_2/APTES/GA/HRP и нативной HRP, лучшие результаты были достигнуты при T = 45 C. При увеличении температуры, начальная скорость окисления в присутствии биокатализаторов на основе HRP, иммобилизованной на магнитные наночастицы снижается не значительно. Нативная HRP при увеличении температуры выше 45 C снижает начальную скорость окисления субстрата, что указывает на потерю активности фермента, вероятно, из-за денатурации при более высоких температурах [4]. При использовании Fe_3O_4/APTES/GA/HRP и Fe_3O_4/SiO_2/APTES/GA/HRP в качестве биоктализаторов, начальная скорость окисления при температуре 45 C немного ниже по сравнению с нативной HRP, что связано со снижением активности и подвижности фермента после иммобилизации [5]. Однако, в результате иммобилизации HRP наблюдается термостабильность фермента, поскольку начальная скорость окисления субстрата при температурах выше 45 C более высокая для иммобилизованного фермента, что согласуется с литературными данными [6].

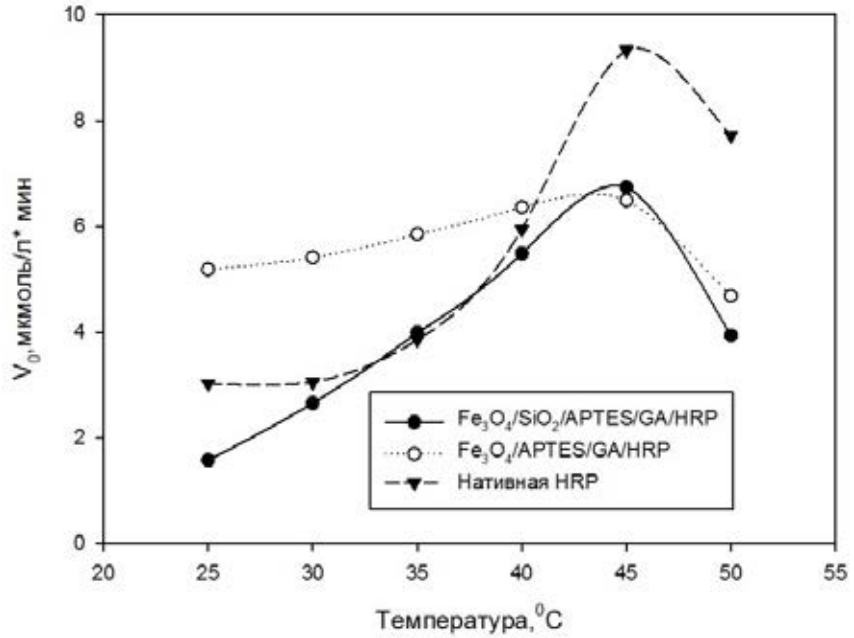


Рис. 1. Температурная зависимость начальной скорости реакции окисления ABTS

Для оценки возможности повторного использования биокатализаторов при многократном использовании, Fe_3O_4/APTES/GA/HRP и Fe_3O_4/SiO_2/APTES/GA/HRP были протестированы в пяти последовательных экспериментах при pH 6.0 и температуре 45 °C. После каждой каталитической реакции биокатализаторы отделяли неодимовым магнитом и использовали в следующем эксперименте. Иммобилизованная на магнитных наночастицах HRP становится стабильной после нескольких рециклов, что объясняется стабилизирующим/активирующим влиянием оксида железа как усилителя ферментативной активности. Биокатализатор Fe_3O_4/SiO_2/APTES/GA/HRP является наиболее стабильным.

Выводы

Иммобилизованная на магнитных наночастицах HRP проявила высокую эффективность в отношении окисления ABTS с помощью пероксида водорода. Были подобраны оптимальные условия проведения данной реакции в присутствии синтезированных биокатализаторов (pH = 6.0, температура 45 C). Наиболее высокую активность проявил биокатализатор Fe_3O_4/SiO_2/APTES/GA/HRP, содержащий в своем составе тетроэтоксисилан. К тому же, при повторном использовании в 5 рециклах данная биокаталитическая система потеряла всего 15 % своей активности, в то время как биокатализатор Fe_3O_4/APTES/GA/HRP потерял 19 % активности. Синтезированные биокатализаторы могут успешно применяться для окисления различных фенольных соединений, обеспечивая тем самым эффективность процесса и простоту отделения биокаталитической системы от реакционной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 24-79-10042.

Список литературы

1. Jadhav S.A., Bongiovanni R.Y. Synthesis and organic functionalization approaches for magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles // Adv. Mat. Lett. 2012. Vol. 5. P. 356-361.

2. Veitch N. Horseradish peroxidase: a modern view of a classic enzyme // Phytochem. 2004. Vol. 65. P. 249-259.
3. Cheng C., Xuw F., Gu H. Facile synthesis and morphology evolution of magnetic iron oxide nanoparticles in different polyol processes // New J. Chem. 2011. Vol. 35. P. 1072-1079.
4. Singh A., Negi M.S., Dubey A., Kumar V., Verma A.K. Methods of Enzyme Immobilization and Its Applications in Food Industry // Enzymes Food Technol. 2018. Vol. 34. P.103-124
5. Grebennikova O., Sulman A., Matveeva V., Sulman E. Magnetically separable biocatalysts based on glucose oxidase for d-glucose oxidation // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2020. Vol. 130(1). P. 317-329.
6. Saleh A., Majed H., Yaaser Q., Almulaiky Y. Immobilization of horseradish peroxidase on Fe_3O_4 magnetic nanoparticles // Electron. J. Biotechnol. 2017. Vol. 27. P. 84-90.

Synthesis of magnetic biocatalysts based on oxidoreductase enzymes

Grebennikova O.V.,* Nesrin Yu.A., Sulman A.M., Matveeva V.G.
**Associate Professor*
Tver State Technical University, Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver, Russia
E-mail: olechkamatveeva@mail.ru

Magnetic nanoparticles are a successful tool for the immobilization of enzymes, proteins, drugs, and other biologically active molecules. In this work, horseradish root peroxidase was covalently immobilized onto magnetic nanoparticles synthesized by the polyol method. The effect of temperature and pH on the activity of synthesized biocatalysts, as well as their stability in several cycles, has been studied.

Keywords: oxidoreductases, peroxidase, magnetic nanoparticles, immobilization, biocatalyst

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-98-103
УДК 547.992.3:66.094.25+544.47

Трансформация гидролизного лигнина в ацетонитриле

Деменин А.К.,[1*,2] Абарина В.А.,[2,3*] Мащенко Н.В.,[2] Богдан Т.В.,[2,3] Коклин А.Е.,[2] Богдан В.И.[2,3]
**Студент*
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, биологический факультет, Москва, Россия
[2]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: demeninanton@yandex.ru

Деполимеризацию гидролизного лигнина в среде ацетонитрила осуществляли при 295 °С. Продукты анализировали методами ВЭЖХ, ГПХ, газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и проводили элементный анализ. Степень деполимеризации составила 15–25 %, перешедшие в раствор в результате деполимеризации моно- и олигомерные фрагменты лигнина имеют размер от 0.5 до 8 нм. Физико-химические данные показывают, что основным продуктом в сухом остатке, получаемом после упаривания раствора, является ацетамид.

Ключевые слова: лигнин, деполимеризация, ацетонитрил, сверхкритические условия

Лигнин является частью растительной биомассы, в больших количествах образуется как продукт переработки древесины, и в настоящее время рассматривается как ценный возобновляемый ресурс для синтеза ряда платформенных молекул (фенолов, спиртов, углеводородов) [1-4]. Лигнин представляет собой природный полимер, мономерными звенями которого являются фенилпропановые единицы: конифериловый, синаповый и *п*-кумариловый спирты; мономерные звенья лигнина содержат гидрокси- и метокси группы. Разрыв С–С и С–О связей полимерной макромолекулы лигнина приводит к образованию широкого ряда фенольных продуктов. Разрыв арил-алкильных связей приводит к образованию легких углеводородов, таких как метан, этан и пропан.
Для целей использования лигнина необходимо развитие методик его деполимеризации.
Ранее нами была изучена деполимеризация лигнина в водных и неводных растворителях, а также в водно-органических растворах [5–10].
Использование смешанных водно-органических растворителей упрощает деполимеризацию лигнина [10], поскольку лигнин содержит как гидрофильные, так и гидрофобные группы, и при использовании только водного или только органического растворителя сольватируются соответственно только гидрофобные или гидрофильные группы, а несольватированные участки агрегируются. В смешанных растворителях сольватируются как гидрофобные, так и гидрофильные группы, что предотвращает взаимодействие и агломерацию лигнолов, способствуя деполимеризации. Водно-этанольные растворы показали себя эффективной средой для деполимеризации лигнина, однако с увеличением концентрации этанола увеличивался размер частиц, перешедших в раствор, за счет образования этилированных продуктов [9].
Представляет интерес изучить деполимеризацию лигнина в растворителях, содержащих как гидрофобные, так и гидрофильные группы. В настоящей работе была изучена

деполимеризация лигнина в ацетонитриле. Известно, что наиболее эффективно деполимеризация лигнина происходит при использовании сверхкритических растворителей. Относительно низкие критические параметры ацетонитрила позволяют использовать его как среду для проведения деполимеризации лигнина и использовать преимущества проведения реакции в сверхкритических условиях.

Экспериментальная часть

В качестве образца лигнина использовали гидролизный лигнин в форме порошка (медицинский препарат "Полифепан", тщательно очищенный гидролизный лигнин, содержание лигнина не менее 90 %, производство "Сайнтек", Россия).

Эксперимент проводили в автоклаве (объем 100 мл Reaction Engineering), куда помещали 7 г влажного лигнина (содержание сухого вещества 30%) и 60 мл ацетонитрила. Реактор продували аргоном при 25 °C. Реакционную смесь выдерживали в сверхкритических условиях (295 °C, 7.0 МПа) в течение 4 ч при перемешивании со скоростью 200 об./мин. Получившийся раствор фильтровали на воронке Бюхнера. Твердый остаток лигнина сушили в сушильном шкафу при температуре 60 °C в течение 6 ч.

Степень деполимеризации лигнина рассчитывали по формуле:

$$wt.\,\% = \frac{m_{\text{загруженный лигнин}} - m_{\text{твердый остаток}}}{m_{\text{загруженный лигнин}}} * 100\ \%$$

Элементный анализ образцов проводили на приборе Leco TruSpec Micro (Leco, США). Для анализа перешедшего в раствор лигнина отобрали и упарили до постоянного веса 15 мл полученного раствора.

Продукты, перешедшие в раствор, анализировали методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), гельпроникающей хроматографии (ГПХ), газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и ИК-спектроскопии.

Анализ методом ВЭЖХ проводили на хроматографе Waters 600-MS с использованием колонки Phenomenex Luna C18(2) и УФ детектора Lambda-Max Model 481 LC Spectrophotometer с длиной волны 290 нм; элюент – смесь вода/ацетонитрил с соотношением 1:1, скорость подачи элюента – 0.5 мл/мин.

ГПХ осуществляли с помощью прибора Waters 600-MS с УФ детектором с длиной волны 290 нм и колонкой PSS MCX analytical 1000A (диаметр 8 мм, длина 300 мм, размер частиц 5 мкм, паспортный рабочий диапазон 0.2–110 кДа), элюент – 0.05 М водный раствор $NaNO_3$, скорость подачи элюента – 1 мл/мин.

Мономерный состав продуктов и их концентрацию определяли с помощью метода ГХ-МС. Анализ жидкой фазы проводили на хроматографе Кристалл 4000 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Thermo TR-5. Идентификацию продуктов проводили на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific Focus GC–DSQ II с использованием капиллярной колонки Thermo TR-5MS. Определение концентрации продуктов в жидкой фазе проводили методом внутреннего стандарта. В качестве стандартного вещества использовали фенол (в виде раствора в ацетонитриле, концентрация 0.1 мг/мл); весовые коэффициенты чувствительности принимали равными 1. Далее рассчитывали массовую долю продукта по отношению к количеству деполимеризованного лигнина:

$C_{\text{m}} = \frac{S_{\text{m}}}{S_{\text{PhOH}}} * C_{\text{PhOH}}$ (2), $\text{масс.}\,\% = \frac{C_{\text{m}}}{C_{\text{lg}}} * 100\ \%$ (3),

где C_{m} – концентрация продукта, C_{PhOH} – концентрация фенола, S_{m} – площадь пика продукта, S_{PhOH} – площадь пика фенола.

Общая концентрация всех растворимых продуктов C_{lg} деполимеризации лигнина, рассчитанная по формуле: $C_{\text{lg}} = (m_{\text{lg}} - m_{\text{тв.ост.}}) / V$ (4),

где m_{lg} – начальная масса лигнина, $m_{\text{тв.ост.}}$ – масса сухого твердого остатка после деполимеризации, V – объем ацетонитрила.

Результаты и их обсуждение

Методом ГХ-МС были идентифицированы следующие низкомолекулярные соединения: 2-метоксифенол, 2-метокси-4-метилфенол, 2-метокси-4-этилфенол, 2-метокси-4-пропилфенол; пиррол, N-метилпиррол, 2,4,6-триметилтриазин, N,N-диметилацетамид, ацетамид (рис. 1).

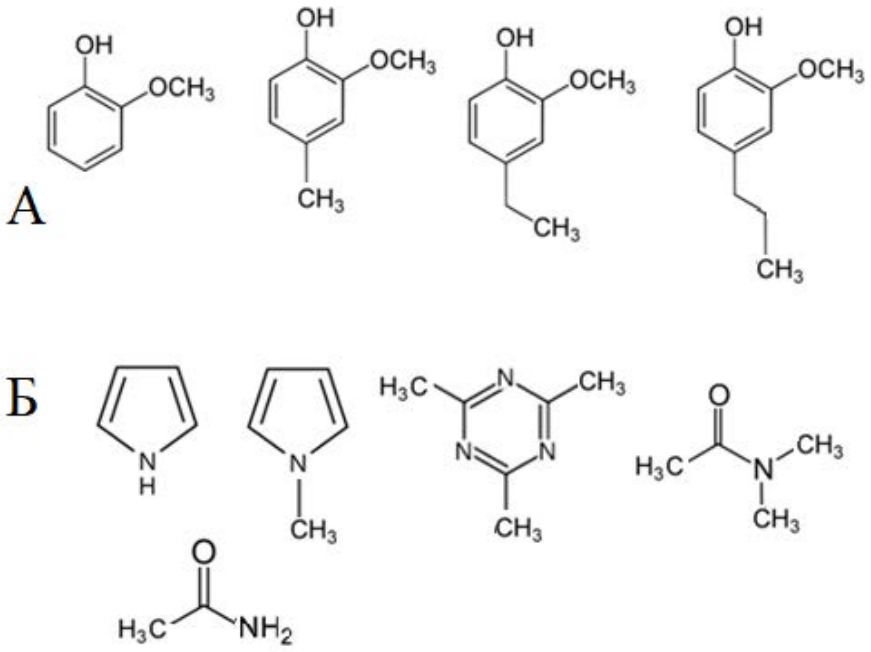


Рис. 1. Структурные формулы молекул, перешедших в раствор в результате деполимеризации лигнина (295°С и 7.6 МПа) и идентифицированных методом ГХ-МС: А –мономерные продукты деполимеризации лигнина; Б – продукты трансформации ацетонитрила

Данные элементного анализа продуктов деполимеризации приведены в таблице. Брутто-формула лигнина соответствует усредненной фенилпропановой единице. Элементный анализ сухого остатка после упаривания указывает на высокое содержание азота. Массовые концентрации CHNO для ацетамида очень близки к соотношению элементов в сухом остатке после упаривания ацетонитрила, поэтому можно допустить, что ацетамид – это основное вещество в сухом остатке раствора после упаривания ацетонитрила.

Таблица. Данные элементного анализа исходного лигнина и продуктов деполимеризации.

Образец	C%	H%	N%	O%	Брутто-формула
Лигнин сухой	61.3	4.5	0.5	33.7	$C_{10}H_8O_4$*
Твердый осадок	67.3	3.2	8.3	21.3	$C_9H_5NO_2$**
После упаривания	41.3	8.1	22.5	28.1	$C_{10}H_{25}N_5O_5$**

** Поскольку ошибка определения азота составляет 0.3%, содержанием азота в исходном лигнине пренебрегли. ** Высокое содержание азота в продуктах реакции обусловлено как тем, что ацетонитрил реагирует с лигнином и продуктами его деструкции, так и с олигомеризацией самого ацетонитрила.*

Методом ГПХ определены размеры и молекулярно-массовое распределение олигомерных продуктов деполимеризации лигнина (рис. 2-4). Размеры частиц составляют от 0.5 до 8 нм, максимальное количество – 4.8 нм. Масса частиц составляет от 10^3 до 10^6 Да с максимумом $22 \cdot 10^3$ Да.

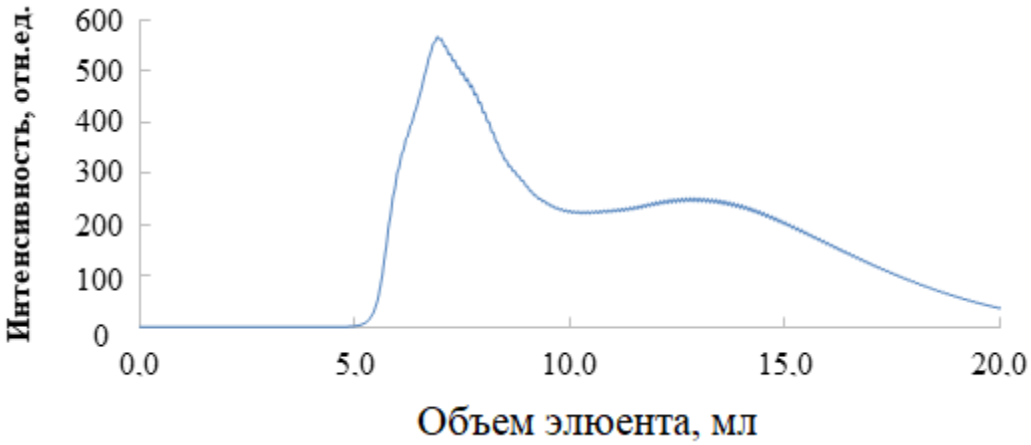


Рис. 2. ГПХ-хроматограмма раствора лигнина в ацетонитриле (295℃ и 7.6 МПа)

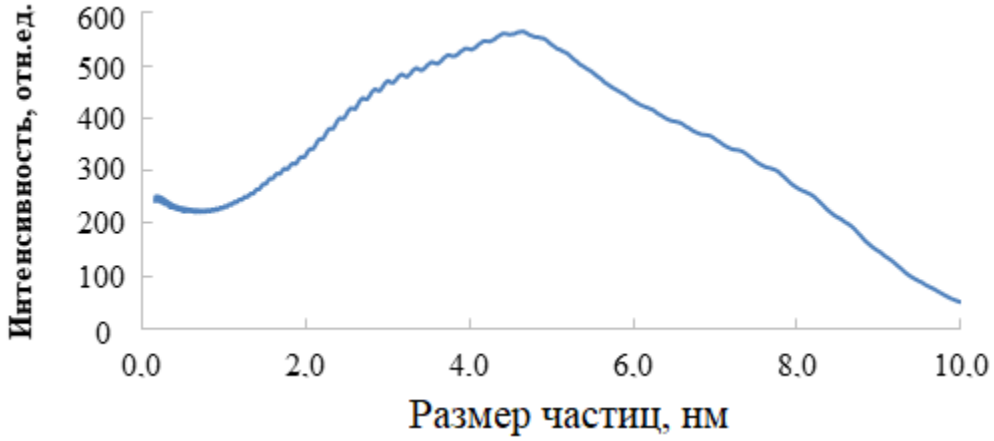


Рис. 3. Данные ГПХ по размеру растворимых моно- и олигомерных продуктов деполимеризации лигнина в ацетонитриле (295℃ и 7.6 МПа)

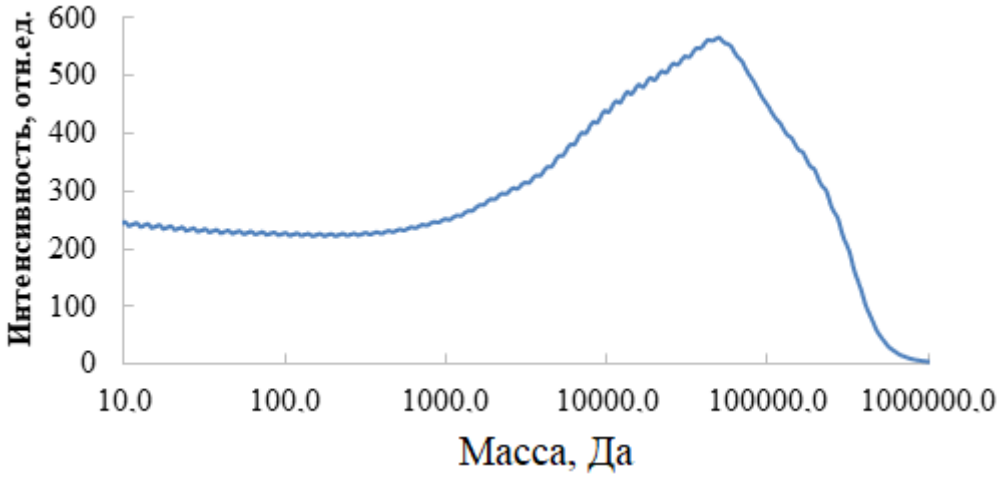


Рис. 4. Данные ГПХ по массе растворенных фрагментов лигнина после обработки ацетонитрилом (295℃ и 7.6 МПа)

ИК-спектр продуктов деполимеризации лигнина после упаривания раствора приведен на рис. 5. Данные ИК-спектрометрии подтверждают наличие полосы C=N при 1644 $см^{-1}$, характерной для иминов и амидов. Полагаем, что ИК-спектр сухого остатка после упаривания указывает на присутствие в нем ацетамида как основного соединения, который может образовываться при присоединении молекулы воды к ацетонитрилу.

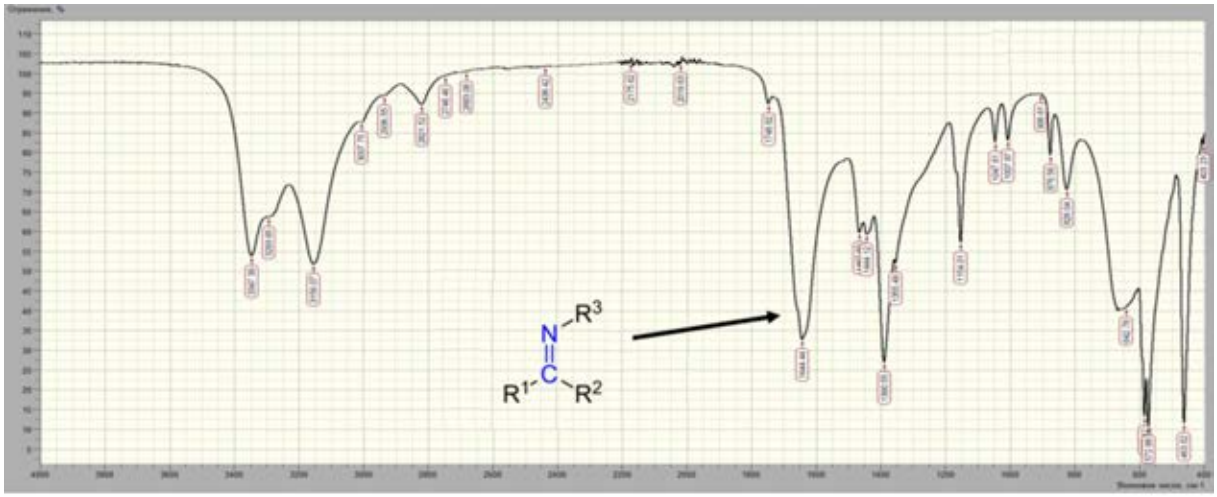


Рис. 5. ИК-спектр продуктов деполимеризации лигнина после упаривания раствора

Выводы

Деполимеризация лигнина эффективно протекает в ацетонитриле. Размеры частиц, перешедших в раствор, составляют от 0.5 до 8 нм, с максимумом распределения при 4.8 нм. Масса частиц составляет от 10^3 до 10^6 Да с максимумом $22 \cdot 10^3$ Да. Физико-химические данные показывают, что основным продуктом в сухом остатке, полученном после паривания раствора, является ацетамид.

Список литературы

1. Vásquez-Garay F., Carrillo-Varela I., Vidal C., Reyes-Contreras P., Faccini M., Mendonça R.T. A review on the lignin biopolymer and its integration in the elaboration of sustainable materials // Sustainability. 2021. Vol. 13(5). Art. 2697.
2. Poveda-Giraldo J.A., Solarte-Toro J.C., Alzate C.A.C. The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review // Renewable Sustainable Energy Rev. 2021. Vol. 138. Art. 110688.
3. Sun Z, Fridrich B, de Santi A, Elangovan S, Barta K. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals // Chem. Rev. 2018. Vol. 118(2). P. 614-678.
4. Sun R. C. Lignin source and structural characterization // ChemSusChem. 2020. Vol. 13(17). P. 4385-4393.
5. Боброва Н.А., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Мишанин И.И., Богдан В.И. Термическое и гетерогенно-каталитическое превращение гидролизного лигнина в 1,4-диоксане. // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 509. С. 102-108.
6. Боброва Н.А., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Мащенко Н.В., Коротаева А.М., Богородский С.Э., Богдан В. И. Двухстадийная термическая и гетерогенно-каталитическая трансформация гидролизного лигнина в среде сверхкритического н-гексана // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2024. Т. 19(2). С. 82-94.

7. Боброва Н.А., Мишанин И.И., Коклин А.Е., Богдан В.И. Трансформация гидролизного лигнина в водной среде в суб- и сверхкритических условиях. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т. 16(3). С. 19-24.
8. Bogdan T.V., Bobrova N.A., Koklin A.E. et al. Structure of aqueous solutions of lignin treated by sub- and supercritical water: Experiment and simulation // J. Molec. Liq. 2023. Vol. 383. Art. 122030.
9. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V. et al. Experimental and simulation study of lignin depolymerization in water–ethanol sub- and supercritical medium // J. Molec. Liq. 2024. Vol. 415. Art. 126284.
10. Деменин А.К., Мащенко Н.В., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. Деполимеризация гидролизного лигнина в водно-бензольной смеси. // Научные чтения Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Выпуск 1. Лунинские чтения 12 февраля 2025 г. Сборник статей. М.: КДУ, 2025. С.84-87.

Transformation of hydrolyzed lignin in acetonitrile

Demenin A.K.,[1*,2] Abarina V.A.,[3*,2] Mashchenko N.V.,[2] Bogdan T.V.,[2,3] Koklin A.E.,[2] Bogdan V.I.[2,3]

**Student*

[1] M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of of Biology, Moscow, Russia
[2]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[3] M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: demeninanton@yandex.ru

Depolymerization of hydrolyzed lignin in an acetonitrile medium was carried out at 295 °C. The products were analyzed by HPLC, GPC, gas chromatography, chromato-mass spectrometry, IR spectroscopy, and elemental analysis. The degree of depolymerization was 15-25%, and mono- and oligomeric lignin fragments converted into solution as a result of depolymerization range in size from 0.5 to 8 nm. Physico-chemical data show that the main product in the dry residue obtained after evaporation of the solution is acetamide.

Keywords: lignin, depolymerization, acetonitrile, supercritical conditions, acetamide

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-104-107
УДК 544.653.3 544.653.1 661.53 547.872

Безметальный катализ в электрохимическом способе получения аммиака

Дмитриев Д.А.,* Кузнецова И.И., Захаров В.Н., Культин Д.Ю., Лебедева О.К., Чернышев В.В., Асланов Л.А., Кустов Л.М.

**Студент*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: amid2006dd@gmail.com

В работе впервые с использованием микроволнового метода были синтезированы триазиновые кольца в узлах каркаса и молекулы 4,4-дипиридила как линкеры с ионами хлорида в качестве анионов. На основе полученного материала создан гибридный электрод-катализатор: графитовый субстрат и слой полимерного триазинового каркаса. Катализатор испытан в известной «зеленой» электрохимической реакции синтеза аммиака из водных растворов нитратов в стандартных условиях. Фарадеевская эффективность процесса составила около 30%.

Ключевые слова: безметальный катализ, триазиновый каркас, электрохимическая реакция синтеза аммиака, экологическая химия, рентгенофазовый анализ

Требования зеленой химии диктуют следующие условия для будущего эффективного синтеза аммиака, который должен заменить энергоемкий процесс Габера-Боша: процесс должен происходить при так называемых нормальных условиях (ambient conditions в мировой литературе) и энергия, затрачиваемая для реализации процесса, должна быть экологически чистой.
Этим условиям соответствуют электрокаталитические и фотокаталитические реакции. Электрокаталитическим процессам в настоящее время уделяется наибольшее внимание. Для синтеза аммиака могут быть применимы следующие три реакции:
$N_2 + H_2O$ + катодный ток на электрокатализаторе $\rightarrow NH_3$ (NRR)
NO_2^- + H_2O + катодный ток на электрокатализаторе $\rightarrow NH_3$ (NO_2RR)
NO_3^- + H_2O + катодный ток на электрокатализаторе $\rightarrow NH_3$ (NO_3RR)
Целевой реакцией может служить NRR, в то время как NO_3RR может служить моделью для поиска эффективных катализаторов, вследствие несложности исполнения и высокой точности определения концентрации продукта после проведения процесса.
Ковалентные триазиновые структуры (COF) в настоящее время привлекают значительное внимание исследователей. COF являются перспективными органическими катализаторами из-за их большой удельной поверхности и способности настраивать их электронную структуру за счет вариабельности электронодонорных и акцепторных компонентов каркаса [1-3].
Современное применение COFs не ограничивается известными реакциями, такими как электрокаталитическое получение H_2O_2 [4], но недавние разработки показали огромный потенциал катализаторов на основе COFs, особенно в реакции выделения кислорода (OER), реакции восстановления кислорода (ORR), реакции выделения водорода (HER) и реакция восстановления углекислого газа (CO_2RR) [5].

В этой работе был проведен новый синтез варианта COF с высоким содержанием азота [6], получившего название ковалентного триазинового каркаса (CTF). Впервые было изучено использование этого COF для реакции электрокаталитического восстановления нитратов [7,8].

С целью быстрого скрининга состава подходящего электрокатализатора нами предложен комплексный подход, включающий синтез гибридного рабочего электрода, способ уменьшения гидрофобности поверхности и электролиз при контролируемом токе. Результатом является получение значений FE Фарадеевской эффективности (выхода по току), которое можно считать основной характеристикой эффективности NO_3RR.

Экспериментальная часть

1,3,5-цианурoвый хлорид, 4,4’-бипиридил, толуол (Sigma-Aldrige), нитрат натрия (NaNO3, химическая чистота), сульфат натрия (NaOH, химическая чистота) использовали без дополнительной очистки. Во всех экспериментах использовалась дистиллированная вода. Для определения характеристик образцов CTF/grafite были использованы физико-химические методы элементного анализа и рентгенографии. Для определения условий протекания реакций синтеза аммиака использовали вольтамперометрию и хроноамперометрию с использованием потенциостатов Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Нидерланды-Швейцария) и PS-20 (SmartStat, Черноголовка, Россия) для анализа EIS. Все измерения потенциала и их приведение приведены относительно электрода сравнения Ag/AgCl. Концентрацию продуктов реакции (аммиака) определяли спектрофотометрически с использованием метода определения индофенола. Методы расчетов и формулы приведены в [8].

Результаты и их обсуждение

Синтез триазинового каркаса.

CTF готовили следующим образом: 0.19 г хлорида циануровой кислоты растворяли в 8.6 мл толуола. В емкость добавляли 0.25 г 4,4'-пиридина, и смесь помещали в микроволновый реактор на 1 ч при 100°C. Полученный осадок промывали шесть раз этанолом путем центрифугирования и высушивали при 120°C. Был получен кристаллический осадок изумрудно-зеленого цвета с выходом 75%.

Для соединения $(C_3N_3)(C_{10}H_8N_2)_{1.5}Cl_{2.0}$ результаты экспериментальных значений элементного анализа (C % 55.0%; H 3.62%; N 21.86%) удовлетворительно согласуются с теоретическими (C 56.39%; H 3.13%; N 21.93%) величинами. Рентгенограмма порошка CTF (рис. 1) совпадает с представленной в работе [6].

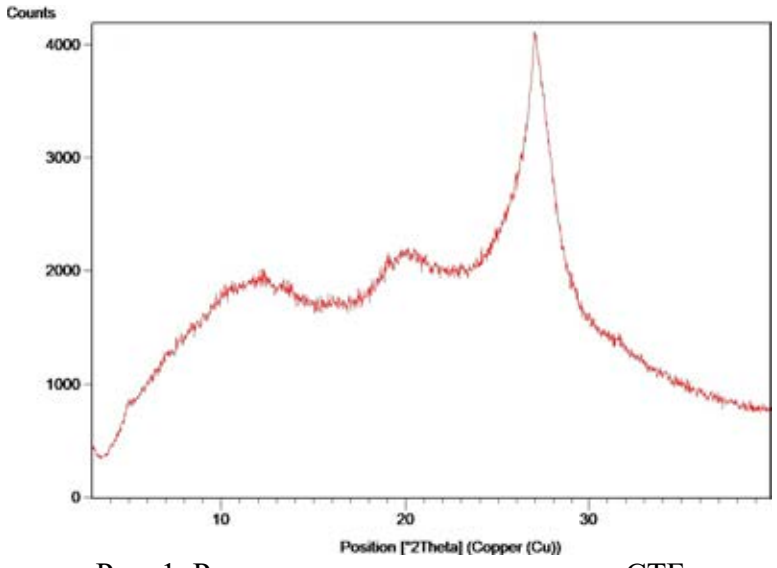


Рис. 1. Рентгенограмма для материала CTF

Электрохимические испытания

Полученный образец был исследован с использованием двух основных электрохимических методов. Сначала были измерены линейные зависимости тока от потенциала для определения условий синтеза NO_3RR (рис. 2). Как можно видеть, кривая, полученная с использованием электрода CTF/C, показывает значительно более высокую плотность тока по сравнению с графитовым электродом (с фоновой кривой) в диапазоне потенциалов от –0,6 В до –1,6 В, что указывает на реакцию синтеза NO_3RR.

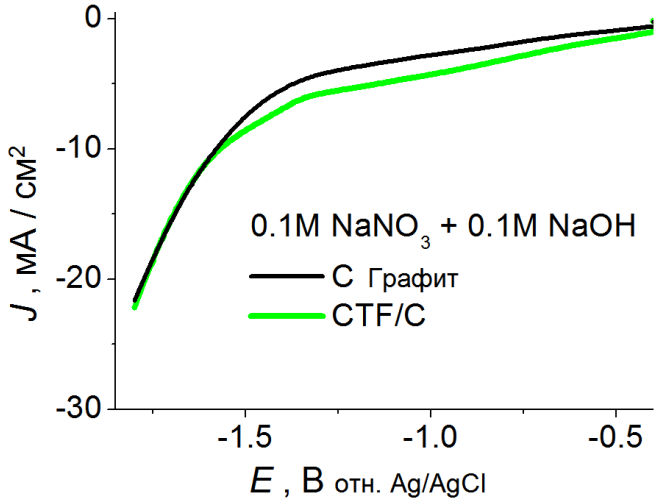


Рис. 2. Линейные вольтамперные кривые, скорость сканирования потенциала 50 мВ/с, состав электролита и электроды указаны на рисунке

Согласно литературным данным, при напряжении выше –1,6 В происходит активное выделение водорода, что является конкурентным и нежелательным процессом. При напряжении ниже –0,6 В кривые совпадают, а плотности тока равны нулю, что означает, что реакции не происходят. Поэтому для NO_3RR был выбран рабочий потенциал –1,3 В. Процесс NO_3RR был измерен для двух электродов при электролизе (второй метод) при постоянном потенциале –1,3 В. Расчеты показали, что Фарадеевская эффективность NO_3RR составляет 31%.

Выводы

- Катионный триазин-радикальный каркас, содержащий хлорид-ионы в качестве анионов, был впервые синтезирован с использованием микроволнового метода.
- Полученный материал охарактеризован и подтвержден элементным анализом и рентгенофазовым методом.
- Синтезирован гибридный электрод-катализатор, состоящий из графитового субстрата и слоя полимерного триазинового каркаса.
- Катализатор испытан в «зеленой» электрохимической реакции синтеза аммиака из водных растворов нитратов при комнатной температуре и давлении 1 атм.
- Фарадеевская эффективность процесса составила 31%, что открывает дальнейшие перспективы и новые возможности безметального катализа в процессе получения аммиака.

Работа выполнена при финансовой поддержке Проектов-госзадания №. АААА-А21-121011590083-9 и АААА-А21–122040600057-3. Микроволновый синтез образца выполнен на приборе NOVA 2S (КНР).

Список литературы
1. Liang A., Li W., Li A., Peng H., Ma G., Zhu L., Lei Z., Xu Y. Covalent triazine frameworks materials for photo- and electro-catalysis // Nano Res. 2024. Vol. 17(9). P. 7830-7839
2. Liao L., Li M., Yin Y., Chen J., Zhong Q., Du R., Liu S., He Y., Fu W., Zeng F. Advances in the Synthesis of Covalent Triazine Frameworks // ACS Omega. 2023. Vol. 8(5). P. 4527-4542.
3. Wang Z., Zou X., Lv M., Zhang B. Covalent triazine frameworks (CTFs) drive innovative advances in rechargeable metal-ion batteries: a review // Energy Mater. 2024. Vol. 4(6), N-A.
4. Mehta S., Elmerhi N., Kaur S., Mohammed A.K., C. Nagaiah T.C., Shetty D. Modulating Core Polarity in Metal‐free Covalent Organic Frameworks for Selective Electrocatalytic Hydrogen Peroxide Production // Angew. Chem. Int. Ed. 2025. Vol. 64(5). e202417403.
5. Alka, Janak, Khullar S., Kumar R. Covalent organic frameworks as emerging photocatalysts and electrocatalysts for renewable energy conversion //Chem. Commun. 2025. Vol. 61. P. 13236–13315.
6. Bourlinos A.B., Dallas P., Sanakis Y., Stamopoulos D., Trapalis C., Niarchos D. Synthesis and characterization of a p-conjugate, covalent layered network derived from condensation polymerization of the 4,4’-bipyridine-cyanuric chloride couple // Eur. Polym. J. 2006. Vol. 42. P. 2940-2948.
7. Lebedeva O., Kultin D., Zakharov V., Kuznetsova I., Aslanov L., Kustov L. Triazine derivatives as metal-free electrocatalysts: do three nitrogen atoms mimic a metal? // Sustainable Energy Fuels. 2025. Vol. 9. P.1464-1479.
8. Lebedeva O. Zakharov V., Kuznetsova I., Kultin D., Chernyshev V., Kalmykov R., Savilov S., Dunaev S., Aslanov L., Kustov L. Green Synthesis of the Triazine Derivatives and their Application for the Benign of Nitrate Reduction to Ammonia // Chem. Eur. J. 2024. e202402075.

Metal-free catalysis in an electrochemical process for the production of ammonia

Dmitriev D.A.,* Kuznetsova I.I., Zakharov V.N., Kultin D.Yu., Lebedeva O.K., Chernyshev V.V., Aslanov L.A., Kustov L.M.
**Student*
Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: amid2006dd@gmail.com

In this work, for the first time, triazine rings in the nodes of the framework and 4,4-dipyridyl molecules in the linker nodes with chloride ions as anions were synthesized using the microwave method. Based on the obtained material, a hybrid electrode-catalyst was created: a graphite substrate and a layer of a polymer triazine framework. The catalyst was tested in the well-known "green" electrochemical reaction for the synthesis of ammonia from aqueous nitrate solutions under standard conditions. The Faraday efficiency of the process was about 30%.
Keywords: metal-free catalysis, triazine framework, electrochemical reaction of ammonia synthesis, green chemistry, X-ray phase analysis

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-108-112
УДК 544.47

Галлуазитные трубки – «нанореакторы» синтеза углеводородов из CO и H_2

Елисеев О.Л.,[1*] Мазурова К.М.,[2] Казанцев Р.В.,[1] Смирнова Е.М.,[2] Демихова Н.Р.,[2] Ставицкая А.В.[2]

**заместитель директора по научной работе*
[1]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: oleg@ioc.ac.ru

Процессы «газ в жидкость», «уголь в жидкость», «биомасса в жидкость» являются перспективными процессами для производства горюче-смазочных материалов, высокочистых парафинов, продуктов основного органического синтеза из ненефтяного сырья. Актуальной является задача повышения активности и селективности катализаторов гидрирования CO. Нами впервые предложено использовать в качестве носителя для Ru и Ru-Co катализаторов синтеза Фишера–Тропша природный алюмосиликат галлуазит, имеющий уникальное строение нанотрубок. Описаны методы приготовления моно- и биметаллических Ru и Co катализаторов с селективной локализацией кристаллитов металлов внутри и снаружи нанотрубок, их физико-химические и каталитические свойства.

Ключевые слова: синтез-газ, высшие углеводороды, галлуазит, кобальтовые катализаторы, синтез Фишера–Тропша

Получение высших углеводородов каталитической конверсией CO и H_2, известное как синтез Фишера-Тропша (СФТ), в настоящее время является ключевым процессом технологий «газ-в-жидкость», «уголь-в-жидкость», «биомасса-в-жидкость» — производства углеводородного сырья из ненефтяных источников. Эти технологии позволяют получать высококачественное дизельное топливо, авиационный керосин, базовые масла, твердые парафины, а также линейные альфа-олефины и ряд других полупродуктов нефтехимии [1, 2]. Актуальность исследований в области СФТ обусловлена необходимостью диверсификации сырьевой базы топливной и нефтехимический промышленности, привлечения возобновляемых сырьевых ресурсов, рационального использования доступных для отдельных территорий видов углеводородного сырья (природный газ, уголь). Возрастающий во всем мире интерес к СФТ иллюстрируется резким ростом публикационной активности в этой области в последнее время — более 11 тысяч публикаций по базе данных WoS за 2000–2024 гг., что более чем в шесть раз превышает их число за предыдущие 30 лет [2].

Хорошо известно, что свойства нанесенных катализаторов во многом определяются характеристиками носителя — его химической природы и текстуры. Для приготовления катализаторов СФТ типично использование оксидных носителей, таких как Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, CeO_2, MgO, аморфных алюмосиликатов, цеолитов. Большое внимание привлекают

также синтетические углеродные материалы [3,4]. Мезопористые носители позволяют формировать кристаллиты нанесенного металла оптимального размера и повышать селективность по целевым жидким углеводородам за счет облегчения диффузии крупных молекул по мезопорам [5–7].

Галлуазит — уникальный природный алюмосиликат, образующий наноразмерные трубки в виде свернутых каолиновых листов. Их внешний диаметр составляет 50–60 нм, внутренний — 10–30 нм, длина 0.5–1.5 мкм. Внутренняя поверхность сложена алюмогидроксильными октаэдрами и положительно заряжена, внутренняя — из кремнекислородных тетраэдров заряжена отрицательно [8].

Мы использовали галлуазит в качестве носителя для приготовления Ru и RuCo катализаторов СФТ.

Экспериментальная часть

Разработанные нами процедуры синтеза позволили селективно наносить металлы на внутреннюю поверхность нанотрубок [9, 10]. Для селективного внесения наночастиц Ru внутрь галлуазитных трубок последние были предварительно обработаны растворами лигандов-комплексообразователей — ЭДТА, карбамида, ацетоназина — под действием ультразвука. Затем на полученный материал наносили $RuCl_3$ из ацетонового раствора. Соль восстанавливали до металла обработкой $NaBH_4$. Для приготовления катализатора Co/Hall использовали метод пропитки водным раствором нитрата с последующим прокаливанием, кобальт при этом осаждался как внутрь, так и снаружи нанотрубок. Катализаторы RuCo@Hall готовили, нанося $RuCl_3$ из спиртового раствора с последующей микроволновой обработкой в течение 10 мин. После высушивания и восстановления рутения $NaBH_4$ или водородом материал пропитывали водным раствором $Co(NO_3)_2$, высушивали и прокаливали. Полученные таким путем катализаторы содержали металл внутри нанотрубок галлуазита (Рис. 1).

Катализаторы были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ТПВ, ТПД NH_3, ICP-AES, XRD, XPS, электронной микроскопии. Каталитические эксперименты проводили в проточной установке с трубчатым реактором под давлением, продукты анализировали хроматографически.

Результаты и их обсуждение

Изотермы адсорбции азота на Ru@Hall принадлежат к IV типу, подтверждая сохранения мезопористой структуры при внесении металла. Средний размер кристаллитов Ru по данным ПЭМ составил 3.5 нм. Кислотность катализаторов зависела от применяемого лиганда, она снижалась при обработке карбамидом и повышалась при обработке ЭЖТА и ацетоназином (Табл. 1).

Таблица 1. Некоторые характеристики катализаторов Ru@Hall

Образец	Ru, масс.%	Удельная поверхность, $м^2/г$	$\bar{d}_{Ru}$, нм (ПЭМ)	Кислотность, $мкмоль_{NH3}/г$
Hall	–	66	–	178
Ru@ Hall-ЭДТА	2.0	63	3.5	315
Ru@ Hall-карбамид	2.0	60	3.5	129
Ru@Hall-ацетоназин	2.2	58	3.5	250

По активности в гидрировании CO все катализаторы Ru@Hall оказались близки, но их селективность значительно различалась в зависимости от использованного лиганда. Селективность по метану линейно коррелировала с кислотностью поверхности.

Наиболее селективный по целевым высшим углеводородам образец получен при использовании карбамида как лиганда (Табл. 2).

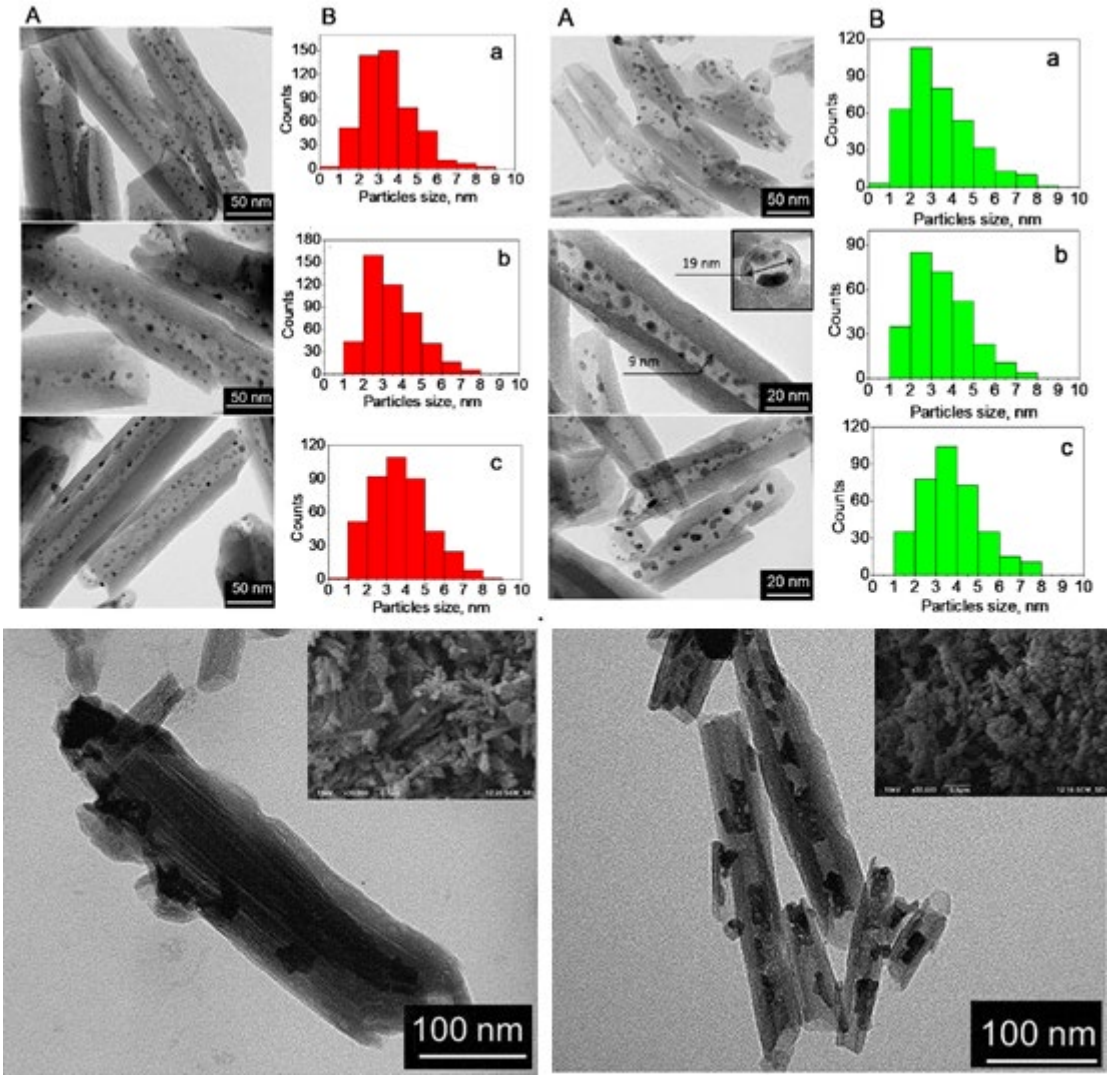


Рис. 1. ПЭМ-изображения Ru@Hall и гистограммы распределения частиц Ru по размерам (вверху); Co/Hall (внизу слева); RuCo@Hall (внизу справа)

Таблица 2. Каталитические свойства Ru@Hall. Условия: CO/H_2 = ½, P 1 MPa, T 260°C

Образец	X_{CO}, %	A, ммоль$_{CO}$ /моль$_{Ru}$с	Селективность, %			олефины в C_2-C_4, %
			CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	
Ru@ Hall-ЭДТА	15.6	29.3	52.8	20.3	26.7	38
Ru@ Hall-карбамид	17.8	33.4	19.9	1.6	78.0	0
Ru@Hall-ацетоназин	18.8	32.1	28.8	3.2	67.7	0

Биметаллические катализаторы содержали 14.5 % Co и 0.12–0.15 % Ru. Присутствие рутения снизило средний размер кристаллитов Co^0 более чем вдвое, соответственно повысив дисперсность (Табл. 3). Восстанавливаемость кобальта также увеличилась в присутствии Ru, что видно по смещению пиков на кривых ТПВ на 70–140°C в сторону

низких температур. Лучшая восстанавливаемость Co в RuCo@HNT-$NaBH_4$ может быть обусловлена промотирующим действием остаточного бора, присутствие которого в катализаторе было доказано фотоэлектронной спектроскопией. Элементное картирование показало более равномерное распределение Co по поверхности в биметаллическом катализаторе.

Таблица 3. Некоторые характеристики катализаторов Co/Hall и RuCo@Hall

Образец	Удельная поверхность, $м^2/г$	$\overline{d}_{Co}$, нм (XRD)	$\overline{d}_{Ru}$, нм (ПЭМ)	D_{Co}, %
Co/Hall	63	11.6	–	8.3
RuCo@ Hall-H_2	59	5.6	1.9	17.1
RuCo@ Hall-$NaBH_4$	64	4.9	2.6	19.6

Таблица 4. Каталитические свойства Co/Hall и RuCo@Hall.
Условия: CO/H_2 = ½, P 2 MPa, T 210°C

Образец	X_{CO}, %	A, ммоль$_{CO}$ /моль$_{Co}$с	Селективность, %		
			CH_4	C_2-C_4	C_{5+}
Co/Hall	7.4	0.61	8.1	11.8	80.0
RuCo@ Hall-H_2	18.4	1.21	16.3	18.5	64.4
RuCo@ Hall-$NaBH_4$	24.6	1.62	11.9	8.7	79.1

Выводы

Биметаллические катализаторы закономерно оказались значительно более активны в СФТ, чем Co/Hall, что объясняется лучшей восстанавливаемостью кобальта и более высокой его дисперсностью. Однако селективность при введении Ru смещалась в сторону легких углеводородов, что вероятно объясняется его гидрирующим действием. Довольно высокая селективность по углеводородам C_{5+} катализатора RuCo@ Hall-$NaBH_4$ объясняется, вероятно, наибольшим количеством натрия (0.06 % по данным ICP-AES), попадающего туда не только из галлуазита, но и из $NaBH_4$. Известно, что подщелачивание усиливает полимеризующую функцию Co и Fe катализаторов СФТ [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 24-73-10225

Список литературы

1. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. No 5. P. 1692–1744.
2. Yohannes A., Gates I. A century of evolution: Progress and milestones in Fischer-Tropsch synthesis // Coord. Chem. Rev. 2026. Vol. 547. Art. 217096.
3. Adesina A.A. Hydrocarbon synthesis via Fischer–Tropsch reaction: travails and triumphs // Appl. Catal. A: General. 1998. Vol. 138. P. 345–367.
4. Chen Y., Wei J., Duyar M.S., Ordomsky V.V., Khodakov A.Y., Liu Y. Carbon-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // Chem. Soc. Rev. 2021. Vol. 50. P. 2337–2366.
5. Wang Y., Noguchi M., Takahashi Y., Ohtsuka Y. Synthesis of SBA-15 with different pore sizes and the utilization as supports of high loading of cobalt catalysts // Catal. Today. 2001. Vol. 68. P. 3–9.

6. Ohtsuka Y, Arai T., Takasaki S., Tsubouchi N. Fischer-Tropsch Synthesis with Cobalt Catalysts Supported on Mesoporous Silica for Efficient Production of Diesel Fuel Fraction // Energy & Fuels. 2003. Vol. 17. P. 804-809.
7. Zeng S., Su H., Ding. N., Yu S., Liu K. Co/SBA-16: Highly selective Fischer-Tropsch synthesis catalyst towards diesel fraction // J. Fuel Chem. Technol. 2014. Vol. 42(4). P. 449–454.
8. Lvov Y., Abhishek P., Fu Y., Fakhrullin R., Kryuchkova M., Batasheva S., Stavitskaya A., Glotov A., Vinokurov, V. Interfacial Self-Assembly in Halloysite Nanotube Composites. // Langmuir. 2019. Vol. 35. P. 8646–8657.
9. Stavitskaya A., Mazurova K., Kotelev M., Eliseev O., Gushchin P., Glotov A., Kazantsev R., Vinokurov R. Ruthenium-Loaded Halloysite Nanotubes as Mesocatalysts for Fischer–Tropsch Synthesis // Molecules. 2020. Vol. 25(8). P. 1764–1774
10. Mazurova K., Glotov A., Kotelev M., Eliseev O., Gushchin P., Rubtsova M., Kazantsev R., Vinokurov V., Stavitskaya A. Natural aluminosilicate nanotubes loaded with RuCo as nanoreactors for Fischer-Tropsch synthesis // Science and Technology of Advanced Materials. 2022. Vol. 23 (1). P. 17–30.
11. Davis B.H. Fischer-Tropsch Synthesis: Comparison of Performances of Iron and Cobalt Catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. Vol. 46. P. 8938–8945.

Halloysite tubes as "nanoreactors" for the synthesis of hydrocarbons from CO and H_2

Eliseev O.L.,[1*] Mazurova K.M.,[2] Kazantsev R.V.,[1] Smirnova E.M.,[2] Demikhova N.R.,[2] Stavitskaya A.V.[2]

**Deputy Director of science*

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2]I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia

E-mail: oleg@ioc.ac.ru

Gas-to-liquid, coal-to-liquid, and biomass-to-liquid processes are promising routs to motor fuels, lubricants, high-purity paraffins, and basic organic synthesis products from non-petroleum feedstocks. Improving the activity and selectivity of CO hydrogenation catalysts is still an issue. We are the first to propose using halloysite, a natural aluminosilicate with a unique nanotube structure, as a support for Ru and Ru-Co Fischer–Tropsch synthesis catalysts. Methods for preparing mono- and bimetallic Ru and Co catalysts with selective localization of metal crystallites inside and outside the nanotubes, as well as their physicochemical and catalytic properties, are described.

Keywords: synthesis gas, higher hydrocarbons, Halloysite, cobalt catalysts, Fischer–Tropsch synthesis

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-113-116
УДК 544.015.4, 544.22, 544.723.2

Планарные дефекты как фактор подвижности каркаса в кремнезёмах с топологией MFI

Енбаев З.С.,* Николаенко Я.И., Костюков И.А., Касьянов И.А., Никифоров А.И.

**Аспирант*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: zakhar.enbaev@chemistry.msu.ru

В работе на серии кремнезёмов топологии MFI с контролируемым уровнем замещения гетероатомов (Si/Me ≈ 40, Me = Ti, Ga, Al) и двумя морфологиями кристаллов показано, что подвижность каркаса и связанный с ней адсорбционно- и температурно-индуцированный фазовый переход ($P2_1/c \rightleftarrows Pnma$) являются не только функцией состава, а в решающей степени определяются микроструктурой. На микроснимках ПЭМ обнаружены планарные малоугловые доменные границы, которые коррелируют с исчезновением перехода в случае сферической морфологии кристаллов. Тем самым, на примере MFI как модельной каркасной системы продемонстрировано, что плоскостные дефекты могут "выключать" согласованную перестройку каркаса, влияя на профиль изотерм адсорбции и корректность оценки микропор.

Ключевые слова: цеолиты MFI, кремнезёмы, адсорбция, фазовые переходы, двумерные дефекты, рентгенофазовый анализ, низкотемпературная адсорбция азота, просвечивающая электронная микроскопия

Широко используемые в качестве носителей и катализаторов материалы с топологией MFI (ZSM-5, силикалит-1, TS-1 и др.) демонстрируют обратимые превращения типа «ферроэластик-параэластик» между моноклинной и орторомбической модификациями, индуцируемые температурой и/или адсорбцией (N_2, Ar, бензол, ксилолы и др.) [1]. Такие превращения определяют по изменению профиля характерных рефлексов в порошковой рентгеновской дифракции, а также по аномалиям низкотемпературных изотерм адсорбции (дополнительный подъём в области низких относительных давлений), которые связывают с кооперативной перестройкой каркаса [2].

Вместе с тем, данные эффекты существенно варьируются от образца к образцу: в одних случаях переход проявляется отчётливо, в других – оказывается подавленным или проявляется лишь как уширение без однозначного расщепления [3]. Причины такой вариативности остаются недостаточно изученными. В настоящей работе была проверена гипотеза о том, что решающим фактором в данном поведении является микроструктура кристаллов (планарные дефекты/малоугловые границы доменов), способная нарушать согласованность перестройки каркаса и тем самым "выключать" макроскопические проявления фазового перехода.

Экспериментальная часть

Гидротермальным методом синтеза получена серия образцов топологии MFI с близким уровнем изоморфного замещения (Si/Me = ∞ и Si/Me ≈ 40, где Me = Ti, Ga, Al) и двумя морфологиями кристаллов: sphere (сфероподобные частицы) и plate (пластинчатые кристаллы). Для сопоставления применён комплекс физических методов: (1)

низкотемпературная адсорбция N_2 (77 K) с анализом области $p/p_0 \leq 0.35$; (2) порошковая рентгеновская дифракция при 303 K и 83 K с анализом области $2\theta \approx 22.5\text{-}25.0°$; (3) просвечивающая электронная микроскопия для выявления плоскостных дефектов и доменных границ; (4) спектроскопия ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al и ^{71}Ga и спектроскопия КР для титансиликалитов с целью подтверждения сопоставимого состояния гетероатомов и исключения наличия рентгеноаморфных оксидных фаз, которые могли бы влиять на форму изотерм и/или проявление фазового перехода. Далее названия объектов исследования будут представлены по формуле «XS-Y», где X = A (Al), G (Ga), T (Ti) или отсутствует в случае силикалита-1, а Y = sphere/plate.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции в области низких относительных давлений. Для образцов пластинчатой морфологии наблюдают выраженную ступень в диапазоне $p/p_0 \sim 0.10\text{-}0.20$, тогда как для образцов сферической морфологии изотермы в той же области более гладкие независимо от наличия и типа гетероатомов в структуре. Такое поведение согласуется с адсорбционно-индуцированной перестройкой каркаса, приводящей к "дополнительному" поглощению азота при фиксированном значении p/p_0.

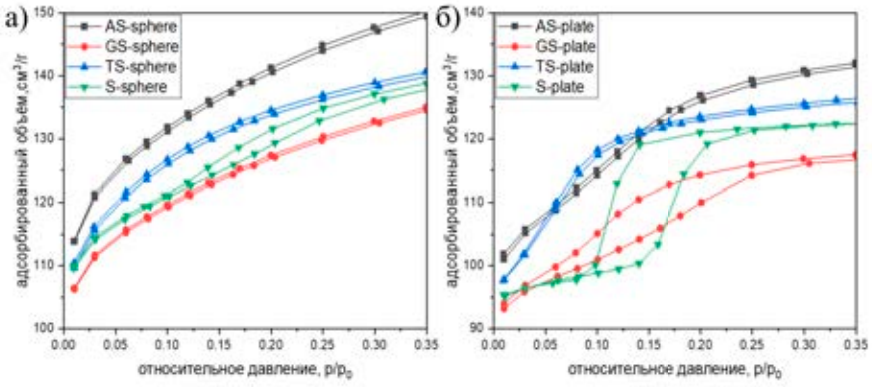


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции N_2 в области $p/p_0 = 0\text{-}0.35$:
а) серии AS/GS/TS/S-sphere; *б*) серии AS/GS/TS/S-plate

Для проверки структурной природы адсорбционных различий сопоставлены дифрактограммы образцов при 303 K и 83 K (рис. 2). Для образца TS-plate при охлаждении наблюдают расщепление рефлексов 133-313 (пространственная группа Pnma) на отражения, характерные для моноклинной фазы (пространственная группа $P2_1/c$,) тогда как для образца TS-sphere кривые практически совпадают. Это указывает на сохранение кооперативной перестройки в случае пластинчатых кристаллов и подавление макроскопического проявления перехода в случае сфероподобных частиц.

По микроснимкам ПЭМ выявлена принципиальная разница микроструктуры образцов разной морфологии. Для титансиликалита сферической морфологии (рис. 3,*а*) наблюдают дефектные области с полосчатым контрастом и сменой локальной ориентации решётки, соответствующие малоугловым границам доменов сдвига и кручения. Такая сеть плоскостных дефектов может разрывать дальнодействующую кооперативность перестройки каркаса. В случае пластин титансиликалита (рис. 3,*б*) решётка более однородна, и выраженная сеть дефектов не обнаружена, что согласуется с сохранением подвижности каркаса и проявлением фазового перехода.

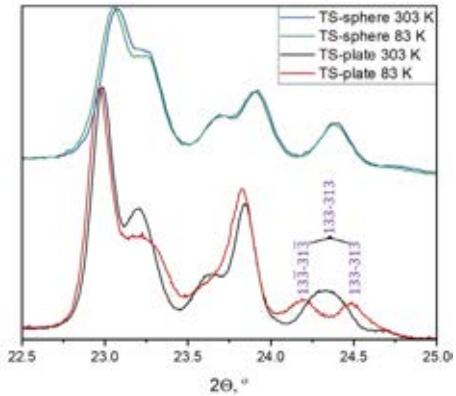


Рис. 2. Дифрактограммы в области 2θ = 22.5-25.0° для образцов TS-sphere и TS-plate при 303 K и 83 K. Для TS-plate при 83 K проявляется расщепление в исследуемой области

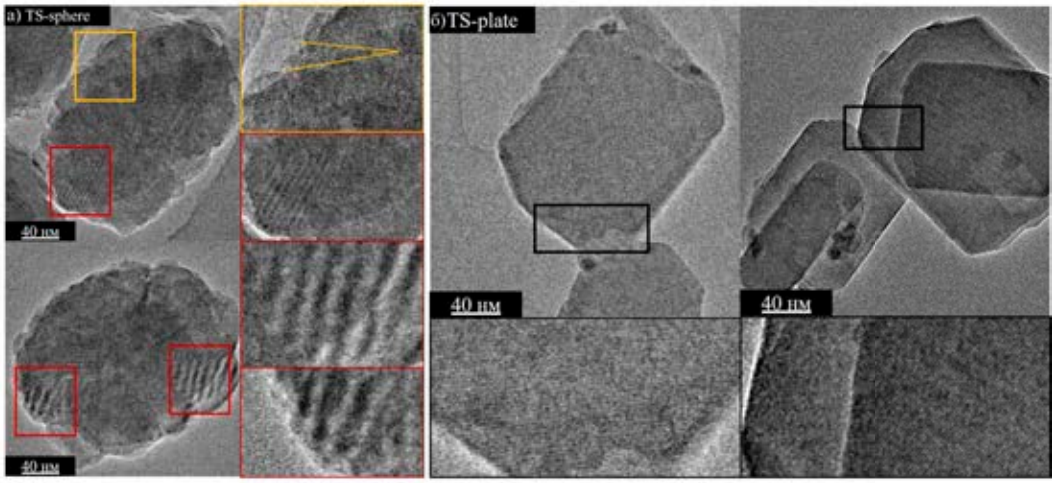


Рис. 3. (а) ПЭМ-микроснимки образца TS-sphere. Цветные рамки отмечают дефектные области; справа приведены увеличения, показывающие малоугловые границы сдвига (жёлтая рамка) и кручения в виде муарового узора (красные рамки); (б) ПЭМ-микроснимки образца TS-plate. Черные рамки отмечают области, приведенные в увеличении; решетка более однородна, плоскостные дефекты отсутствуют

Спектроскопические данные (рис. 4) подтверждают сопоставимое состояние гетероатомов в парах plate/sphere и позволяют исключить вклад рентгеноаморфных оксидных фаз как причины подавления перехода. Следовательно, "выключение" фазового перехода в случае сферической морфологии следует связывать именно с микроструктурой кристаллов.

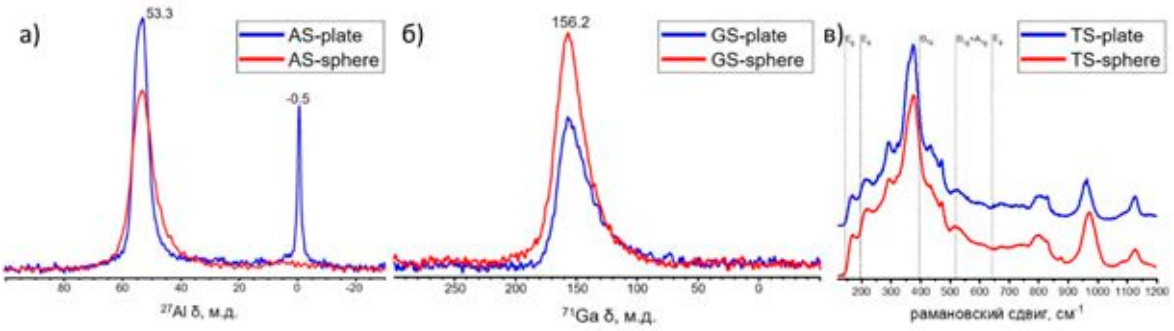


Рис. 4. (а) ^{27}Al ЯМР спектры образцов AS-plate и AS-sphere; (б) ^{71}Ga ЯМР спектры образцов GS-plate и GS-sphere; (в) рамановские спектры образцов TS-plate и TS-sphere (150-1200 см$^{-1}$)

Выводы

По результатам данной работы можно сделать следующие выводы:

1. Для пластинчатой морфологии кремнезёмов с топологией MFI фиксируют аномалию в изотермах низкотемпературной адсорбции в области низких относительных давлений p/p_0 и структурный отклик в порошковых дифрактограммах при охлаждении, согласующиеся с кооперативной перестройкой каркаса.
2. Для сферической морфологии указанные проявления подавлены; по микроснимкам ПЭМ выявлены плоскостные дефекты в виде малоугловых границ доменов типа сдвига и кручения, подавляющие подвижность каркаса.
3. Спектроскопические данные исключают наличие рентгеноаморфных оксидных фаз и их потенциальное влияние на существование перехода.
4. При интерпретации адсорбционных данных MFI-кремнезёмов необходимо учитывать микроструктуру, поскольку плоскостные дефекты могут изменять форму изотерм.

Исследование выполнено в рамках госзадания «Физикохимия поверхности, адсорбции и катализ» (номер АААА-А21-121011990019-4). Анализ фазового состава образцов силикалитов с топологией MFI выполнен при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты».

Список литературы

1. Cho H.S., Miyasaka K., Kim H., Kubota Y., Takata M., Kitagawa S., Ryoo R., Terasaki O. Study of argon gas adsorption in ordered mesoporous MFI zeolite framework // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116(48). P. 25300–25308.
2. Ardit M., Martucci A., Cruciani G. Monoclinic–orthorhombic phase transition in ZSM-5 zeolite: spontaneous strain variation and thermodynamic properties // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119(13). P. 7351–7359.
3. Marra G.L., Artioli G., Fitch A.N., Milanesio M., Lamberti C. Orthorhombic to monoclinic phase transition in high-Ti-loaded TS-1: an attempt to locate Ti in the MFI framework by low temperature XRD // Microporous Mesoporous Mater. 2000. Vol. 40(1–3). P. 85–94.

Planar defects as a factor of framework flexibility in MFI-type silicas

Enbaev Z.S.,* Nikolaenko Y.I., Kostyukov I.A., Kasyanov I.A., Nikiforov A.I.

**Graduate student*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: zakhar.enbaev@chemistry.msu.ru

In this study, using a series of MFI silicas with controlled heteroatom substitution levels (Si/Me ≈ 40, Me = Ti, Ga, Al) and two crystal morphologies, we demonstrated that framework mobility and the associated adsorption- and temperature-induced phase transition ($P2_1/c \rightleftarrows Pnma$) are not solely a function of composition but are crucially determined by microstructure. TEM micrographs revealed planar low-angle domain boundaries, which correlate with the disappearance of the transition in the case of spherical crystal morphology. Thus, using MFI as a model framework system, we demonstrated that in-plane defects can "switch off" cooperative framework rearrangement, ensuring the correctness of micropore estimation in silicas based on adsorption data.

Keywords: zeolites, silicas, adsorption, phase transitions, two-dimensional defects, powder X-ray diffraction, low-temperature nitrogen adsorption, transmission electron microscopy

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-117-121
УДК 541.128.13:524.941.8’952:547.211:546.34’65

Особенности структуры и каталитические свойства в углекислотной конверсии метана каталитического материала на основе никельсодержащего слоистого двойного гидроксида магния-алюминия

Ермаков Е.В.,[1*] Локтев А.С.,[1,2] Садовников А.А.,[1] Дедов А.Г.[1,2]

**Аспирант*
[1]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Российская академия наук, Москва, Россия
[2]Российский государственный университет нефти и газа ((национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина Москва, Россия
E-mail: ermakov_ev@ips.ac.ru

Синтезирован и исследован стабильный и устойчивый к зауглероживанию катализатор углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Катализатор получен на основе никельсодержащего слоистого двойного гидроксида алюминия-магния. Катализатор показал выходы водорода и CO ~90% и в процессе катализа сохранил слоистую гидроталькитоподобную структуру.

Ключевые слова: углекислотная конверсия метана, катализ, никель, слоистый двойной гидроксид магния-алюминия, синтез-газ

В последние годы мировое сообщество серьёзно озаботилось эффектом глобального потепления вследствие выбросов в атмосферу парниковых газов антропогенного происхождения. По данным за 2024 год наибольшей долей среди парниковых газов обладают углекислый газ (74.5 %) и метан (17.9 %) [1]. Часть выделяемых газов может быть эффективно переработана в полупродукты нефтехимии путём каталитической конверсии. Углекислотная конверсия метана (УКМ) является процессом, катализируемым переходными металлами и металлами платиновой группы, позволяющим перерабатывать углекислый газ и метан с получением синтез-газа с соотношением $CO : H_2 = 1:1$. Это позволяет его использовать в синтезах Фишера-Тропша и диметилового эфира, процессах гидроформилирования. Эффективными катализаторами УКМ являются сложнооксидные материалы, получаемые на основе слоистых двойных гидроксидов гидроталькитоподобной структуры. Гидроталькиты – это класс материалов, который может быть представлен формулой $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2][A_{x/n}^{n-}]\cdot zH_2O$, в составе которых присутствуют двух- и трёхвалентные металлы, а также анионы, заполняющие межслоевое пространство [2].
Целью настоящей работы являлись синтез, изучение физико-химических и каталитических свойств в УКМ никельсодержащего катализатора на основе слоистого двойного гидроксида магния-алюминия.

Экспериментальная часть

Синтез никельсодержащего слоистого двойного гидроксида состава $Ni_{0,175}Mg_{5,825}Al_2(OH)_{16}CO_3\cdot zH_2O$, обозначенного Ni-MgAlГТ проводился методом pH-контролируемого соосаждения. Полученный осадок подвергали старению, промывали, высушивали и прокаливали при 900 °C. Катализатор исследовался методами РФА,

РФлА, ТГА, БЭТ, РЭМ, ТПВ-H_2, КР-спектроскопии. Реакцию УКМ проводили в проточном реакторе при 900 °С, соотношении CH_4/CO_2=1, скорости подачи ~15 л/г/ч. Перед испытанием катализатор восставливали в токе водорода. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Результаты и их обсуждение

Синтезированный слоистый двойной гидроксид, высушенный при 100 °С изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) (рис. 1).

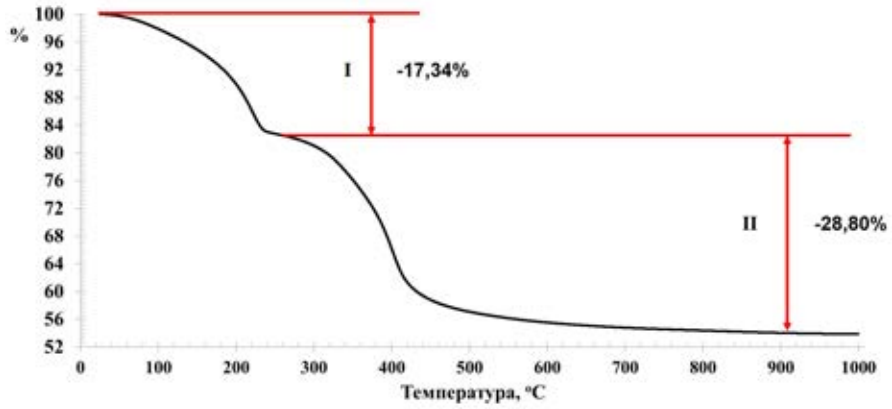


Рис. 1. Результаты ТГА синтезированного материала Ni-MgAlГТ

При термической обработке материал терял около 50% массы при удалении кристаллизационной воды и разложении гидроксидов и карбонатов с образованием сложнооксидных фаз. То есть, для перевода материала в стабильное состояние требовалось его прокалить при 900 °С. На дифрактограмме прокалённого материала (рис. 2) присутствуют рефлексы алюмомагниевой или алюмоникелевой шпинелей, твёрдый раствор со структурой MgO-периклаза, который может содержать в своём составе оксиды никеля и алюминия, а также рефлексы оксида никеля.

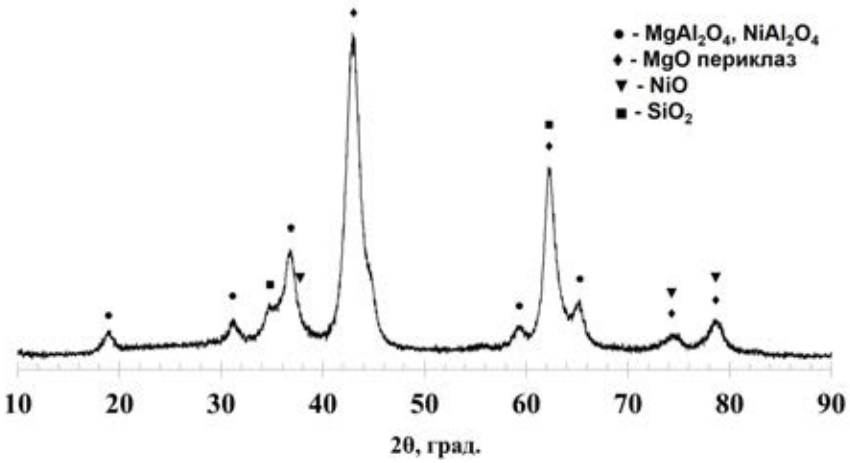


Рис. 2. Дифрактограмма образца Ni-MgAlГТ, прокалённого при 900 °С

По данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА) прокалённый образец содержал 3.7 % Ni. По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образец обладал развитой удельной поверхностью (148 $м^2/г$) и мезопористой структурой (таблица).

Таблица. Результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота

Ni-MgAlГТ	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор\ общ.}$, $см^3/г$	$V_{мезо}$, $см^3/г$	$V_{микро}$, $см^3/г$
Прокалённый при 900 °C	148.23	0.93	0.88	0.056
Отработанный	84.18	0.59	0.59	-

Данные ТПВ-H_2 показали интенсивное поглощение водорода выше 800 °C, что указывает на сильное взаимодействие ионов Ni и носителем.

Результаты УКМ на Ni-MgAlГТ представлены на рис. 3. Катализатор выходил на стабильный режим работы в течение 2-х часов. Далее на протяжении 40 часов конверсия метана сохранялась на уровне 87–90%, а конверсия углекислого газа – на уровне 96–99%. Выходы CO и H_2 составили 91–93% и 80–88% соответственно. Больший выход CO может быть связан с протеканием побочной обратной реакции водяного газа.

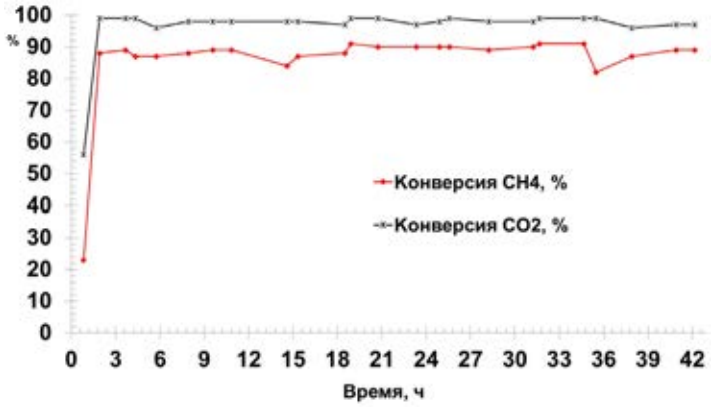


Рис. 3. Конверсия CH_4 и CO_2 в реакции УКМ на катализаторе Ni-MgAlГТ

Отработанный катализатор исследовался методом РФА (рис. 4). Наряду с рефлексами сложнооксидных фаз наблюдались рефлексы металлического никеля и ресинтезированного гидротальката.

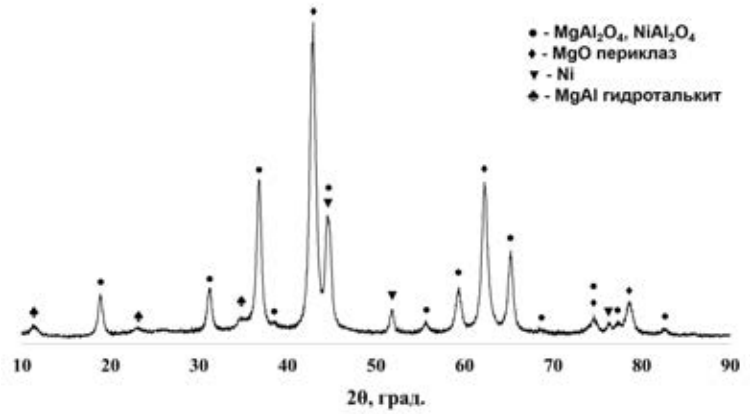


Рис. 4. Дифрактограмма отработанного Ni-MgAlГТ

На РЭМ-микрофотографии отработанного Ni-MgAlГТ (рис. 5) можно наблюдать сохранение слоистой структуры исходного гидротальката, а также наночастицы металлического никеля.

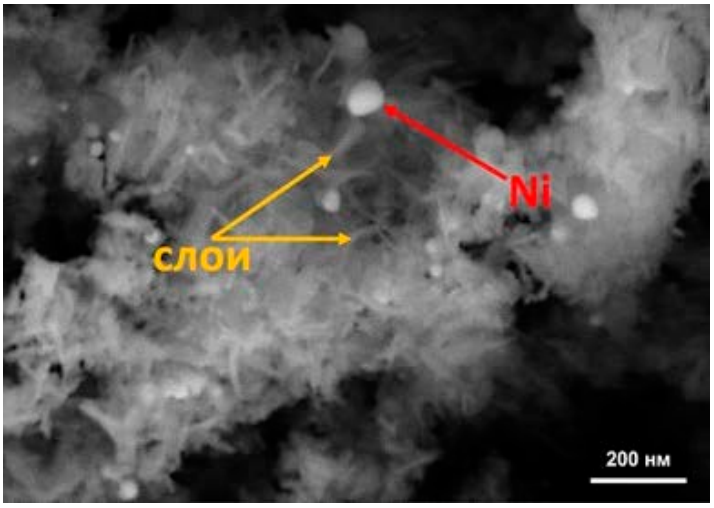


Рис. 5. РЭМ-микрофотография отработанного катализатора Ni-MgAlГТ

По данным таблицы 1 удельная площадь поверхности после УКМ уменьшилась в 2 раза. Уменьшился и объём мезопор.
По данным ТГА, катализатор не подвергся сильному зауглероживанию, количество кокса составило 2%. По данным КР-спектроскопии (рис. 6) образовавшийся углерод присутствовал в форме графита (полоса G) и аморфного углерода (полоса D).

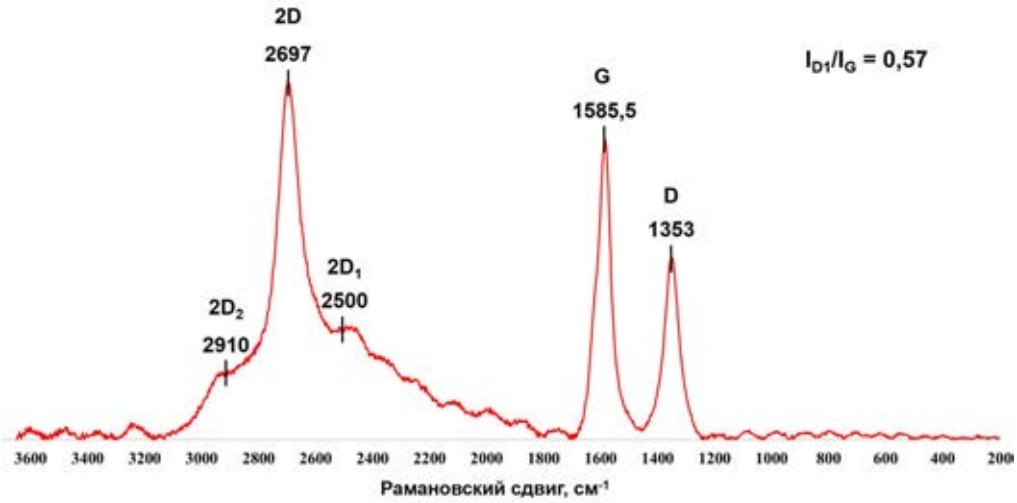


Рис. 6. КР-спектр отработанного катализатора

Интенсивный обертон 2D свидетельствует о наличии разупорядоченного многослойного графена в составе отложений [3].

Выводы

Термическим разложением никельсодержащего слоистого двойного гидроксида алюминия-магния синтезирован стабильный, устойчивый к зауглероживанию катализатор углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Достигнуты стабильные выходы водорода и CO ~90%. Катализатор сохранил слоистую гидроталькитоподобную структуру, препятствующую зауглероживанию и спеканию активных центров.

Работа выполнена при поддержке РНФ (Соглашение № 23-13-00098), государственного задания ИНХС РАН, ЦКП ИНХС РАН и ИОНХ РАН.

Список литературы
1. GHG Emissions of All World Countries // JRC Science for Policy Report. 2025. P. 293.
2. Liu H., Wierzbicki D., Debek R., Motak M., Grzybek T., da Costa P., Galvez M.E. La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures // Fuel 2016. Vol. 182. P. 8–16.
3. Thapliyal V., Alabdulkarim M.E., Whelan D.R., Mainali B., Maxwell J.L. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes // Diam. Relat. Mater. 2022. Vol. 127. Art. 109180.

Structural features and catalytic properties in carbon dioxide methane conversion of a catalytic material based on nickel-containing layered double magnesium-aluminum hydroxide

Ermakov E.,[1*] Loktev A.,[1,2] Sadovnikov A.,[1] Dedov A.[1,2]
**Graduate student*
[1] A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[2] I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia
E-mail: ermakov_ev@ips.ac.ru

A stable and carburization-resistant catalyst for the carbon dioxide conversion of methane into synthesis gas has been synthesized and investigated. The catalyst is based on a nickel-containing layered double aluminum-magnesium hydroxide. The catalyst showed ~90% yields of hydrogen and CO and retained a layered hydrotalcite-like structure during the catalysis process.
Keywords: carbon dioxide conversion of methane, catalysis, nickel, layered double magnesium-aluminum hydroxide, synthesis gas

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-122-126

УДК 544.478.02

Каталитические свойства MnO_x/CeO_2-SiO_2 и MnO_x/ZrO_2-SiO_2 в селективном окислении CO в избытке H_2

Ефименко Л.А.,* Каплин И.Ю., Локтева Е.С.

**Студент, 5 курс*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: leoefimenko@gmail.com

Выявлено влияние состава оксидного носителя на каталитические свойства систем MnO_x/CeO_2-SiO_2 и MnO_x/ZrO_2-SiO_2 в реакции предпочтительного окисления CO в избытке водорода (PROX-CO). Проведено сравнение характеристик катализаторов, полученных темплатным синтезом с последующим нанесением марганца методом пропитки и содержащих Ce/Si и Zr/Si (мол.) = 1/1, w(Mn) = 10 масс.%. Катализаторы охарактеризованы методами РФА, КР-спектроскопии, СЭМ-ЭДА, ТПВ-H_2 и РФЭС. Более высокая активность и селективность катализатора MnO_x/CeO_2-SiO_2 в PROX-CO при 100–150 °C обусловлена усилением каталитического действия MnO_x за счет присутствия CeO_2, обладающего высокой кислородной ёмкостью и способностью к лёгкому переходу $Ce^{4+}\leftrightarrow Ce^{3+}$. Совместное действие двух активных компонентов обеспечивает эффективное протекание реакции по механизму Марса-ван Кревелена.

Ключевые слова: предпочтительное окисление CO в присутствии водорода, диоксид церия, диоксид циркония, диоксид кремния, оксид марганца

Селективное окисление монооксида углерода в избытке водорода (PROX-CO) является ключевым процессом очистки водорода для полимер-электролитных мембранных топливных элементов (ПЭМТЭ), где содержание CO должно быть снижено до 10 млн$^{-1}$ [1]. Катализаторы на основе благородных металлов эффективны, но дороги и подвержены спеканию [2]. Перспективными считают оксидные системы на основе переходных металлов, в частности, MnO_x/CeO_2 [3]. Оксиды марганца демонстрируют высокую активность в окислительных реакциях благодаря переменной степени окисления марганца и высокой подвижности кислорода [4]. Диоксид церия обладает высокой кислородной ёмкостью, лёгкостью переходов $Ce^{4+}\leftrightarrow Ce^{3+}$ и способностью к диспергированию активных центров. Модификация CeO_2 диоксидом кремния способна повысить его термостабильность и устойчивость к дезактивации [5]. Кроме того, диоксид кремния обеспечивает увеличение удельной поверхности и оптимальную дисперсность активного компонента [6].

Целью данной работы было выявление влияния состава оксидного носителя (CeO_2-SiO_2 и ZrO_2-SiO_2) на каталитические свойства MnO_x в реакции PROX-CO.

Экспериментальная часть

Синтез смешанных оксидов проводили темплатным методом в присутствии бромида цетилтриметиламмония (CTAB). Целевые соединения получали из суспензии $ZrO(NO_3)_2\cdot H_2O$ или $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ в воде в присутствии CTAB, с последующим выдерживанием в печи при 95 °C (48 ч). Далее добавляли тетраэтоксисилан (TEOS) и гидроксид тетраметиламмония (TMAOH) при мольном соотношении Zr/Si и Ce/Si = 1/1.

Гели сушили при 95 °C (48 ч) и прокаливали при 500 °C (4 ч, воздух). Марганец (10 масс.%) наносили методом пропитки из $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ с последующей сушкой (90 °C, 48 ч) и прокаливанием в муфельной печи (500 °C, 4 ч, воздух). Сравнительный образец Mn/Si готовили нанесением нитрата марганца на коммерческий SiO_2 (BASF). Каталитические испытания (навеска катализатора 150 мг) проводили в диапазоне 100–400 °C с использованием реакционной смеси: 4.2 об.% CO, 80 об.% H_2, 3.2 об.% O_2, остальное N_2 (F_0 = 95 мл/мин). Анализ продуктов осуществляли методом газовой хроматографии на приборе Хроматэк-Кристал 5000.2 (ЗАО СКБ "Хроматэк", Россия), оснащенном капиллярной колонкой Carboxen-1010 PLOT (длина 30 м, внутренний диаметр 0.32 мм, Supelco) и детектором по теплопроводности. Далее образцы обозначены сокращенными названиями Mn/CeSi (MnO_x/CeO_2-SiO_2), Mn/ZrSi (MnO_x/ZrO_2-SiO_2) и Mn/Si (MnO_x/SiO_2).

Результаты и их обсуждение

Все три образца проявили активность в PROX-CO в исследованном температурном диапазоне. Наиболее высокие значения конверсии CO и селективности по CO_2 показал катализатор Mn/CeSi: при 150 °C конверсия CO достигала ~50%, селективность $S_1(CO_2)$ составила ~100% (табл. 1). Система Mn/ZrSi демонстрировала промежуточные характеристики: максимальная конверсия CO наблюдалась при 200 °C (~40%) с селективностью ~95%. Катализатор Mn/Si показал наименьшую активность при низких температурах, конверсия CO возрастала до ~45% только при 250 °C.

Таблица 1. Каталитические характеристики и результаты физико-химических исследований

Образец	X(CO), %[(1)]	$S_1(CO_2)$, %[(1)]	Поглощение H_2, мкмоль/г[(2)]	S_{BET}, м²/г	Ce/Mn или Zr/Mn[(3)]
Mn/CeSi	50 (150 °C)	~100	2420	127±13	16.0
Mn/ZrSi	40 (200 °C)	95	870	207±21	1.9
Mn/Si	45 (250 °C)	~100	1312	305±30	–

(1) При температуре максимальной конверсии, которая указана в скобках

(2) Согласно ТПВ-H_2 (100–900 °C)

(3) Согласно РФЭС

По данным РФА (рис. 1А), образец Mn/CeSi имеет однофазную кубическую флюоритную структуру CeO_2 (Fm-3m, a = 5.14 Å). На дифрактограмме Mn/ZrSi имеется только широкое гало в области $2\Theta \approx 30°$, которое соответствует аморфному SiO_2, а рефлексы ZrO_2 практически не наблюдаются. Рефлексы кристаллических фаз MnO_x отсутствуют для обеих систем, что указывает на высокую дисперсность оксидов марганца [7]. Для образца Mn/Si на дифрактограмме видны два малоинтенсивных рефлекса при $2\Theta \approx 37°$ и 43°, которые могут быть отнесены к кристаллическим фазам оксидов марганца (MnO_2 или Mn_3O_4), что подтверждает меньшую дисперсность MnO_x на инертном носителе SiO_2. Профили ТПВ-H_2 приведены на рис. 1Б. Профиль Mn/CeSi содержит три области поглощения H_2 (в скобках указаны количества поглощенного H_2): 100–350 °C (1055 мкмоль/г), 350–500 °C (742 мкмоль/г) и 500–900 °C (613 мкмоль/г). Первый пик обусловлен восстановлением поверхностных оксидов марганца и кислорода решётки CeO_2 за счёт эффекта спилловера водорода [8]. Второй пик при 350–500 °C связан с восстановлением более прочно связанных оксидов марганца в порах носителя, а третий высокотемпературный пик (500–900 °C) обусловлен восстановлением объёмного кислорода CeO_2 и прочно взаимодействующих с носителем частиц MnO_x. На профиле ТПВ Mn/ZrSi первый пик восстановления сдвинут к большим температурам (максимум при 349 °C (606 мкмоль/г), а второй расположен примерно так же, но имеет только один максимум при 437 °C (260 мкмоль/г), что указывает на меньшую подвижность кислорода

в составе ZrO_2. Для Mn/Si первый пик занимает промежуточное положение по сравнению с двумя другими образцами, а второй сдвинут в сторону низких температур. На этом профиле нет высокотемпературного пика, характерного для редокс-активных носителей.

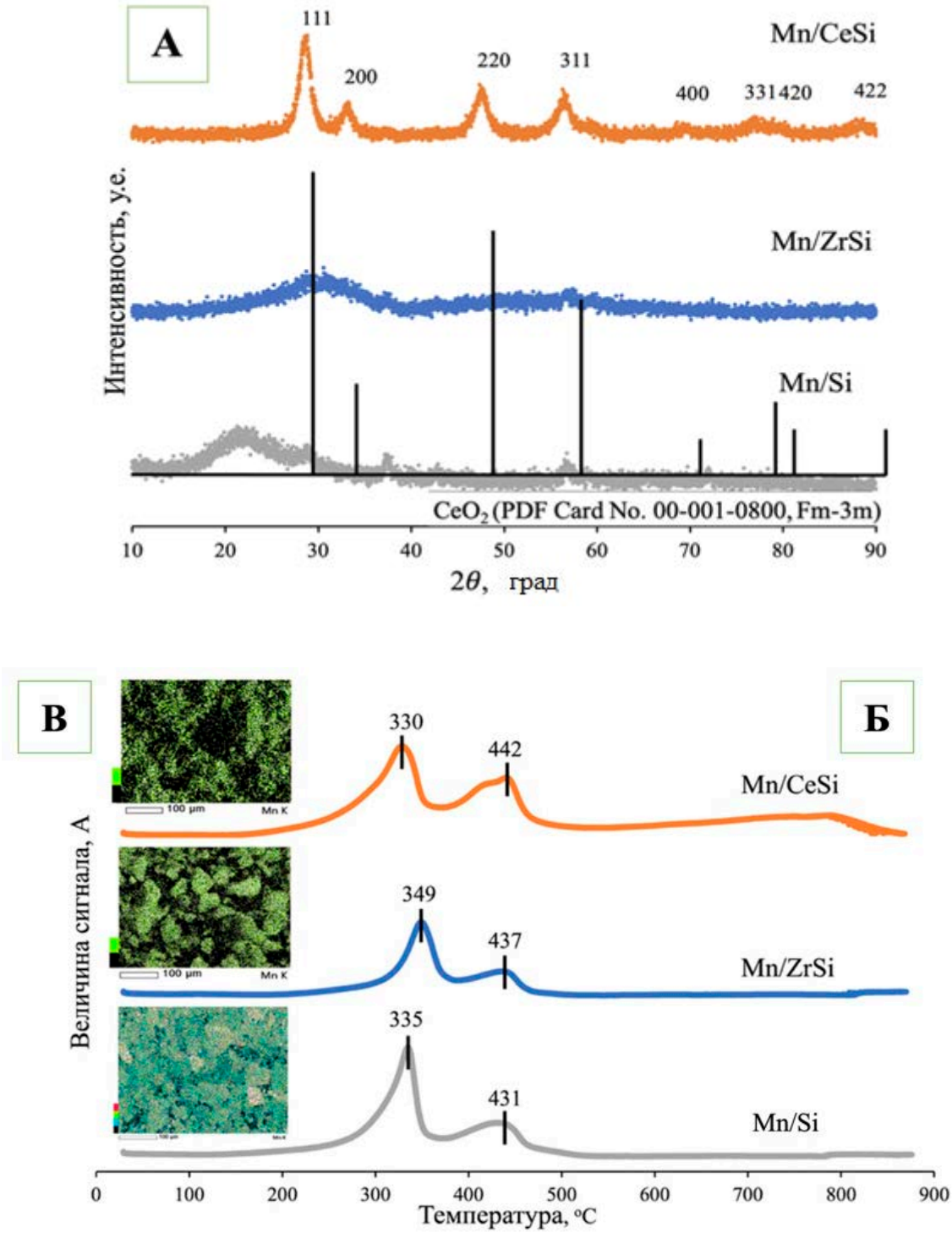


Рис. 1. Дифрактограммы (А), ТПВ-H_2 профили (Б) и микрофотографии СЭМ (В) образцов Mn/CeSi, Mn/ZrSi и Mn/Si

Согласно данным РФЭС (табл. 1), на поверхности Mn/CeSi соотношение Ce/Mn составляет 16.0, что значительно выше объёмного (2.9), то есть поверхность этого образца обогащена оксидом церия, а оксиды марганца располагаются в объеме. На поверхности Mn/ZrSi соотношение Zr/Mn составляет 1.9, что близко к расчетной величине для объема образца. Это свидетельствует о более равномерном распределении Mn по поверхности и объему этого образца. Энергии связи Mn $2p_{3/2}$ для всех катализаторов находятся в диапазоне 641.1–641.5 эВ с относительным положением сателлита ΔMn $2p_{sat}$ = 11.8–12.1 эВ, что характерно для смешанных степеней окисления марганца (Mn^{3+}/Mn^{4+}) [9].

Микрофотографии СЭМ (рис. 1В) выявили существенные различия в морфологии образцов. В образцах Mn/CeSi и Mn/ZrSi марганец распределён относительно равномерно по поверхности носителя. В отличие от них, в образце Mn/Si наблюдаются локальные скопления марганца на поверхности SiO_2, что указывает на низкую степень взаимодействия между MnO_x и инертным SiO_2. Неравномерное распределение марганца подтверждается результатами РФА. Оно приводит к образованию более крупных частиц оксидов марганца и, как следствие, к снижению плотности активных центров на поверхности. Удельная поверхность увеличивается в ряду Mn/CeSi < Mn/ZrSi < MnSi (Табл. 1).

Несмотря на наибольшую площадь поверхности, Mn/Si демонстрирует наименьшую активность в PROX-CO при низких температурах, что подтверждает определяющую роль окислительно-восстановительных свойств носителя и оптимальной дисперсности активного компонента.

Высокая активность Mn/CeSi в PROX-CO при низких температурах обусловлена синергическим взаимодействием между MnO_x и CeO_2. Решёточный кислород CeO_2 участвует в окислении CO на границе раздела MnO_x/CeO_2 по механизму Марса-ван Кревелена [10]. Система Mn/ZrSi показывает промежуточные характеристики: кислородные вакансии ZrO_2 способствуют активации O_2, однако редокс-активность этого оксида существенно ниже по сравнению с CeO_2. В присутствии Mn/Si реакция может протекать как по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, так и по механизму Марса-ван Кревелена с участием решёточного кислорода оксидов марганца. Однако локальное скопление марганца на инертном SiO_2 и отсутствие синергического взаимодействия с носителем снижают эффективность процесса при низких температурах.

Выводы

Таким образом, темплатный синтез позволяет получить катализаторы с оптимальной дисперсностью MnO_x, а выбор редокс-активного носителя CeO_2-SiO_2 обеспечивает наиболее высокую активность и селективность в PROX-CO при невысоких температурах (100–150 °C). Следовательно, использование катализатора Mn/CeSi перспективно для очистки водорода, предназначенного для применения в водородных топливных элементах.

Авторы благодарят Программу развития МГУ имени М.В. Ломоносова за предоставленное оборудование.

Исследование выполнено при финансовой поддержке государственной программы АААА-А21-121011990019-4 «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ».

Список литературы

1. Liu Y., Fu Q., Stephanopoulos M.F. Preferential oxidation of CO in H_2 over CuO-CeO_2 catalysts // Catal. Today. 2004. Vol. 93-95. P. 241-246.

2. Zhao Z. et al. The supported $CeO_2/Co_3O_4–MnO_2/CeO_2$ catalyst on activated carbon prepared by a successive-loading approach with superior catalytic activity and selectivity for CO preferential oxidation in H_2-rich stream // Catal. Commun. 2014. Vol. 48. P. 24-28.
3. Guo Q., Liu Y. MnO_x modified Co_3O_4-CeO_2 catalysts for the preferential oxidation of CO in H_2-rich gases // Appl. Catal. B Environ. 2008. Vol. 82(1-2). P. 19-26.
4. Davó-Quiñonero A. et al. CuO/cryptomelane catalyst for preferential oxidation of CO in the presence of H_2: Deactivation and regeneration // Catal. Sci. Technol. 2016. Vol. 6(14). P. 5684–5691.
5. Bulavchenko O.A. et al. The Catalytic Performance of CO Oxidation over MnO_x-ZrO_2 Catalysts: The Role of Synthetic Routes // Catalysts. 2023. Vol. 13. Art. 57.
6. Luo J. et al. Low-temperature CO oxidation over CuO-CeO_2/SiO_2 catalysts: Effect of CeO_2 content and carrier porosity // J. Nat. Gas Chem. 2010. Vol. 19(4). P. 355–361.
7. Kaplin I.Yu. et al. Efficiency of manganese modified CTAB-templated ceria-zirconia catalysts in total CO oxidation // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 485. P. 432-440.
8. Takeguchi T. et al. Hydrogen spillover from NiO to the large surface area $CeO_2–ZrO_2$ solid solutions and activity of the NiO/$CeO_2–ZrO_2$ catalysts for partial oxidation of methane // J. Catal. 2001. Vol. 202. P. 14-24.
9. Gevers L.E. et al. Unraveling the structure and role of Mn and Ce for NO_x reduction in application-relevant catalysts // Nat. Commun. 2022. Vol. 13. Art. 2960.
10. Arena F. et al. DFT and kinetic evidences of the preferential CO oxidation pattern of manganese dioxide catalysts in hydrogen stream (PROX) // Appl. Catal. B. 2022. Vol. 300. P. 121–131.

Catalytic properties of MnO_x/CeO_2-SiO_2 and MnO_x/ZrO_2-SiO_2 in selective CO oxidation in H_2-Rich Stream

Efimenko L.A.,* Kaplin I.Yu., Lokteva E.S.
**Student, 5th year*
M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: leoefimenko@gmail.com

The influence of the oxide support composition on the catalytic properties of the MnO_x/CeO_2-SiO_2 and MnO_x/ZrO_2-SiO_2 systems in the reaction of preferential oxidation of CO in excess hydrogen (PROX-CO) was revealed. The characteristics of catalysts obtained by template synthesis followed by manganese deposition by impregnation and containing Ce/Si and Zr/Si (mol) = 1/1, w(Mn) = 10 wt.% were compared. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, SEM-EDA, TPR-H_2, and XPS. The higher activity and selectivity of the MnO_x/CeO_2-SiO_2 catalyst in PROX-CO at 100–150 °C is due to the enhanced catalytic activity of MnO_x due to the presence of CeO_2, which has a high oxygen storage capacity and is capable of easily undergoing the $Ce^{4+}↔Ce^{3+}$ transition. The combined action of the two active components ensures the efficient reaction via the Mars-van Krevelen mechanism.

Keywords: preferential CO oxidation, ceria, zirconia, silica, manganese oxide

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-127-130
УДК 544.47

Гидрирование CO_2 на бифункциональном катализаторе в зависимости от компонентного состава

Иванов Г.К.,[1*] Маерле А.А,[1] Иванова И.И.[1,2]

**Студент*
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: grigorii.ivanov@chemistry.msu.ru

В работе исследовали бифункциональные катализаторы гидрирования CO_2 в углеводороды. В качестве оксидного компонента использовали шпинели на основе металлов II и III групп ПСХЭ Д. И. Менделеева: $ZnGa_2O_4$ и $CdIn_2O_4$, а также CuO-ZnO-Al_2O_3 как образец сравнения, а в качестве кислотного – SAPO-34. Катализаторы были протестированы в реакции превращения углекислого газа в олефины при температуре 380 °C и давлении 2.7 МПа. Исследование физико-химических свойств катализаторов и их компонентов проводили следующими методами: низкотемпературная сорбция азота, РФА, РФлА, СЭМ, ТПВ-H_2, ТПД-NH_3. Оптимальным по совокупности свойств – конверсия CO_2 12 %, селективность образования олефинов 63 % – оказался катализатор на основе $ZnGa_2O_4$.

Ключевые слова: бифункциональный катализатор, CO_2, SAPO-34, метанол, шпинель

В настоящее время реализовано достаточно много промышленных процессов переработки углекислого газа в различные химические вещества с высокой добавленной стоимостью: карбамид, салициловую кислоту, метанол, диметиловый эфир, поликарбонаты. Эти процессы наряду с вводимыми ограничениями на вредные выбросы для производств способствуют замедлению роста концентрации CO_2 в атмосфере. Особое внимание уделяется производству ценных продуктов в ходе гетерогенных каталитических реакций с участием CO_2. На сегодняшний день из каталитических процессов промышленно реализовано только получение метанола на медьцинковых оксидных системах [1-2]. Метанол используют для синтеза широкого спектра органических соединений, в том числе олефинов на кислотных катализаторах.

Особый интерес в последние годы вызывает процесс прямого получения углеводородов (УВ) из диоксида углерода на бифункциональных катализаторах без выделения промежуточных продуктов. В такой каталитической системе один компонент (оксидный) отвечает за превращение CO_2 в метанол — интермедиат, который преобразуется в углеводороды на втором компоненте (кислотном). Механизм такого процесса достаточно сложен, и в настоящее время существует несколько моделей, описывающих это превращение. Особую сложность представляет вторая стадия процесса, протекающая на кислотном компоненте, а именно стадия удлинения углеводородной цепи. Образование интермедиатов на оксидном компоненте, по всей видимости, происходит за счёт кислородных вакансий гетерогенного катализатора, которые и определяют его активность. Целью данной работы является исследование

оксидных систем различного состава в процессе восстановительной конверсии CO_2 до олефинов.

Экспериментальная часть

Синтез шпинели $CdIn_2O_4$ осуществляли цитратным способом при мольном соотношении Cd/In = 0.6 [3]. Полученную твердую массу прокаливали в токе воздуха при температуре 850 °C. Шпинель на основе $ZnGa_2O_4$ была получена методом совместного осаждения по методике, описанной ранее [4]. Силикоалюмофосфат SAPO-34 получали гидротермальным синтезом по методике, описанной в [5]. Катализатор в виде гранул готовили следующим образом: перетёртую смесь оксидного компонента и SAPO-34 прессовали в таблетку при 100–150 кПа, отбирали фракцию 0.5–1.0 мм, её прокаливали при 550 °C в течение 3 ч, после нагрева со скоростью 3 °C/мин. Во всех системах массовое соотношение оксид : SAPO-34 = 2:1. Гранулы, полученные таким образом обозначены как «оксидный компонент/SAPO-34».

Фазовый состав образцов анализировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом дифрактометре TD-3700 (Tongda) в излучении CuKα. Дифрактограммы снимали в диапазоне углов 2Θ от 20° до 50° с шагом 0.05°. Элементный (химический) состав определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФлА) на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM. Текстурные характеристики (удельную поверхность, общий объём пор и их средний диаметр) устанавливали по изотермам адсорбции-десорбции азота при 77 К, измеренным на автоматическом сорбтометре ASAP 2000N (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при 350 °C. Расчёт параметров выполняли по методу БЭТ с использованием штатного программного обеспечения. Кислотные свойства катализаторов изучали методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД-NH_3) на анализаторе хемосорбции УСГА-101 («УНИСИТ»). Процедура включала прокалку навески (~0.15–0.20 г) в гелии при 500 °C, насыщение аммиаком при 60 °C и последующую десорбцию с линейным нагревом (8 °C/мин) в потоке гелия. Количество десорбируемого аммиака регистрировали детектором по теплопроводности. Восстановительное поведение и свойства активных компонентов исследовали методом температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ-H_2) на том же анализаторе УСГА-101. После активации в аргоне при 550 °C проводили ТПВ в потоке смеси 3.5 % H_2/Ar (10 мл/мин) с нагревом от комнатной температуры до 1000 °C со скоростью 8 °C/мин. Морфологию поверхности и размер частиц образцов визуализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе SEM-69-LV («БиОптик») при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Каталитические испытания в реакции гидрирования CO_2 проводили на проточной лабораторной установке УЛКат-1 («УНИСИТ») в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Эксперименты выполняли при температуре 380 °C, давлении 27 МПа, объёмном отношении H_2:CO_2 = 3:1 и объёмной скорости подачи сырья (ОСПС) 12000 мл/($г_{кат}$×ч). Анализ состава продуктовой смеси осуществляли газовой хроматографией [6].

Результаты и их обсуждение

Физико-химические характеристики кислотного компонента с топологией CHA – SAPO-34 приведены в табл. 1. Значения удельной поверхности для гидрирующих компонентов соответствовали типичным для массивных оксидов и шпинелей и составляли 20–70 $м^2$/г. Для шпинелей соотношение Me(II):Me(III) составляло 1:2, что согласуется с данными РФлА. Как видно из рис. 1а, дифрактограмма образца содержит только рефлексы, характерные для фазы шпинели $CdIn_2O_4$, что подтверждает её чистоту. Данные РФА для $ZnGa_2O_4$ представлены в работе [4].

Таблица 1. Данные РФлА и низкотемпературной сорбции азота для SAPO-34

Образец	(Si+P)/Al, мол.%	S_{BET}, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$V_{микро}$, $см^3/г$
SAPO-34	0.98	620	0.34	0.19

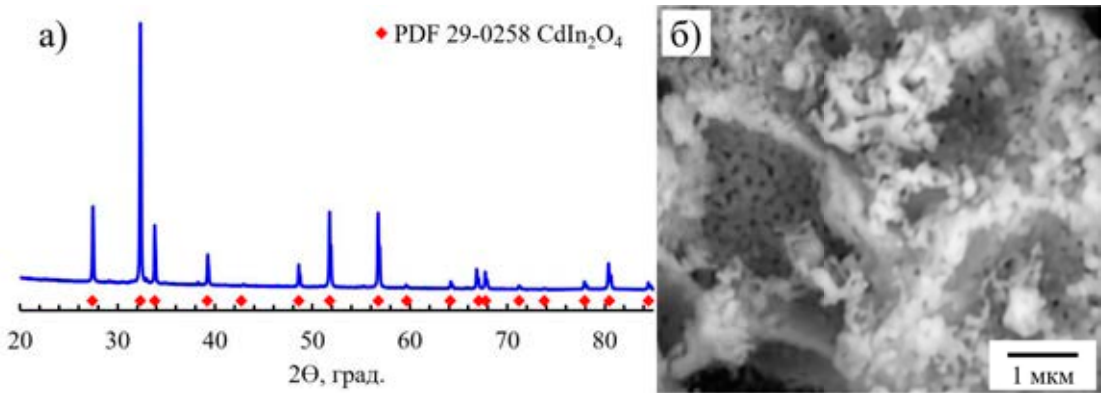


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и микрофотография СЭМ (б) $CdIn_2O_4$

Обе оксидные системы, выбранные в качестве первого компонента катализатора, одинаково снижают кислотность SAPO-34 (табл. 2), однако полученные катализаторы ведут себя совершенно по-разному.

Таблица 2. Площади пиков ТПД-NH_3 для катализаторов (оксидная система)/SAPO-34

Оксидная система	$ZnGa_2O_4$/SAPO-34	$CdIn_2O_4$/SAPO-34	SAPO-34
A1, мкмоль/г	311	343	1052
T, °C	171	171	184
A2, мкмоль/г	158	33	539
T, °C	384	416	413

Так, при примерно одинаковой конверсии для системы на основе $CdIn_2O_4$ селективность образования побочного CO значительно выше, общий выход углеводородов меньше в 2 раза по сравнению с катализатором $ZnGa_2O_4$/SAPO-34 (табл. 3).

Таблица 3. Результаты сравнения катализаторов на основе различных оксидных систем и SAPO-34. Условия проведения экспериментов: H_2:CO_2 = 3:1, давление 2.7 МПа, температура 380 °C, ОСПС = 12000 мл/($г_{кат}$×ч). C – конверсия (мол.%), S – селективность образования продукта (мол.%), W – выход (мол.%), O/P – отношение селективностей образования олефинов и парафинов

Оксидная система	$C(CO_2)$	$S(C_2–C_4^=$ (по УВ))	S(CO)	O/P ($C_1–C_4$)	W(CO)	W(УВ)
$CuO-ZnO-Al_2O_3$	17	34	92	-	15.7	1.3
$ZnGa_2O_4$	12	63	68	2	8.3	4.0
$CdIn_2O_4$	9	5	78	0.2	6.7	1.9

Мы ожидали, что катализатор с $CdIn_2O_4$ будет аналогичен по свойствам $ZnGa_2O_4$, исходя из расположения соответствующих элементов в ПСХЭ Д. И. Менделеева. Однако при сопоставимых выходах УВ и CO селективность образования низших олефинов и отношение O/P были очень низкими, что говорит о сильной восстанавливающей способности данной оксидной системы.

Несмотря на то, что в системе с $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ наблюдали достаточно большие соотношения O/P, эти оксиды сильно уступают цинк-галлиевой шпинели по выходу УВ при сопоставимых значениях селективности образования низших олефинов.

Выводы

Кислотные характеристики полученных катализаторов не сильно различаются. Следовательно, различная каталитическая активность вызвана различием оксидных систем и их свойств. Наилучшим оксидным компонентом оказался $ZnGa_2O_4$: $ZnGa_2O_4$/SAPO-34 продемонстрировал конверсию CO_2 12 % и селективность образования олефинов 63 %.

Синтез образцов, изучение их пористых характеристик, окислительно-восстановительных, кислотных и каталитических свойств проводили в рамках государственного задания МГУ им. М. В. Ломоносова, регистрационный номер № АААА-А21-121011990019-4.
Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счёт средств национального проекта "Наука и университеты".

Список литературы

1. Dement'ev K.I., Dementeva O.S., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Magomedova M.V., Maximov A.L., Lyadov A.S., Starozhitskaya A.V., Chudakova M.V. Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (a review) // Pet. Chem. 2022. Vol. 62(5). P. 445-474.
2. Потехин В.М. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата: учебник для вузов. СПб.: Лань, 2022. 712 с.
3. Yu J., Huang B., Wang Z., Qin X., Zhang X., Wang P. Self-template synthesis of $CdIn_2O_4$ hollow spheres and effects of Cd/In molar ratios on its morphologies // J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 48(22). P. 10548-10552.
4. Ivanov G.K., Maerle A.A., Bachurina D.O., Dobryakova I.V., Ivanova I.I. Catalytic activity of tandem catalysts based on $ZnGa_2O_4$ and MFI zeolite in CO_2 hydrogenation // Pet. Chem. 2024. Vol. 64(9). P. 1138-1146.
5. Pavlov V.S., Konnov S.V., Kots P.A., Ivanova I.I. Deactivation of silicoaluminophosphate SAPO-34 in methanol conversion to lower olefins in different types of reactors // Pet. Chem. 2019. Vol. 59(7). P. 739-744.
6. Ivanov G.K., Maerle A.A., Bachurina D.O., Roshchina T.M., Ivanova I.I. Catalytic activity of tandem catalysts in CO_2 hydrogenation to olefins depending on component arrangement. // Pet. Chem. 2025. Vol. 65(4). P. 440-449.

Hydrogenation of CO_2 on a tandem catalyst depending on the component composition

Ivanov G.,[1*] Maerle A.,[1] Ivanova I.[1,2]
**Student*
[1] *M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia*
[2] *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
E-mail: grigorii.ivanov@chemistry.msu.ru

Tandem catalysts for the hydrogenation of CO_2 into hydrocarbons were studied. Spinels based on metals of groups II and III of the periodic table were used as the oxide component: $ZnGa_2O_4$ and $CdIn_2O_4$, as well as $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ as a reference sample, and SAPO–34 as an acid component. The catalysts were tested in the reaction of converting carbon dioxide into olefins at a temperature of 380 ° C and a pressure of 2.7 MPa. The physico-chemical properties of the catalysts and their components were studied using low-temperature nitrogen sorption, X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectrometry, scanning electron microscopy, temperature-programmed hydrogen reduction and temperature-programmed desorption of ammonia. The catalyst based on $ZnGa_2O_4$ proved to be optimal in terms of the combination of properties: CO_2 conversion of 12 %, olefin selectivity of 63 %.
Keywords: tandem catalyst, CO_2, SAPO-34, methanol, spinel

I 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-131-134
УДК 004.8

Прогнозирование химических сдвигов ^{93}Nb, ^{95}Mo, ^{205}Tl ЯМР для комплексов редких и переходных металлов с помощью машинного обучения

Исаев Я.И.,* Ковалев А.Е., Ходов И.А.

**Студент, 2 курс магистратуры*
Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: isaev.yaroslav.ivanovo@gmail.com

Представлен подход машинного обучения для прогнозирования химических сдвигов ЯМР ядер ^{93}Nb, ^{95}Mo и ^{205}Tl в комплексах переходных металлов. На обучающем наборе из 1490 экспериментальных значений показано, что модель CatBoost с подобранными 2D–дескрипторами (RDKit для Nb, Mold2 для Mo, ECFP для Tl) превосходит по точности бездескрипторные методы. Лучшие модели достигли RMSE 351.1 ppm (что составляет 10.6 % от диапазона) для ^{93}Nb, 394.0 ppm для ^{95}Mo (7.4 %) и 538.4 ppm для ^{205}Tl(6.1 %). Результаты подтверждают эффективность CatBoost и важность выбора дескрипторов для быстрого прогнозирования величин химических сдвигов сигналов в спектрах ЯМР для решения прикладных задач.

Ключевые слова: химический сдвиг ЯМР, переходные металлы, машинное обучение

Химические сдвиги в спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) служат ключевым источником информации о локальном электронном окружении атомов в молекулах. Несмотря на высокую информативность, регистрация и интерпретация спектров ЯМР для ядер тяжёлых металлов, таких как ^{93}Nb, ^{95}Mo и ^{205}Tl, является крайне трудоёмкой задачей из-за экспериментальных сложностей и высокой вычислительной стоимости квантово-химических расчётов.

Машинное обучение (МО) предлагает более эффективный и быстрый путь к преодолению этих барьеров, позволяя прогнозировать величины химических сдвигов со скоростью, на порядки превышающей методы теории функционала плотности, при сохранении сопоставимой точности. Создание таких моделей для ^{93}Nb, ^{95}Mo и ^{205}Tl позволит не только углубить фундаментальное понимание природы этих элементов в составе металлокомплексных соединений, но и решить ряд задач прикладного характера: оптимизация синтеза катализаторов и функциональных материалов, разработка новых радиофармпрепаратов; изучение формирования руд в геохимии; экологический мониторинг окружающей среды [1-5].

Целью данной работы является создание и апробация подхода на основе методов машинного обучения для предсказания химических сдвигов сигналов ядер ^{93}Nb, ^{95}Mo и ^{205}Tl. Исследование направлено на преодоление ограничений традиционных квантово-химических методов, связанных с высокой вычислительной сложностью, а также на создание эффективного инструмента для быстрого и надежного прогнозирования спектральных свойств металлсодержащих соединений.

Методическая часть

В рамках исследования был проведен систематический сбор и анализ литературных данных по ЯМР–спектроскопии соединений с ядрами ^{93}Nb, ^{95}Mo и ^{205}Tl за период 1986-2023 гг. Критерии отбора включали наличие данных ЯМР в жидкой фазе, однозначную идентификацию исследуемого ядра и полноту описания экспериментальных условий. Полученная база данных содержит SMILES-представления структур растворимого вещества и растворителя, значения химического сдвига (δ, ppm) и температуру проведения эксперимента (K).

Полученный набор данных содержит 1490 измерений для 1444 уникальных соединений, распределенных по следующим ядрам: ^{93}Nb (174 измерения), ^{95}Mo (1142 измерения) и ^{205}Tl (174 измерения). Таким образом, сигналы ядер, входящих в состав анализируемых соединений, лежат в диапазоне химических сдвигов –2953 до 4963 ppm, молекулярные массы составляют от 203 до 2245 г/моль, что отражает значительную вариативность анализируемых значений и структур. Все измерения проводились в дейтерированных растворителях (19 различных сред), включая диметилсульфоксид, ацетонитрил, хлороформ, воду и т.д. Температурные условия эксперимента варьировались от 202 до 366 К, при этом большинство измерений (96.7 %) проводилось в диапазоне 293–303 К.

Для последующего анализа сформированной обучающей выборки данных применялись методы машинного обучения, как на основе молекулярных дескрипторов, так и современные подходы, использующие архитектуры глубоких нейронных сетей, которые не требуют предварительно рассчитанных дескрипторов.

•Алгоритм **CatBoost** представляет собой библиотеку для машинного обучения, разработанную компанией Яндекс и оптимизированную для работы с категориальными признаками.

•**Chemprop:** Метод на основе графовых нейронных сетей, который автономно извлекает информативные признаки непосредственно из молекулярной структуры, создавая её единое векторное представление для последующей обработки полносвязной нейронной сетью.

•**Transformer CNN:** Двухэтапный метод. На первом этапе архитектура Transformer, предобученная на обширной базе молекул в виде SMILES, создаёт набор преобразованных молекул. На втором этапе этот набор обрабатываются сверточной нейронной сетью (CNN) для решения регрессионных задач.

Для описания металлсодержащих соединений использовались исключительно глобальные 2D-дескрипторы, так как полная 3D-оптимизация стерически затруднённых структур была вычислительно затратной и ненадёжной.

Применялся ограниченный, но эффективный набор дескрипторов:

•**ECFP:** тип молекулярного отпечатка, кодирующий топологическую информацию.

•**MOLD2:** библиотека, содержащая в себе набор из более чем 700 молекулярных дескрипторов (топологические, электронные и др.).

•**RDKit:** программное обеспечение, из которого был взят набор из более 200 дескрипторов (в основном представлены физико-химические).

Для всех моделей использовалась 5-кратная перекрестная проверка (5–fold CV). Для Chemprop дополнительно применялись ансамблевые методы с трёхкратным повторением для каждого разбиения данных.

Для оценки производительности моделей с помощью статистического параметра RMSE: (среднеквадратическая ошибка, уравнение 1):

$$\mathrm{RMSE} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{\left(y_{pred,i} - \bar{y}_{exp,i}\right)^2}{n}} \qquad (1)$$

где n – количество соединений; y_{exp} – экспериментальное значение химического сдвига ЯМР, а y_{pred} – прогнозируемое значение химического сдвига ЯМР.

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных результатов для ядер ^{93}Nb, ^{95}Mo и ^{205}Tl выявил, что наиболее точные модели были построены на комбинациях алгоритма CatBoost и различных дескрипторов, результаты представлены на рисунке 1. Для **^{93}Nb** лучший результат показала модель CatBoost с дескрипторами RDKit (RMSE 351.077). Для **^{95}Mo** оптимальной стала модель CatBoost с дескрипторами Mold2 (RMSE 393.976). В случае **^{205}Tl** наименьшую ошибку дал CatBoost с молекулярными отпечатками ECFP (RMSE 538.399). Важно отметить, что для всех трех ядер модели на основе CatBoost существенно превосходят по точности нейросетевые архитектуры Trans-CNN и Chemprop. Например, для ^{205}Tl ошибка лучшей модели CatBoost оказалась на 31 % меньше, чем у Trans-CNN, и на 44 % меньше, чем у Chemprop. Этот результат демонстрирует, что для прогнозирования химических сдвигов в соединениях переходных металлов эффективный подход заключается в подборе оптимального типа молекулярных дескрипторов под конкретное ядро в рамках алгоритма CatBoost.

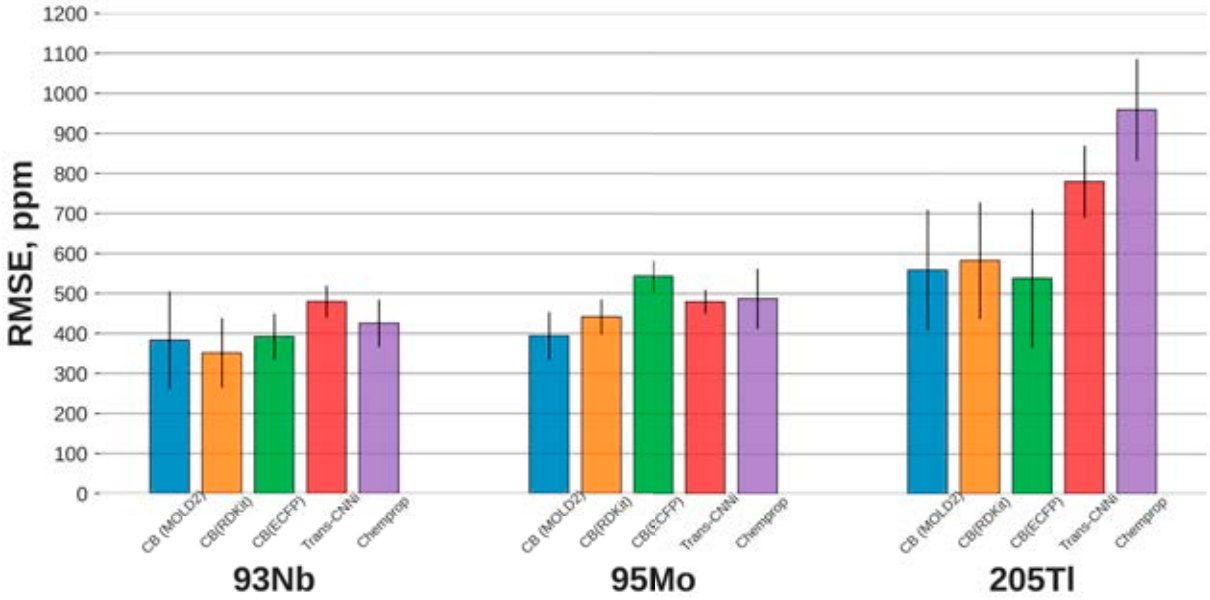


Рис. 1. Сравнение значений среднеквадратичной ошибки (RMSE) для моделей, предсказывающих химические сдвиги атомов переходных металлов. Погрешности на графиках представляют собой стандартные неопределенности, полученные в результате перекрестной проверки

Выводы

На основе созданной базы данных, включающей 1490 измерений для ^{93}Nb, ^{95}Mo и ^{205}Tl показано, что наиболее точные прогнозы химических сдвигов ЯМР обеспечивает алгоритм CatBoost с подобранными под конкретное ядро наборами 2D-дескрипторов. Для **^{93}Nb** модель CatBoost с дескрипторами RDKit (RMSE 351.077 ppm, 10.6 %). Для **^{95}Mo** оптимальной стала модель CatBoost с дескрипторами Mold2 (RMSE 393.976 ppm, 7.4 %). В случае **^{205}Tl** наименьшую ошибку дал CatBoost с ECFP (RMSE 538.399 ppm, 6.1 %).

Данный алгоритм значительно превосходит по эффективности современные нейросетевые архитектуры (Trans–CNN, Chemprop) и предлагает ресурсосберегающий инструмент для скрининга соединений переходных металлов в катализе и материаловедении.

Данная работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00257-П).

Список литературы

1. Ditrói F. et al. Study of proton induced reactions on niobium targets up to 70 MeV // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B. 2008. Vol. 266(24). P. 5087–5100.
2. Crișan G. et al. Radiopharmaceuticals for PET and SPECT Imaging: A Literature Review over the Last Decade // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23(9). Art. 5023.
3. Zhong Q. et al. Thallium isotopic compositions as tracers in environmental studies: A review // Environ. Int. 2022. Vol. 162(1). Art. 107148.
4. Nielsen S.G., Rehkämper M., Prytulak J. Investigation and application of thallium isotope fractionation // Non-Traditional Stable Isotopes. 2017. Vol. 82. P. 759–798.
5. Mausolf E.J. et al. Fusion-based neutron generator production of tc-99m and tc-101: A prospective avenue to technetium theranostics // Pharmaceuticals. 2021. Vol. 14(9). P. 1–19.

Prediction of ^{93}Nb, ^{95}Mo, ^{205}Tl NMR chemical shifts for complexes of rare and transition metals using machine learning

Isaev Y.I.,* Kovalev A.E., Khodov I.A.

**Master's student*

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

E-mail: isaev.yaroslav.ivanovo@gmail.com

A machine learning approach for predicting NMR chemical shifts of ^{93}Nb, ^{95}Mo, and ^{205}Tl nuclei in transition metal complexes is presented. Using a training set of 1490 experimental values, it is shown that a CatBoost model with selected 2D descriptors (RDKit for Nb, Mold2 for Mo, ECFP for Tl) outperforms descriptor-free methods in accuracy. The best models achieved an RMSE of 351.1 ppm (which constitutes 10.6% of the range) for ^{93}Nb, 394.0 ppm for ^{95}Mo (7.4%), and 538.4 ppm for ^{205}Tl (6.1%). The results confirm the efficiency of CatBoost and the importance of descriptor selection for the rapid prediction of chemical shift values in NMR spectra to solve applied problems.

Keywords: NMR chemical shift, transition metals, machine learning

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-135-139
УДК 665.642.3

Каталитический крекинг бионефти, стабилизированной различными растворителями

Калинина Н.А.,* Кузнецов П.С., Дементьев К.И.

**Младший научный сотрудник*
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: kalinina.na@ips.ac.ru

Бионефть (БН) – перспективное возобновляемое сырье, однако высокая кислотность и неустойчивость к нагреву препятствуют ее прямой каталитической переработке, что требует дополнительного этапа стабилизации БН. В работе исследовано разбавление БН органическими растворителями и вакуумным дистиллятом (ВД) с последующим вовлечением стабилизированных образцов в процесс каталитического крекинга. Было установлено, что использование метанола или толуола только совместно с ВД позволили увеличить термическую стабильность сырья. Лучшие показатели крекинга были получены при использовании толуола: выход бензиновой фракции – 51.9 %, общая конверсия – 76.4 %.

Ключевые слова: биомасса, бионефть, стабилизация бионефти, термическая стабильность, каталитический крекинг

Основной проблемой использования ископаемых топлив является выброс огромных количеств техногенного диоксида углерода в атмосферу – по данным «Global Carbon Project» около 37 млрд. тонн в 2023 году [1]. В этой связи идет активный поиск альтернативных/возобновляемых источников энергии, способных заменить традиционные энергоносители – нефть, газ и уголь.

Биомасса (БМ) – один из таких потенциальных источников, ее запасы при рациональном потреблении неисчерпаемы. Кроме того, использование БМ не приводит к выбросу дополнительных объемов парниковых газов в атмосферу, в отличие от ископаемого сырья, что позволит реализовать углеродно-нейтральный цикл. На сегодняшний день одним из основных способов крупнотоннажной переработки БМ являются пиролитические методы. Флеш-пиролиз БМ осуществляется в отсутствии доступа воздуха при температурах 300-600 ºС с получением в качестве продуктов – бионефти (БН) (до 75 %), биогаза, и биоугля.

Наибольший интерес из них представляет БН благодаря своему жидкому агрегатному состоянию, а также схожему с нефтью элементному составу, что делает БН потенциальным сырьем для получения моторных топлив и продуктов нефтехимии. Однако в отличие от нефти в БН содержится до 40 % кислорода, входящего в состав реакционноспособных кислородсодержащих соединений: кислоты, альдегиды, кетоны, спирты, гликоли, фенолы и др. Разнородность состава БН приводит к основным трудностям при ее переработке. Так, высокая кислотность (pH=2–3) вызывает интенсивную коррозию металлического оборудования, присутствие воды снижает теплотворную способность, а наличие реакционноспособных кислородсодержащих соединений приводят к коксованию БН при нагреве или длительном хранении в

результате протекания реакций олигомеризации и конденсации (деградация/старение БН). Все вышеперечисленные ограничения обуславливают необходимость разработки методов предварительной стабилизации БН.

Подходы по повышению стабильности БН условно можно разделить на физические и химические. Наиболее простыми из них являются физические методы, в частности, экстракция и разбавление. Экстракция позволяет с высокой селективностью (~95 %) выделять компоненты БН и стабилизировать ее состав. Недостатками данного метода являются использование токсичных/легковоспламеняющихся растворителей, а также сложность реализации таких подходов в крупнотоннажной промышленности. Альтернативный подход связан с разбавлением БН растворителями, что способствует повышению ее стабильности при хранении, за счет физического разбавления и ингибирования деградации БН. Несмотря на перспективность данного подхода работ по увеличению устойчивости БН к нагреву при помощи растворителей с последующей каталитической переработкой в литературе не встречается и ограничивается лишь исследованиями по стабилизации БН для длительного хранения.

Поэтому в настоящей работе изучали стабилизацию БН органическими растворителями с последующим вовлечением термически стабильных продуктов в процесс каталитического крекинга совместно с вакуумным дистиллятом (ВД).

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись следующие растворители – метанол, ацетон, тетрагидрофуран (ТГФ), толуол (компонент нефти). Разбавление БН проводили путем добавления 20-80 масс. % растворителя при постоянном перемешивании 200 об/мин в течение 30 мин. Спустя сутки хранения полученные системы оценивали на гомогенность и проводили анализ на термическую стабильность (ТС), определяя устойчивость БН к нагреву. Тестируемый образец подавали (0.3 мл/мин) через трубку в нагретый реактор (530-550 ºС) до момента заклинивания насоса в результате закоксовывания трубки. Время заклинивания насоса считалось результатом теста, подробна методика описана в работе [2]. Стабилизированную растворителем БН вводили в ВД при перемешивании 200 об/мин и нагреве 40 ºС в течение 30 мин. Каталитический крекинг проводили на лабораторной установке SCT-MAT (Grace Davison, США) с проточным реактором и стационарным слоем катализатора, по стандарту ASTM D 5154. В качестве катализатора использовали микросферический цеолит Y на аморфном алюмосиликате марки REDUXION DMS PHO (BASF, Германия). Анализ жидких продуктов проводили на хроматографе ГХ-1000 (Хромос, Россия) по стандарту ASTM D 2887. Анализ газовых продуктов проводили на хроматографе КристаллЛюкс-5000 (МетаХром, Россия) по стандарту ASTM D 7833.

Результаты и их обсуждение

В работе была исследована зависимость ТС БН от концентрации растворителя. Как видно из рис. 1, при добавлении до 40 масс. % растворителя в БН, ТС образца остается практически постоянной и не отличается от ТС исходной БН, укладываясь в погрешность методики. Основной прирост ТС наблюдается при концентрациях растворителя более 60 масс.%. Исключением являлся толуол, который при концентрациях выше 35 масс. % начинал расслаиваться с БН и экстрагировать ее компоненты, что приводило к завышенным результатам ТС (1100 с при 40 масс. %). Использование только растворителей для увеличения ТС показало свою неэффективность, вероятно, за счет протекания взаимодействия компонентов БН с молекулами растворителей.

Для увеличения ТС систем растворитель-БН их дополнительно разбавляли ВД в следующем соотношении – 60/32/8 масс. % ВД, БН и растворитель соответственно. Результаты исследования приведены на рис. 2. Дополнительное разбавление образцов

ВД привело к увеличению их ТС относительно исходной БН. Наибольший прирост ТС более чем в 5 раз наблюдался для метанола и составил 1165 с. Таким образом, ВД позволил существенно увеличить ТС стабилизированной растворителями БН, что подтверждает предположение о протекании побочных реакций в результате нагрева растворителя с компонентами БН. Наиболее стабильные системы с метанолом, а также с толуолом (единственный бескислородный растворитель) были подвергнуты каталитическому крекингу на лабораторной установке, результаты приведены в таблице.

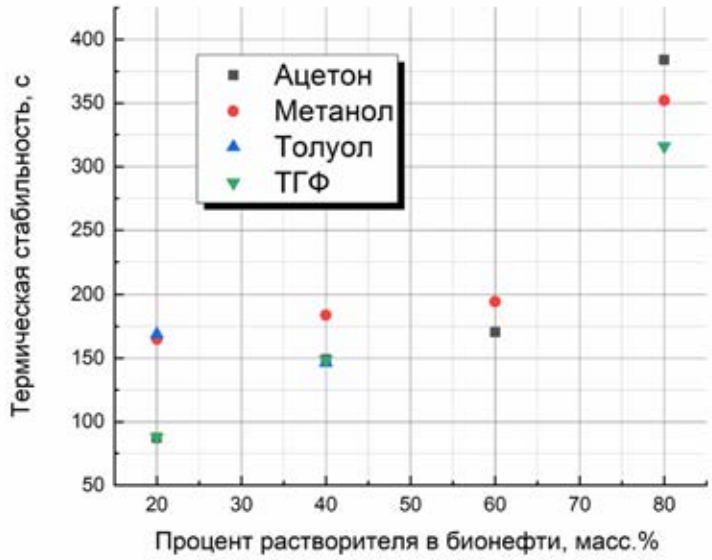


Рис. 1. Зависимость термической стабильности бионефти от концентрации растворителя

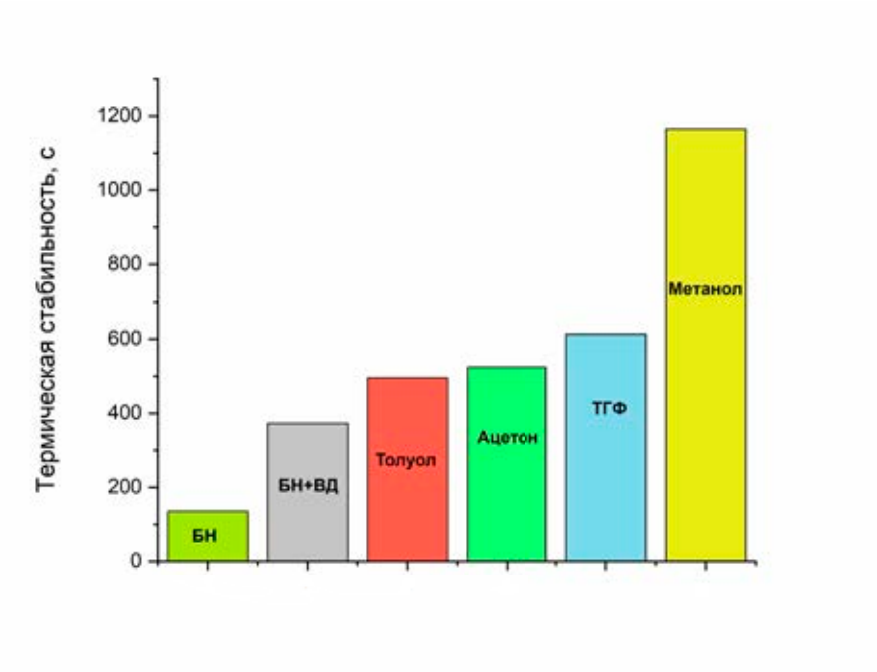


Рис. 2. Зависимость термической стабильности от типа растворителя для систем 60 масс.% ВД/ 32 масс.% БН/ 8 масс.% растворителя

Данные крекинга смесей БН с растворителями наглядно демонстрируют разницу в их действии. При использовании метанола в процессе резко возрастает выход нежелательного сухого газа (до 9.7 %, из них 5.3 % – CO и CO_2), что свидетельствует об интенсивном протекании реакций декарбоксилирования и декарбонилирования. Одновременно наблюдается максимальное коксообразование (9.9 %) и резкое падение выхода ценных олефинов. Метанол активно участвует в реакциях крекинга, способствуя увеличению селективности по сухому газу и коксу.

В случае толуола результаты крекинга близки к показателям ВД. Выход сухого газа составил 4.0 %, а образование CO и CO_2 – 1.3 %. При этом достигается максимальный выход бензина (51.9 %) и высокий выход олефинов (пропилена – 6.8 %, бутиленов – 7.8 %). Коксообразование умеренное (4.4 %), а общая конверсия в бензин и газ – наивысшая (76.4 %).

Таблица. Выходы продуктов крекинга для систем 60 масс.% ВД/ 32 масс.% БН/ 8 масс.% растворителя

Сырье	ВД	БН (32 %) и MeOH (8 %)	БН (32 %) и толуол (8 %)
Сухой газ, в т.ч.	**2.1**	**9.7**	**4.0**
$H_2 + CH_4$	0.7	2.5	1.0
$CO + CO_2$	0.0	5.3	1.3
Этан + этилен	1.4	1.9	1.7
ППФ	**8.8**	**4.1**	**8.0**
– пропилен	7.4	3.4	6.8
ББФ	**13.7**	**5.2**	**12.5**
– бутилены	7.1	3.9	7.8
Бензин (НК-200ºС)	**46.1**	**47.8**	**51.9**
Легкий газойль (200-350ºС)	16.3	6.9	15.3
Тяжелый газойль 350+ºС	5.1	8.6	2.3
Кокс	3.9	9.9	4.4
Конверсия (бензин + газ)	70.7	66.8	76.4

Выводы

На основании проведенных исследований сделан вывод, что разбавление БН органическими растворителями, с последующим введением стабилизированной БН в ВД, эффективно повышает ее ТС. Наилучший результат был получен при стабилизации БН бескислородным растворителем – толуолом. Показатели выхода бензиновой фракции и конверсии при каталитическом крекинге смеси ВД с БН, стабилизированной толуолом, были выше, даже в сравнении с ВД.

Таким образом, разбавление БН ароматическим растворителем/метанолом и ВД позволяет повысить термическую стабильность такой системы и вовлечь ее в

каталитический крекинг, с получением в качестве продуктов компонентов топлив и олефинов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Список литературы

1. Global Carbon Budget // Global Carbon Project: [сайт]. URL: https://globalcarbonbudget.org/ (дата обращения: 05.12.2025).
2. Kuznetsov P.S., Atlasov V.R., Kalinina N.A., Dement'ev K.I., Naranov E.R., Wang K., Luo Z. Enhancing the Thermal Stability of Bio-oil Through Neutralization and Catalytic Cracking of Upgraded Products // Pet. Chem. 2025. Vol. 65. № 2. P. 42–53.

Catalytic cracking of bio-oil upgraded with various solvents

Kalinina N.A.,* Kuznetsov P.S., Dement'ev K.I.

**Junior research*

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

E-mail: kalinina.na@ips.ac.ru

Bio-oil is a promising renewable feedstock. However, its high acidity and low thermal stability prevent direct catalytic processing, necessitating an upgrading step. This study investigates the stabilization of bio-oil via dilution with organic solvents and vacuum gas oil, followed by catalytic cracking of the stabilized blends. Only the combined use of methanol or toluene, with vacuum gas oil, improved the thermal stability of raw bio-oil. The use of toluene led to the highest yield of gasoline fraction 51.9 % and convection 76.4 % in catalytic cracking.

Keywords: biomass, bio-oil, bio-oil stabilization, thermal stability, catalytic cracking

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-140-143
УДК 547.466:543.544

Оценка спектральных характеристик дериватов аминокислот с дабсилхлоридом на примере разработанной аналитической методики определения аминокислот в белковых препаратах

Калмыкова А.А.,[1*,2] Кустова Т.П.,[1] Калмыков П.А.[2]

**Аспирант*
[1]Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
[2]АО «Генериум», пос. Вольгинский, Россия
E-mail: a.kalmykova@generium.ru

В работе представлены результаты оценки спектров поглощения аналитических сигналов, полученных в процессе разработки аналитической методики определения свободных аминокислот (гистидин, аргинин). Объектом исследования выступал лекарственный препарат, представляющий собой гуманизированное моноклональное антитело, полученное на основе рекомбинантной ДНК и имеющее в своем составе высокую концентрацию целевого белка (около 150 мг/мл), а также вспомогательные компоненты, способствующие стабилизации белка и препятствующие его деградированию – свободные аминокислоты гистидин и аргинин. Методика представляет собой предколоночную дериватизацию образца дабсилхлоридом с последующим разделением аналитов методом ОФ ВЭЖХ с УФ-ВИД детектированием дериватов аминокислот.

Ключевые слова: аминокислоты, дериватизиция, ДАБС-Cl, ВЭЖХ, биопрепараты, спектры поглощения

В работе представлены результаты исследования спектров поглощения дериватов аминокислот гистидина и аргинина, полученных в ходе разработки методики определения свободных аминокислот с использованием дабсилхлорида в качестве дериватизирующего агента и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии для идентификации и определения аминокислот. Детекция осуществлялась с помощью диодноматричного детектора.

Проблема качественного и количественного определения свободных аминокислот в биопрепаратах является актуальной задачей. Тенденции последних лет демонстрируют уход от инфузионной терапии в условиях стационара к более простому и удобному методу применения препаратов путем подкожных инъекций. В этой связи предлагаются различные буферы готовой формы, обеспечивающие основные критерии, предъявляемые к инъекционным препаратам в преднаполненных шприцах: стабильность действующего вещества в течение срока годности, использование стабилизаторов белковых молекул (солевые буферы, полисорбаты, сахара, аминокислоты и прочее), достаточно высокая концентрация целевого белка (моноклонального антитела). Таким образом, сложная матрица препарата не позволяет использовать стандартные методики определения свободных аминокислот в рутинных испытаниях, что представляет собой проблему, которую необходимо решить, не прибегая к высоким временным и трудозатратам, и использованию дорогостоящего оборудования.

Проект общей фармакопейной статьи «Аминокислотный анализ», предлагаемый Институтом фармакопеи и стандартизации в сфере обращения лекарственных средств, предлагает 12 способов определения аминокислот, 7 из которых предполагают проведение предколоночной дериватизации аминокислот [1]. Не все аминокислоты могут детектироваться методом спектрофотометрии ввиду отсутствия сильных хромофорных групп (например, их нет у глицина), ввиду чего зачастую требуется дериватизация, обеспечивающая на порядок бóльшую чувствительность определения аминокислот с использованием для анализа доступных оптических детекторов. Высокой реакционной способностью в аминокислотах обладает первичная и вторичная аминогруппы, а характерной реакцией является реакция конденсации. В качестве дериватизирующих агентов используют различные соединения, способные вступать в реакции с реакционными центрами азота аминогрупп. При этом продукты реакции не всегда отличаются стабильностью. Например, продукты реакции некоторых аминокислот с ортофталевым альдегидом стабильны не более 2 минут, что затрудняет процесс идентификации и количественного определения аминокислот таким способом. В предыдущей работе нами предложен и подробно описан способ определения аминокислот с помощью дериватизации фенилизотиоционатом [2]. В данной работе представлены результаты исследования реакции дериватизиции с использованием дериватизирующего агента – дабсилхлорида (ДАБС-Cl).

Использование ДАБС-Cl позволяет детектировать весь ряд аминокислот, поскольку вещество вступает в реакцию конденсации как по первичной, так и по вторичной аминогруппе, а полученные дериваты детектируются большинством УФ-ВИД детекторов (максимум поглощения около 436 нм) [3-5].

Экспериментальная часть

Стандартные растворы готовили из индивидуальных навесок аминокислот и растворяли их в растворе стабилизатора. Испытуемый образец разводили раствором стабилизатора и отделяли целевой белок от раствора при помощи ультрафильтрационных ячеек.

Дериватизацию аминокислот проводили в среде слабощелочного стабилизатора. Согласно полученным результатам, реакция дериватизиции проходит полностью в мягких условиях (нагревание до 50-70 °C) за короткий промежуток времени (2-10 мин).

После окончания процесса дериватизации реакцию останавливали стоп-раствором. Одним из этапов работы являлся подбор оптимального состава стоп-раствора. Необходимо было подобрать такой состав, который бы удовлетворял двум требованиям: дабсилхлорид должен быть полностью переведен в раствор (органический компонент стоп-раствора), дериваты аминокислот не должны агрегировать в органическом компоненте растворителя (водный компонент стоп-раствора).

Дальнейшее разделение продуктов дериватизации проводили с помощью обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Использовали колонку с модифицированным силикагелем Диасфер-110-С18, 4.6×250 мм (размер частиц 5 мкм)), а в качестве подвижных фаз использовали водный компонент (ацетатный буфер) и органический компонент (изопропиловый спирт). В режиме градиентного элюирования за 20 мин удалось достичь приемлемого разрешения между дериватами аминокислот.

Детектирование проводили с помощью диодно-матричного детектора, позволяющего одновременно оценить спектр поглощения каждого пика на хроматограмме в диапазоне от 200 до 800 нм.

С помощью монокомпонентных смесей (бланковый раствор, раствор ДАБС-Cl, растворы индивидуальных аминокислот) была проведена идентификация полученных пиков и оценены их спектры поглощения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен спектральный срез для пиков дериватов стандартного образца аминокислот, состоящего из гистидина и аргинина.

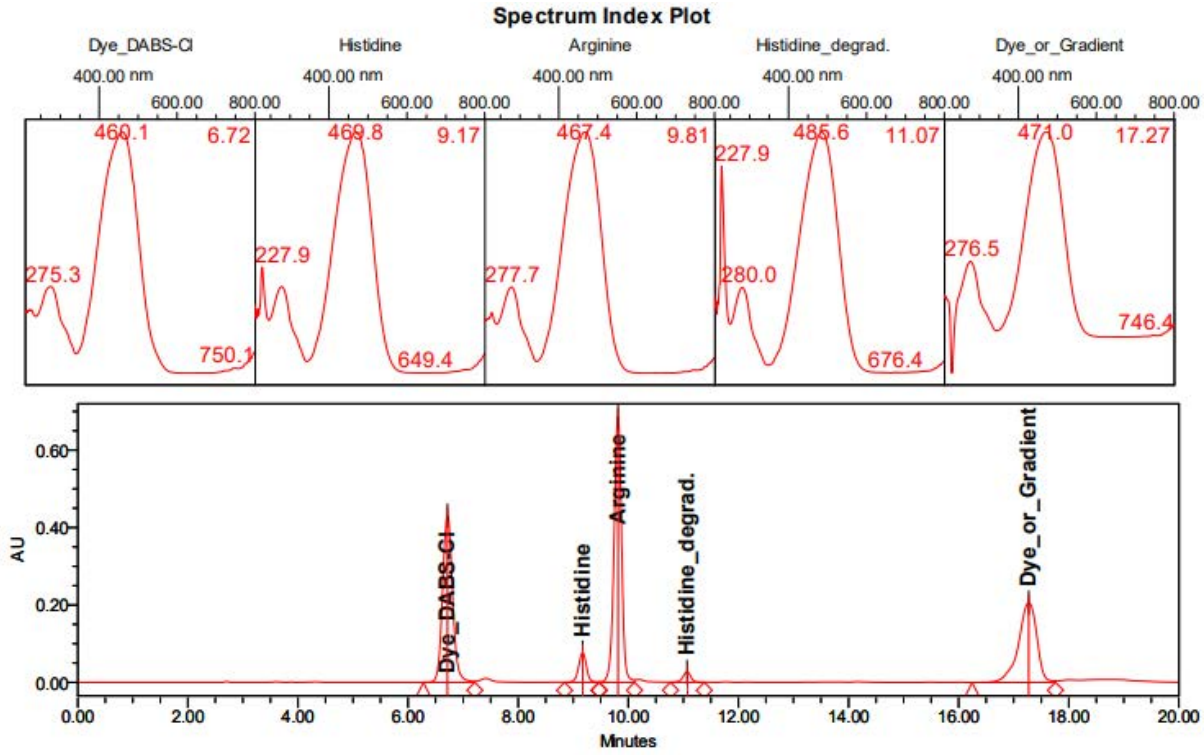


Рис. 1. Спектральный срез для пиков, идентифицированных на хроматограмме

Согласно полученным результатам, наблюдается некоторое различие с литературными данными. Максимумы поглощения, наблюдаемые для пиков дериватов аминокислот, находятся около 470 нм (± 3 нм). Время удерживания пиков при этом составляет для дериватов гистидина около 9.2 мин, аргинина около 9.8 мин. Также наблюдается пик, характерный для реакции дериватизации гистидина с временем удерживания около 11.1 мин и максимумом поглощения около 485 нм. Выдвинуто предположение, что данное соединение является побочным продуктом реакции дериватизации, при котором молекулы ДАБС-Cl присоединяются по нескольким реакционным центрам гистидина, либо продуктом последующей конденсации, при которой от деривата гистидина отщепляется молекула воды с образованием гидантоина. Данное предположение нуждается в дополнительном исследовании.

Также на хроматограмме наблюдаются пик со временем удерживания около 6.8 мин, принадлежащий непрореагировавшему ДАБС-Cl с максимумом поглощения около 460 нм и пик со временем удерживания около 17.2 мин с максимумом поглощения около 471 нм, вероятно связанному с градиентным режимом (стадия отмывки колонки).

Выводы

Получен спектральный срез для пиков дериватов стандартного образца аминокислот, состоящего из гистидина и аргинина, который несколько отличается от литературных данных. На настоящем этапе не хватает данных для точной идентификации природы пиков. Следующим этапом работы планируется оценка природы получаемых продуктов реакции и идентификация пиков на хроматограмме методом ВЭЖХ-хромато-масс-спектрометрии.

Список литературы
1. ОФС «Аминокислотный анализ» Государственной фармакопеи Российской Федерации XV издания. https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia-projects/izdanie-15/aminokislotnyy-analiz/?vers=7905 (дата обращения 10.12.2025).
2. Kalmykov P.A., Kustova T.P., Kustov S.O., Shestakovskaya P.S., Azmetov T.R., Kalmykova A.A. One-pot determination of amino acids in drugs by pre-column derivatization with phenyl isothiocyanate // Fine Chemical Technologies. 2024. Vol. 19 (2). P. 127-138.
3. Schneider H.J. Amino Acid Analysis Using DABS-CL // Chromatographia. 1989. Vol. 28. № 1/2. P. 45-48.
4. Stocchi V., Palma F., Piccoli G., Biagiarelli B,. Magnani M., Masat L., Cucchiarini L. Analysis of amino acids as DABS-derivatives with a sensitivity to the femtomole level using RP-HPLC narrow-bore columns // Amino Acids. 1992. № 3. P. 303-309.
5. Akhlaghi Y., Ghaffari S., Attar H., Hoor A.A. A rapid hydrolysis method and DABS-Cl derivatization for complete amino acid analysis of octreotide acetate by reversed phase HPLC // Amino Acids. 2015. № 47. P. 2255-2263.

Evaluation of the Spectral Characteristics of Amino Acid Derivatives with Dabsyl Chloride Using a Developed Analytical Method for Determining Amino Acids in Protein Preparations

A.A. Kalmykova,[1,*2] T.P. Kustova,[1] P.A. Kalmykov[2]
**Graduate student*
[1]*Ivanovo State University, Ivanovo, Russia*
[2]*JCS "Generium", Volginsky, Russia*
E-mail: a.kalmykova@generium.ru

This paper presents the results of evaluating the absorption spectra of analytical signals obtained during the development of an analytical method for determining free amino acids (histidine, arginine). The subject of the study was a medicinal product, a humanized monoclonal antibody produced using recombinant DNA and containing a high concentration of the target protein (approximately 150 mg/ml), as well as auxiliary components that promote stabilization and prevent degradation—the free amino acids histidine and arginine. The method involves pre-column derivatization of the sample with DABS-Cl, followed by separation of the analytes using reversed-particle HPLC with UV-Vis detection of amino acid derivatives.
Keywords: amino acids, derivatization, DABS-Cl, HPLC, biopreparations, absorption spectra

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-144-147
УДК 543.429.23; 004.85

Разработка модели с использованием машинного обучения для предсказания химических сдвигов ядер ^{55}Mn и ^{57}Fe

Ковалев А.Е.,* Исаев Я.И., Ходов И.А.

**Аспирант 1 года обучения*
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: aleks-kovalev-2001@mail.ru

В настоящей работе была разработана модель, построенная с помощью метода машинного обучения Chemprop, а также с использованием алгоритмов CatBoost и Trans-CNNi для предсказания химических сдвигов сигналов ЯМР ядер переходных металлов ^{55}Mn и ^{57}Fe. Приведены графики распределения химических сдвигов и сравнения значений ошибки RMSE для каждой модели.

Ключевые слова: переходные металлы, спектроскопия ЯМР, химический сдвиг, машинное обучение, CatBoost, RdKit, Trans-CNNi

Спектроскопия ЯМР является одним из основных методов физико-химического анализа, который широко применяется для решения различных задач: установление химической и пространственной структуры молекул в растворах, твердой фазе и сверхкритических флюидах [1;2], исследование кинетики химических реакций [3], а также исследование структуры и динамики белковых макромолекул [4]. К преимуществам метода ЯМР относят – неинвазивность анализа, высокую селективность и возможность получения широкого набора ценной информации о характеристиках внутри и межмолекулярных взаимодействий [5]. Среди недостатков метода следует отметить высокую стоимость оборудования, требования к высокой концентрации исследуемого соединения, а также трудности в интерпретации спектральных данных, требующих высокой квалификации специалиста. Все это делает необходимым разработку дополнительных методов для независимого получения, подтверждения и интерпретации спектральных ЯМР данных.
Получение такого рода информации в рамках непосредственного проведения эксперимента не всегда возможно. Сигналы ^{55}Mn могут наблюдаться лишь для малых молекул и некрупных комплексов [6], в то же время сигналы ^{57}Fe хотя и доступны для спектроскопии ЯМР высокого разрешения, естественное содержание изотопа (2.12 %) приводит к крайне продолжительной регистрации спектральных данных [7]. В связи с вышесказанным, разработка методов машинного обучения для получения ценной информации о величинах химических сдвигов является одной из актуальных задач [8].
В настоящей работе применялись методы машинного обучения для предсказания величин химических сдвигов сигналов ЯМР на ядрах металлов ^{55}Mn и ^{57}Fe.

Методическая часть

На основе набора данных, полученных из литературных источников, состоящего из 858 измерений для 720 уникальных соединений, распределенным по ядрам ^{55}Mn (507) и ^{57}Fe (351), проведено обучение моделей с помощью дескрипторного метода CatBoost и бездескрипторных – Trans-CNN и Chemprop. В сочетании с методом CatBoost использованы такие глобальные дескрипторы как RdKit [9], MOLD2 [10] и ECFP [11],

которые задают топологию молекул и основные характеристики исследуемых систем. Кроме того, обучающий набор включал информацию о среде растворителя, значении химического сдвига, температуре и структуре вещества.

Все результаты проанализированы в программном обеспечении Anaconda [12] с использованием языка программирования Python 3.8.20. Получены 5 наборов данных теоретических и предсказанных на основе машинного обучения значений химических сдвигов для каждого из ядер ^{55}Mn и ^{57}Fe.

Качество моделей оценивалось с использованием статистического параметра RMSE (см. уравнение 1):

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{\left(y_{pred,i} - \hat{y_{exp,i}}\right)}{n}} \quad (1)$$

где n – количество соединений; y_{exp} – эмпирическое значение химического сдвига ЯМР, а y_{pred} – предсказанное значение химического сдвига ЯМР.

Результаты и их обсуждение

Интервалы химических сдвигов составляют от -3458 до 1520 ppm и от -1542 до 11715 ppm для набора соединений, характеризующихся ядрами ^{55}Mn и ^{57}Fe, соответственно. Значительные разбросы в значениях, особенно в случае с железом, демонстрируют наличие серьезных изменений экспериментальных данных. Распределения химических сдвигов во всех двух наборах представлены на рисунке 1.

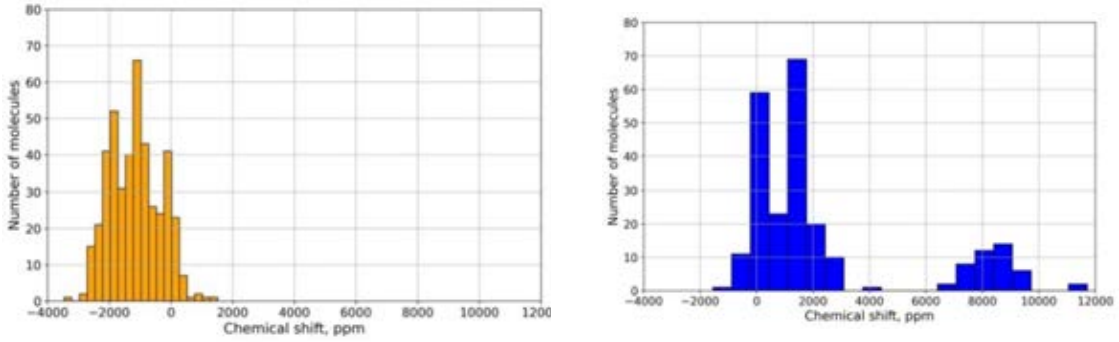


Рис. 1. Распределение химического сдвига в наборах: (слева) ^{55}Mn; (справа) ^{57}Fe

Анализ графика зависимости полученных величин показал, что для ^{55}Mn лучший результат показала модель CatBoost с дескрипторами RDKit (RMSE = 355.44 ± 64.81). Для ^{57}Fe оптимальной можно считать модель Trans–CNNi (RMSE = 800.00 ± 100.00). Стоит отметить, что для наиболее точного предсказания химического сдвига ядер ^{55}Mn и ^{57}Fe требуются разные модели на основе CatBoost и Trans–CNNi, соответственно, что может быть связано с уникальными структурами самих ядер (см. рис. 2).

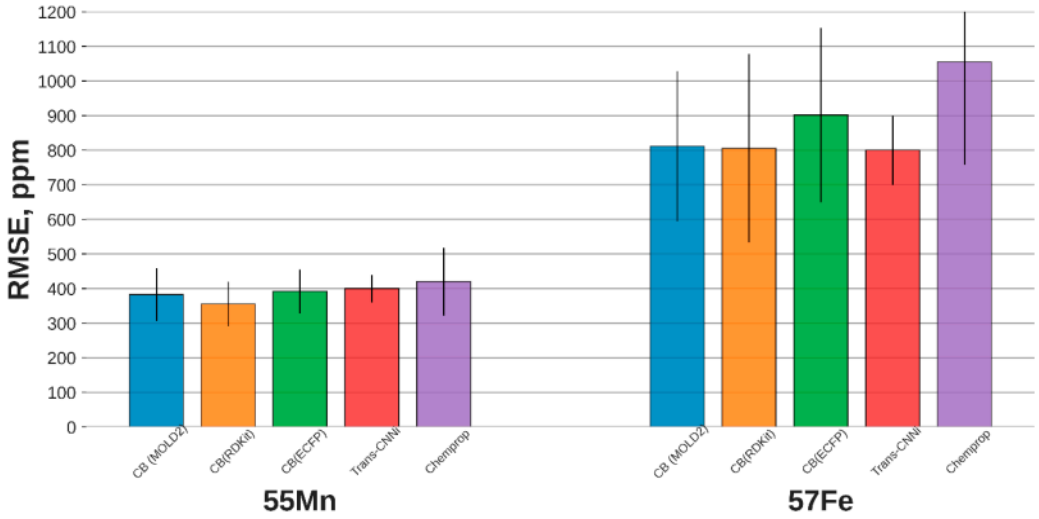


Рис. 2. Сравнение значений ошибки RMSE для моделей, предсказывающих химические сдвиги ядер ^{55}Mn ^{57}Fe. Погрешности на графиках представляют собой стандартные неопределенности, выявленные в ходе проведения проверки

Полученные данные демонстрируют, что для точного предсказания химических сдвигов ядер переходных металлов, в частности марганца и железа, эффективность подхода заключается в подборе оптимального алгоритма для каждого конкретного ядра.

Выводы

Таким образом, в ходе выполнения работы выявлено, что использование алгоритма CatBoost, дополненного информацией о природе растворителей с использованием базы данных из пакета RdKit, и модели Trans-CNNi в предсказании значений химических сдвигов для ядер ^{55}Mn и ^{57}Fe, соответственно, позволяет достигнуть лучших показателей в предсказательной способности моделей. Наименьшая относительная ошибка для ^{57}Fe составила 6.08 %, для ^{55}Mn – 7.18 %. В совокупности это указывает на удовлетворительную способность моделей к предсказанию величин химических сдвигов ядер ^{55}Mn и ^{57}Fe. Результаты работы существенно расширяют предсказательную способность моделей машинного обучения применительно к получению и верификации данных ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00257-П.

Список литературы

1. Elyashberg M. Identification and structure elucidation by NMR spectroscopy // TrAC. 2015. Vol. 69. P. 88–97.
2. Khodov I., Efimov S., Krestyaninov M., Kiselev M. Exposing Hidden Conformations of Carbamazepine Appearing Due to Interaction With the Solid Phase by 2D ^{1}H-^{15}N HMBC NMR Spectroscopy // J. Pharm. Sci. 2021. Vol. 110(4). P. 1533–1539.
3. Chen J., Tian J., Chen Y., Wu T., Sun H., Xie J., Xueqiu You, Chen Z. Probing the kinetics of chemical reactions in ultra-small droplet samples using digital microfluidic nuclear magnetic resonance spectroscopy // Microchem. J. 2023. Vol. 193. P. 108984.
4. Jiang Y., Kalodimos C. G. NMR studies of large proteins // J. Mol. Biol. 2017. Vol. 429(17). P. 2667-2676.
5. Nerli S., McShan A. C., Sgourakis N. G. Chemical shift-based methods in NMR structure determination // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2018. Vol. 106–107. P. 1–25.

6. Un S. Structure and nature of manganese (II) imidazole complexes in frozen aqueous solutions // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52(7). P. 3803-3813.
7. Taylor S. D., Liu J., Arey B. W., Schreiber D. K., Perea D. E., Rosso K. M. Resolving iron (II) sorption and oxidative growth on hematite (001) using atom probe tomography. // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122(7). P. 3903-3914.
8. Cordova M., Engel E. A., Stefaniuk A., Paruzzo F., Hofstetter A., Ceriotti M., Emsley L. A machine learning model of chemical shifts for chemically and structurally diverse molecular solids // Phys. Chem. C. 2022. Vol. 126(39). P. 16710-16720.
9. Katubi K. M., Saqib M., Mubashir T., Tahir M. H., Halawa M. I., Akbar A., Basha B., Sulaman M., Alrowaili Z. A., Al-Buriahi M. S. Predicting the multiple parameters of organic acceptors through machine learning using RDkit descriptors: an easy and fast pipeline // Int. J. Quantum Chem. 2023. Vol. 123(23). Art. e27230.
10. Antoniou M., Papavasileiou K. D., Tsoumanis A., Melagraki G., Afantitis A. Predicting peroxisome proliferator-activated receptor gamma potency of small molecules: a synergistic consensus model and deep learning binding affinity approach powered by Enalos Cloud Platform // Mol. Divers. 2025. P. 1-16.
11. Hao Y., Hung Y. C., Shimoyama Y. Investigating spatial charge descriptors for prediction of cocrystal formation using machine learning algorithms // Cryst. Growth Des. 2022. Vol. 22(11). P. 6608-6615.
12. Anaconda Software Distribution [Электронный ресурс]: дистрибутив ПО / Anaconda, Inc. — URL: https://www.anaconda.com/

Development of a machine learning model for predicting chemical shifts of ^{55}Mn and ^{57}Fe nuclei

Kovalev A.,* Isaev Y., Khodov I.
**Graduate student*
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
E-mail: aleks-kovalev-2001@mail.ru

In this study, a model was developed using the Chemprop machine learning method, as well as using the CatBoost and Trans-CNNi algorithms, to predict the NMR chemical shifts of the ^{55}Mn and ^{57}Fe transition metal nuclei. The graphs of the distribution of chemical shifts and the comparison of the RMSE error values for the models predicting the chemical shifts of the studied nuclei are presented.
Keywords: transition metals, NMR spectroscopy, chemical shift, machine learning, CatBoost, RdKit, Trans-CNNi

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-148-152
УДК 543.6

Качественный и количественный состав органических кислот в вине как показатель петиотизации

Ковалёва А.М.,* Липатова Л.П.

**Студент*
Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Высшая школа «Новые материалы и технологии» (факультет), Москва, Россия
E-mail: aleksa2507@bk.ru

В данной статье рассмотрено понятие петиотизации, а также рассмотрены различия химического состава вина, полученного обычным способом и способом петиотизации. В результате анализа сделаны выводы о том, как выявить данный способ фальсификации и меры предупреждения возникновения данного вида фальсификации на рынке. Составлена методика исследования для определения петиотизации вина.

Ключевые слова: петиотизация, вино, винный напиток, технический регламент, государственный стандарт, хроматография, химический состав вина, фальсификация

Вино является винодельческой продукцией, полученной в результате полного или неполного брожения ягод свежего виноградного, сусла виноградного [1]. На российском рынке наблюдается рост доли вина российских производителей. Например, с начала 2025 года доля российских происводителей выросла на 5 % и составила 63 %, а снижение импорта вина составило 26,5 % [2]. Импорт снижается из-за ряда факторов: высокая стоимость пошлин, санкции, логистические сложности. Это вызывает и рост цен на импортную продукцию. Определение фальсифицированной винодельческой продукции является актуальной проблемой. Согласно исследованию курчатовского института, 82 из 100 бутылок иностранного вина с полок российских магазинов не соответствовали информации, указанной на этикетке [3]. Особенно высок риск фальсификации для импортных вин, поскольку ввиду удаленности производителей невозможно проследить этапы производства данной продукции. Кроме того, из-за складской звенности поставок импортной продукции высок риск подмены продукции.

Такой вид фальсификации, как петиотизация, то есть процесс получения вина путем брожения мезги, оставшейся после выжимки сока винограда или получения сусла с добавлением сахара, широко используется недобросовестными производителями на внешнем и внутреннем рынке, в том числе, для подделки продукции [4].

Для приготовления вина способом петиотизации используют преимущественно мезгу красного винограда, отделенную от сусла или сока, которая состоит из остатков мякоти, кожицы, семян. Кроме того, к мезге добавляют различные пищевые добавки: ароматизаторы, красители, – для воссоздания вкуса и внешнего вида настоящего вина. Качество получившегося напитка зависит от сорта винограда – если качество ягод было высоким, богатым экстрактивными и ароматическими веществами, получившееся вино будет иметь насыщенный вкус и аромат, приближенный к настоящему вину, изготовленному по правильной технологии. Но чаще всего для производства такого вина идет вторичное сырье, ранее использованное для производства вина или сока и отдавшее большую часть вкусо-ароматических веществ, и поэтому фальсифицированный напиток

не имеет ярко выраженного вкуса и аромата. Согласно антирейтингу «Роскачества» фальцифицированные вина имеют «пустой», ненасыщенный вкус [5] – это является показателем использования некачественного сырья или же признаком петиотизации.
Кроме того, существуют большие сложности с идентификацией петиотизации, в том числе из-за ограниченности существующей нормативной документации по способам идентификации вин. Напрмер, в ГОСТе 32030-2021 приведены такие показатели: определение объемной доли этилового спирта, определение массовой концентрации сахаров, титруемых кислот, летучих кислот, общего диоксида серы, лимонной кислоты, приведенного экстракта [6]. Однако определение данных показателей является недостаточным для установления факта фальсификации, поскольку приведенные выше показатели вполне могут соответствовать ГОСТу.
Для определения петиотизации вина необходимо проводить анализ количественного и качественного состава органических кислот: винной, яблочной, молочной, уксусной, лимонной и янтарной кислотой [7]. При этом, содержание летучих кислот в петиотизированных винах почти соответствует настоящему вину, поэтому данный показатель для определения фальсификации не используется (показатель для обычного вина 0.59 – 0.64 мг, для подсахаренного вина 0.52 – 0.70 мг) [8]. Показателем качества вина является соотношение этих кислот в продукции. Так, соотношение яблочной и молочной кислоты показывает соблюдение технологии производства вина [8]. Концентрация молочной кислоты является показателем полноты яблочно-молочного брожения, концентрация винной – винного брожения, а соотношение винной и суммарного количества яблочной и молочной кислот указывает на способ производства: брожение, с добавлением или без добавления спирта. В винах, полученных путем петиотизации, содержание винной и яблочной кислот будет меньше, чем в винах, приготовленных без фальсификации.
В данной статье предложена методика определения фальсифицированных путем петиотизации вин.

Методическая часть

Вывод о фальсификации вина формируется на основании сравнения показателей, полученных в результате хроматографического анализа с контрольными показателями для каждой группы вин. Так, для белых сухих и полусладких вин соотношение винной к сумме молочной и яблочной кислоты составляет 1/1.7 и 1/1.5 соответственно, а для красных сухих и полусладких вин 1/1.8 [8].
Анализ состава органических кислот можно проводить методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Одним из видов ВЭЖХ является ионоэксклюзионная хроматография (ИЭХ) основана на эффекте, при котором ионизированные соединения не удерживаются на сорбенте-ионообменнике, а молекулярные формы распределяются между неподвижной водной фазой внутри пор сорбента и подвижной фазой; разделение обеспечивается электростатическим отталкиванием, полярными и гидрофобными взаимодействиями, причём анионогенные группы на поверхности сорбента выполняют роль полупроницаемой «мембраны» [9]. ИЭХ отличается экспрессностью и простотой пробоподготовки, позволяет определять органические кислоты в присутствии больших избытков неорганических соединений, обеспечивает улучшенную селективность разделения близких по свойствам кислот, понижает пределы обнаружения и даёт возможность одновременного определения нескольких кислот (в том числе алифатических и ароматических), поэтому активно применяется для контроля качества винодельческой продукции, выявления фальсификации и изучения биохимических трансформаций кислот в процессе брожения. ВЭЖХ широко стандартизирована — например, ГОСТ 33410–2015 регламентирует определение массовой концентрации щавелевой, винной, яблочной, шикимовой,

аскорбиновой, молочной, уксусной, малеиновой, лимонной, янтарной и фумаровой кислот в безалкогольных и слабоалкогольных напитках, винодельческой продукции, соках и продуктах переработки фруктов, ягод и овощей [10].

К другим методам определения профиля органических кислот можно отнести высокоэффективный капиллярный электрофорез (ВЭКЭ), который позволяет разделять очень малые объемы веществ и обладает высокой точностью. Суть метода заключается на разделении веществ в кварцевом капилляре, характеризующемся весьма малым диаметром — менее 0.001 м, при этом длина капилляра варьируется в диапазоне от 0.4 до 0.8 м. Для запуска процесса разделения к капилляру прикладывается электрическое поле с напряжением, достигающим 30 кВ. Ключевую роль в перемещении компонентов пробы играет совместное действие двух физических явлений: электрофореза (движения заряженных частиц под действием электрического поля) и электроосмоса (течения жидкости в капилляре, вызванного электрическим полем). Благодаря такому сочетанию все компоненты анализируемой пробы направленно движутся к выходному концу капилляра, где размещён высокочувствительный детектор, фиксирующий прошедшие через капилляр вещества [11].

На сегодняшний день существуют аппараты для многопрофильного анализа химического состава продукции при помощи хемометрических методов, основанного на получении спектра среднего ИК-диапазона [12]. Они позволяют опеределять широкий спектр показателей, что позволяет довольно быстро формировать вывод о качестве вина. Такие анализаторы обладают возможностями для настройки профиля анализа.

Результаты и их обсуждение

Результатом данной работы стало создание методики определения фальсификации вина путем петиотизации, изложенной в таблице 1.

Таблица 1. Методика определения петиотизации вин

Этап	Наименование	Нормативный документ
1	Отбор образцов проб из партии	ГОСТ 31730-2012 «Продукция винодельческая. Правила приемки и методы отбора проб»
2	Проведение органолептического анализа вина	ГОСТ 32051-2013 «Продукция винодельческая. Методы органолептического анализа»
3	Экспертиза обязательных показателей	ГОСТ 32030-2021 «Вина. Общие технические условия»
4	Исследование качественного и количественного состава органических кислот согласно методу ВЭЖХ	ГОСТ 33410-2015 «Продукция безалкогольная, слабоалкогольная, винодельческая и соковая. Определение содержания органических кислот методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»
5	Проведение анализа полученных данных согласно методам математического анализа	ГОСТ Р 54521-2011 «Статистические методы. Математические символы и знаки для применения в стандартах»

Данные этапы являются инструкцией по анализу продукции, каждый этап основан на нормативном документе.

Кроме того, внедрение приборов ИК-спектроскопии и других физико-химических методов для проверки качества алкогольной продукции значительно сократило бы количество низкокачественной продукции на рынке

Выводы

Для избежания такого вида фальсификации, как петиотизация, требуется ввести более жесткие меры контроля и регулярные проверки производителей, контроль отходов и их вторичного применения в других областях производства (так, кожица, гребни, косточки винограда содержат в своем составе большое количество различных фенольных соединений [13], которые являются сильнейшими антиоксидантами, поэтому данные отходы можно использовать для создания пищевых добавок для производства функциональных продуктов), создание новой нормативной документации с более подробным перечнем требований. В работе предложена методика определения фальсификации вина – петиотизации, основанная на методах физико-химического анализа (ВЭЖХ, ИК-спектроскопия, электрофорез).

Список литературы

1. ТР ЕАЭС 047/2018 Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности алкогольной продукции».
2. Доля российского вина на внутреннем рынке в ближайшие годы может превысить 70% [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://www.vedomosti.ru/analytics/trends/articles/2025/12/08/1161242-dolya-rossiiskogo-vina-na-vnutrennem-rinke-v-blizhaishie-godi-mozhet-previsit-70 (19.01.2026)
3. Система анализа вина Курчатовского института помогла выявить подделки на российском рынке [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://tass.ru/ekonomika/16416281 (19.01.2026)
4. Кулакова А. С. Изучение возможности использования физико-химических методов для определения подлинности винодельческой продукции, домашнего вина и фальсификата // Молодежная наука: инновации и технологии. Сборник материалов региональной научно-практической конференции, Великий Новгород, 12 мая 2022 года. – Великий Новгород: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, 2022. С. 192-198.
5. Крымские скифы. Рейтинг роскачества [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://rskrf.ru/goods/krymskie-skify-vino-ordinarnoe-sukhoe-krasnoe-2023/ (19.01.2026)
6. ГОСТ 32030-2021 Вина. Общие технические условия.
7. Аристова Н.И., Зайцев Г.П., Панов Д.А. Определение основных органических кислот в различных типах вин после проведения технологических приемов // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. 2017. Т. 3 (69), № 3. С. 249-256.
8. Селиверстова И.В. Оценка качества виноградных вин на основе ионоэксклюзионной хроматографии органических кислот: специальность 05.18.07 "Биотехнология пищевых продуктов и биологических активных веществ", 05.02.23 "Стандартизация и управление качеством продукции". Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2004. – 25 с.
9. ГОСТ 33410-2015 Продукция безалкогольная, слабоалкогольная, винодельческая и соковая. Определение содержания органических кислот методом высокоэффективной жидкостной хроматографии
10. Смирнова Е.Е., Кисель А.В. Ионообменная хроматография. Общие сведения и понятия // Вестник науки. 2019. Т. 3, № 3(12). С. 80-89.
11. Беленький Б.Г. Высокоэффективный капиллярный электрофорез // Научное приборостроение. 2019. Т. 29, № 3. С. 77-84.

12. Сиюхова Н.Т., Тазова З.Т., Лунина Л.В., Блягоз З.Н. Аналитический контроль качества вин и виноматериалов // Новые технологии. 2022. Т. 18, № 4. С. 78-94.
13. Бабаева М.В., Дубинина Е.В. Исследование качественного и количественного состава фенольных соединений столовых вин с целью их идентификации // Контроль качества продукции. 2018. № 8. С. 48-53.

The qualitative and quantitative composition of organic acids in wine as an indicator of the petiotization

Kovaleva A.M.,* Lipatova L.P.
**Student*
G.V. Plekhanov Russian University of Economics, Higher School of New Materials and Technologies (Faculty), Moscow, Russia
E-mail: aleksa2507@bk.ru

The concept of petiotization, as well as the differences in the chemical composition of wine produced using conventional methods and the petiotization method was discusses. The analysis concludes with recommendations on how to identify this type of adulteration and prevent its occurrence in the market. The article also provides a research methodology for determining the petiotization of wine.
Keywords: petiotization, wine, wine beverage, technical regulation, state standard, chromatography, wine chemical composition, adulteration

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-153-156
УДК 535.37, 544.525

Свойства антистоксовых люминофоров и механизмы антистоксовой люминесценции

Кожаткин И.Д.,* Щербинин А.В.

**Студент, 4 курс специалитета*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: ivankozhatkin@gmail.com

Работа представляет собой литературный обзор по явлению антистоксовой люминесценции. Рассматриваются некоторые механизмы процессов, приводящих к этому явлению. Обсуждаются примеры химических систем различной природы, в которых экспериментально наблюдалась антистоксова люминесценция, а также возможности её практического применения.

Ключевые слова: антистоксова люминесценция, апконверсия, перенос энергии, механизм Декстера, триплет – триплетная аннигиляция

Большинство известных люминофоров подчиняются правилу Дж. Г. Стокса (1852) [1], согласно которому энергия испускаемого излучения меньше энергии поглощаемого. Однако позднее были обнаружены системы, которые этому правилу не подчиняются. Такие люминофоры были названы антистоксовыми, а само явление – антистоксовой люминесценцией [2–5].

Одной из реализаций антистоксовой люминесценции является преобразование излучения с повышением частоты, или апконверсия, заключающаяся в испускании высокоэнергетического света после облучения объекта низкоэнергетическими фотонами. Предложено несколько механизмов, которые могут соответствовать этому процессу, такие как поглощение в возбуждённом состоянии, безызлучательный перенос энергии, триплет-триплетная аннигиляция и другие. В отличие от многофотонного поглощения, указанные процессы идут через реальные, а не виртуальные промежуточные состояния.

Целью данного краткого обзора является иллюстрация некоторых механизмов антистоксовой люминесценции и возможных путей её применения.

Механизмы антистоксовой люминесценции [4,6,7]

Механизм поглощения в возбуждённом состоянии (Exited state absorption, ESA) может быть преимущественно реализован в системах, допированных ионами 4f-элементов, таких как Tm, Er, Yb, Ho, Nd и др., которые обладают «лестничными» энергетическими уровнями. ESA заключается в последовательном поглощении двух и более квантов излучения одним и тем же атомом, который в дальнейшем испускает один квант более высокой энергии.

Механизм апконверсии с переносом энергии (Energy Transfer Upconversion, ETU) – кооперативный процесс, включающий сенсибилизатор – ион, поглощающий низкоэнергетическое излучение и передающий его активатору – иону, накапливающему возбуждение и испускающему высокоэнергетический квант. Этот процесс является более эффективным, чем ESA, поскольку он может реализовываться через несколько сенсибилизаторов вокруг одного активатора, а также путём поглощения кванта

излучения самим активатором на одном из этапов. При этом, вообще говоря, сенсибилизатор и активатор не обязательно должны быть разными ионами. Типичной системой, реализующей данный механизм являются кристаллы, допированные катионами Yb^{3+} в качестве сенсибилизатора и катионами Tm^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+} в качестве активаторов.

Механизм триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) распространён в системах, состоящих из органических молекул, и наблюдается как в твёрдой, так и в жидкой фазах. В рамках данного механизма молекула-сенсибилизатор, поглощая квант света, возбуждается в синглетное состояние, а затем претерпевает интерсистемный переход в триплетное состояние и передаёт возбуждение активатору, который сразу переходит в триплетное состояние по механизму Декстера, обусловленному обменным взаимодействием при перекрывании электронных облаков активатора и сенсибилизатора. Впоследствии триплетные состояния двух активаторов аннигилируют с испусканием высокоэнергетического кванта.

Экспериментальные наблюдения антистоксовой люминесценции

Система Yb^{3+}/Er^{3+} реализуется в люминофоре состава $BaBiO_2Cl:Yb^{3+}, Er^{3+}$, рассмотренном в работе [8]. Типичным для таких систем является механизм антистоксовой люминесценции с переносом энергии по Декстеру. Установлено, что максимальная интенсивность люминесценции при 2 масс. % Er^{3+} (активатор) достигается при содержании катионов Yb^{3+} (сенсибилизатор), равном 5 масс.%. Образец облучали инфракрасным (ИК) лазером с длиной волны 980 нм и наблюдали антистоксову люминесценцию в двух областях: оранжево-красную с длиной волны 625 – 725 нм, что соответствует переходу $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ катиона Er^{3+}, и слабую зелёную при 545 нм и 525 нм, отвечающую переходам $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, соответственно. Анализируя зависимость интенсивности люминесценции от мощности лазерного облучения, авторы пришли к выводу, что в ходе процесса на один излученный высокоэнергетический квант поглощается два ИК кванта. Полученный материал авторы предлагают использовать для создания усовершенствованной защиты от подделок.

Перспективное применение антистоксовой люминесценции, реализующейся через механизм триплет-триплетной аннигиляции (ТТА), представлено в работе [9]. Авторы создали систему обнаружения ионов кальция на основе активатора – молекулы перилена с присоединённым к ней селективно хелатирующим ионы Ca^{2+} лигандом – 1,2-бис(о-аминофенокси)этан-N,N,N′,N′-тетрауксусной кислотой (BAPTA). В качестве сенсибилизатора использовали тетра-фенил-тетра-бензопорфирин палладия (II) (PdTPTBP) (Рис. 1). Главной особенностью системы является тушение люминесценции активатора его лигандом BAPTA в отсутствие ионов кальция в среде. Сенсибилизатор возбуждается красным светом 635 нм, совершает конверсию синглетного состояния в триплетное и переносит энергию триплетного возбуждения на активатор. При столкновении двух активаторов происходит ТТА с эмиссией синего света 462 нм, причём её интенсивность возрастает с увеличением концентрации ионов Ca^{2+}. Полученную комбинацию сенсибилизатора и активатора предполагается применять для детекции кальция в организмах, так как красноволновое излучение глубже проникает в биологические ткани. Однако авторы отмечают, что полученная ими пара пока неприменима в реальных организмах из-за нескольких факторов, в частности, чувствительности к присутствию кислорода и нерастворимости PdTPTBP в воде. Отдельно отмечается перспективность полученного сенсора, поскольку он испускает синий свет, отличный от люминесценции любых других молекул организма.

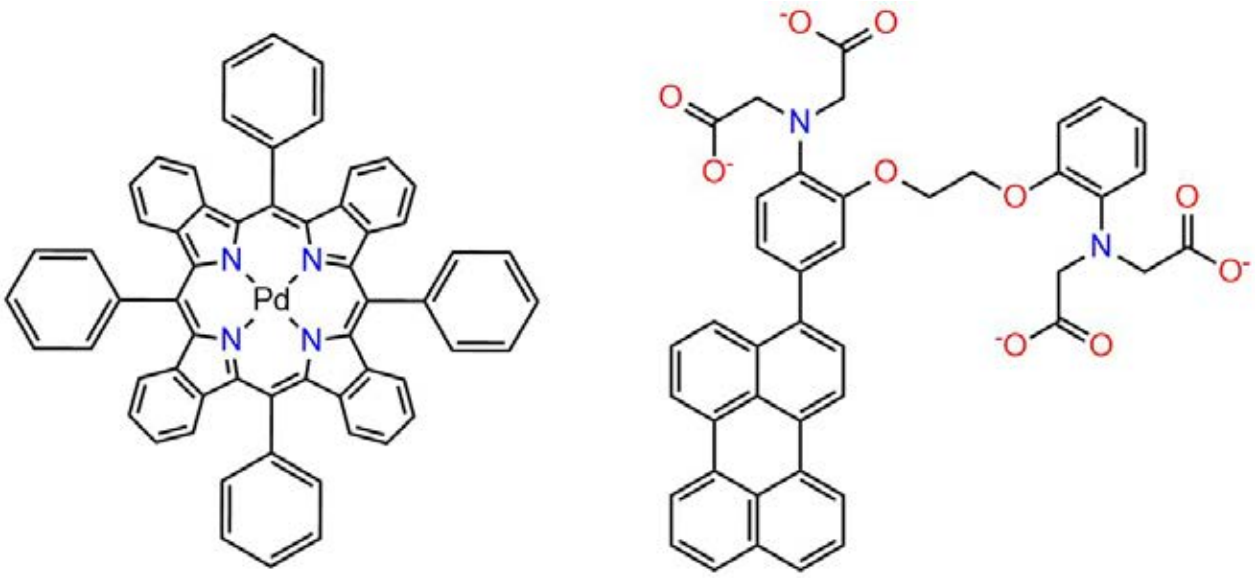


Рис. 1. Сенсибилизатор PdTPTBP (слева), активатор BAPTA-м-(3-периленил) (справа) [9]

Выводы

Химическая природа и агрегатное состояние сенсибилизатора и активатора могут оказывать значительное влияние на реализацию того или иного механизма антистоксовой люминесценции. Так, неорганический материал $BaBiO_2Cl:Yb^{3+},Er^{3+}$ демонстрирует механизм с переносом энергии возбуждения по Декстеру, а характерным для пары сенсибилизатора PdTPTBP и активатора BAPTA-м-(3-периленил)а является механизм триплет-триплетной аннигиляции. Реализация того или иного механизма влияет на эффективность, интенсивность и другие параметры люминесценции. К сожалению, ввиду ограниченности объёма представленного обзора, за его рамками остались многие другие механизмы переноса возбуждения и антистоксовой люминесценции, в частности, с участием экситонов и других квазичастиц.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер 121031300176-3.

Список литературы

1. Леонтович А.М. Стокса правило // Большая российская энциклопедия. Том 31. М., 2016. С. 267
2. Свириденков Э.А. Антистоксова люминесценция // Большая российская энциклопедия. Том 2. М., 2005. С. 57
3. Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids // Chem. Rev. 2004. Vol. 104, № 1. P. 139-174.
4. Bharmoria P., Bildirir H., Moth-Poulsen K. Triplet–triplet annihilation based near infrared to visible molecular photon upconversion // Chem. Soc. Rev. 2020. Vol. 49, № 18. P. 6529-6554.
5. Naimovičius L., Bharmoria P., Moth-Poulsen K. Triplet–triplet annihilation mediated photon upconversion solar energy systems // Mater. Chem. Front. 2023. Vol. 7, № 12. P. 2297-2315.
6. Markose K.K., Anjana R., Jayaraj M.K. Upconversion Nanophosphors: An Overview // In: Nanostructured Metal Oxides and Devices. Jayaraj, M. (eds) Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials., Singapore: Springer, 2020. P. 47-102.
7. Monguzzi A., Tubino R., Meinardi F. Upconversion-induced delayed fluorescence in multicomponent organic systems: Role of Dexter energy transfer // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77(15). Art. 155122.

8. Zhang Z., Liang Y. Synthesis and upconversion luminescence properties of $BaBiO_2Cl$: Yb^{3+}, Er^{3+} phosphor // Crystals. 2022. Vol. 12, №. 10. Art. 1465.
9. Andreeva V. D. et al. Red-to-Blue Triplet–Triplet Annihilation Upconversion for Calcium Sensing // J. Phys. Chem. Lett. 2024. Vol. 15, № 29. P. 7430-7435.

Properties of anti-Stokes phosphors and mechanisms of anti-Stokes luminescence

Kozhatkin I.D.,* Scherbinin A.V.

**Student, 4-th year*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: ivankozhatkin@gmail.com

This paper presents a literature review on the phenomenon of anti-Stokes luminescence. Some mechanisms of the processes leading to this phenomenon are examined. Examples of chemical systems of various natures in which anti-Stokes luminescence has been experimentally observed are discussed, as well as the possibilities of its practical application.

Keywords: anti-Stokes luminescence, upconversion, energy transfer, Dexter mechanism, triplet-triplet annihilation

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-157-161
УДК 544.18

Квантово-химическое моделирование адсорбции ацетилена и этилена на малых биметаллических кластерах InPd

Коляденков А.Р.,[1*] Пичугина Д.А.,[2] Марков П.В.,[1] Машковский И.С.,[1] Стахеев А.Ю.[1]

**Аспирант*
[1]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: kar@ioc.ac.ru

Методом теории функционала плотности с функционалом LPBEVVV проведено моделирование адсорбционных комплексов ацетилена и этилена с 4-атомными кластерами In_nPd_{4-n} (n = 0-4). Рассмотрено влияние введения In на энергию и геометрию связывания C_2H_2 и C_2H_4 с исследуемыми кластерами. Показано, что увеличение содержания In в PdIn кластерах, в целом, приводит к ослаблению адсорбции как ацетилена, так и этилена.

Ключевые слова: ацетилен, этилен, адсорбция, биметаллические кластеры, палладий, индий, теория функционала плотности

Этилен является ценным сырьём для производства широкого спектра продуктов, среди которых значительный объем занимает полиэтилен [1]. В промышленности этилен в основном получают в процессе крекинга алканов нефти [1]. Побочным продуктом этого процесса является ацетилен, который необратимо связывается с активными центрами металлокомплексных катализаторов полимеризации, блокируя их, что приводит к значительному снижению производительности процесса полимеризации и ухудшению качества образующегося полимера [1].

Для удаления ацетилена используют несколько методов, среди которых селективное каталитическое гидрирование в этилен является доминирующим [1]. Традиционные палладиевые катализаторы этого процесса обладают высокой активностью, но демонстрируют низкую селективность по этилену, так как склонны к его избыточному гидрированию [2]. Современные исследования сфокусированы на создании биметаллических катализаторов, среди которых хорошие результаты демонстрируют интерметаллические PdIn композиции [2]. Это объясняется, помимо прочего, ослаблением адсорбции C_2H_4 на биметаллических образцах по сравнению с монометаллическим Pd при менее выраженном уменьшении энергии адсорбции C_2H_2 [1].

Цель работы состояла в выяснении роли геометрических и электронных эффектов при адсорбции ацетилена и этилена на 4-атомных кластерах In_nPd_{4-n} (n = 0-4), моделирующих активные центры нанесённых PdIn катализаторов селективного гидрирования ацетилена.

Расчётная часть

Моделирование проводились в программном комплексе ПРИРОДА [3] методом теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала LPBEVVV. Все расчёты осуществлялись с использованием трёхэкспоненциального

базисного набора гауссовского типа с релятивистским эффективным остовным потенциалом sbk. После оптимизации осуществлялся расчёт гессиана и его анализ на предмет отсутствия мнимых частот.

Расчёт плотности состояний в кластерах In_nPd_{4-n} (n = 0-4) осуществлялся в программном комплексе Multiwfn. Для получения спроецированных плотностей состояний применялся метод SCPA. Для размывания линий использовался лоренцевский профиль с параметром уширения 0.1 эВ.

Для определения потенциальных центров адсорбции C_2H_2 и C_2H_4 на кластерах In_nPd_{4-n} (n = 0-4) для всех исследуемых кластеров и адсорбатов был рассчитан двойной дескриптор Δf [4], определяемый следующим образом:

$$\Delta f = \rho^{(-)} \; 2\rho^{(0)} + \rho^{(+)},$$

где $\rho^{(0)}$, $\rho^{(-)}$,$\rho^{(+)}$ – электронные плотности C_2H_2, C_2H_4 и In_nPd_{4-n} (n = 0-4) в нейтральном, положительно и отрицательно заряженных состояниях соответственно.

Расчёт энергии адсорбции C_2H_4 на кластерах In_nPd_{4-n} (n = 0-4) производился по формуле:

$$E_{ads}(C_2H_4) = E(C_2H_4 \;\; Pd_nIn_{4-n}) \;\; E(C_2H_4) \;\; E(In_nPd_{4-n})$$

Расчёт энергии адсорбции C_2H_2 на кластерах Pd_nIn_{4-n} (n = 0-4) производился по формуле:

$$E_{ads}(C_2H_2) = E(C_2H_2\text{- } Pd_nIn_{4-n}) \;\; E(C_2H_2) \;\; E(In_nPd_{4-n})$$

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены геометрические структуры исследуемых кластеров In_nPd_{4-n} (n = 0-4). Эти структуры были подробно изучены ранее в работе [6].

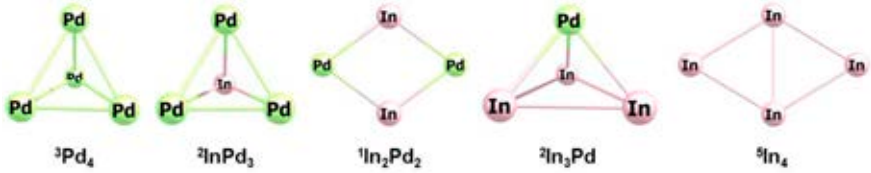


Рис. 1. Структуры исследуемых кластеров In_nPd_{4-n} (n = 0-4)

Ацетилен и этилен могут связываться с металлическими кластерами различными способами. Для определения предпочтительного типа и места связывания C_2H_4 и C_2H_2 на исследуемых кластерах был рассчитан двойной дескриптор Δf, карты распределения которого для кластеров In_nPd_{4-n} (n = 0-4), а также молекул C_2H_2 и C_2H_4 представлены на рис. 2.

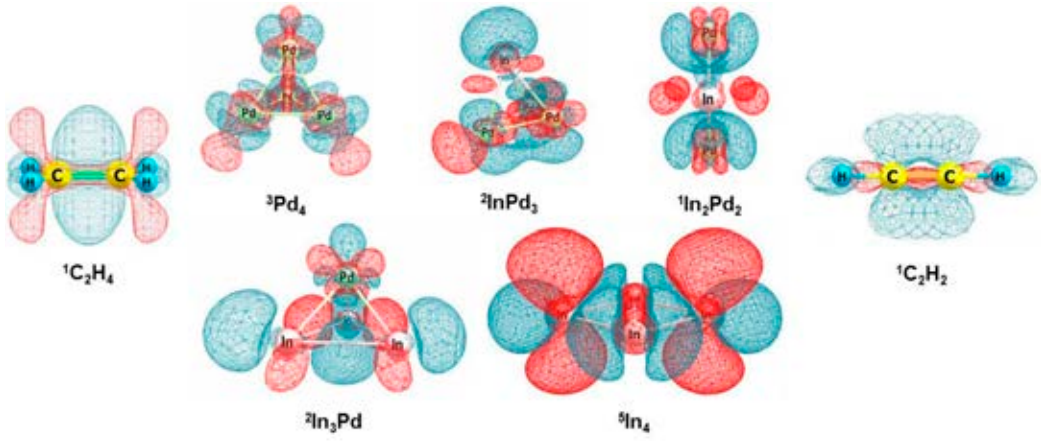


Рис. 2. Карты распределения двойного дескриптора для In_nPd_{4-n} (n = 0-4), C_2H_2 и C_2H_4. Синий цвет соответствует Δf < 0, красный цвет соответствует Δf 0

При анализе карт распределения двойного дескриптора необходимо учитывать, что предпочтительным является связывание областей, в которых значения Δf имеют противоположные знаки [4]. В частности, из рис. 2. следует, что предпочтительными центрами связывания этилена являются атомы Pd, причём, геометрия распределения Δf такова, что наиболее вероятным является π-связывание C_2H_4. Для ацетилена, в целом, наблюдается более сложная картина. Он может быть как π-, так и ди-σ- и μ- связанным, причём C_2H_2 может связываться и с атомом In, однако, предпочтительным является связывание с Pd.

Эти выводы подтверждаются непосредственным определением геометрии адсорбционных комплексов C_2H_2-In_nPd_{4-n} (Рис. 3) и C_2H_4-In_nPd_{4-n} (Рис. 4).

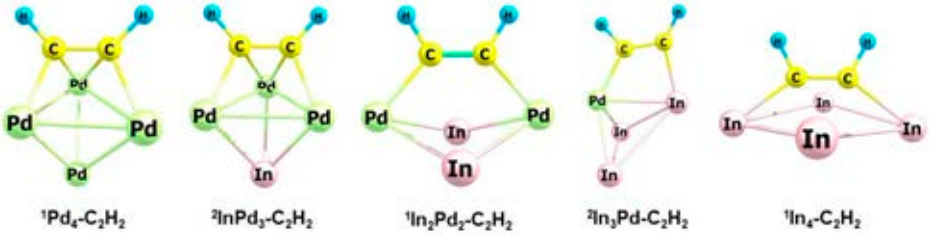


Рис. 3. Геометрии адсорбционных комплексов In_nPd_{4-n}-C_2H_2 (n = 0-4)

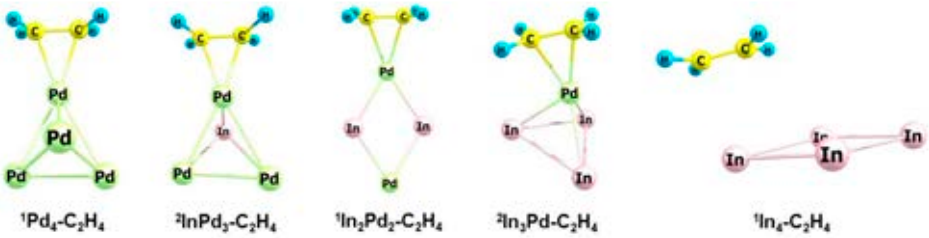


Рис. 4. Геометрии адсорбционных комплексов In_nPd_{4-n}-C_2H_4 (n = 0–4)

На рис. 5 приведена зависимость энергии адсорбции ацетилена и этилена на кластерах In_nPd_{4-n} (n = 0-4) в зависимости от содержания In.

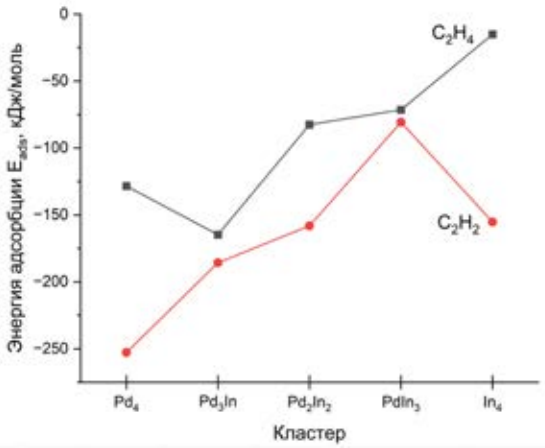


Рис. 5. Зависимость энергии адсорбции C_2H_4 и C_2H_2 на In_nPd_{4-n} (n = 0–4) от состава кластера

Как видно, в целом, адсорбция как этилена, так и ацетилена ослабевает при введении In. При этом, интересно отметить два исключения из данной зависимости. Меньшая энергия адсорбции этилена на Pd_4 по сравнению с $InPd_3$ может быть связана с большей стабильностью самого кластера $InPd_3$ [5]. В случае адсорбции C_2H_2 на In_4

дополнительная стабилизация может быть связана с перераспределением электронной плотности между большим числом атомов, чем для кластера In_3Pd.
Уменьшение энергии адсорбции как ацетилена, так и этилена может быть следствием, во-первых, уменьшения числа атомов Pd (что должно сильнее сказываться в случае C_2H_4), а во-вторых, уменьшения числа доступных для взаимодействия с граничными орбиталями ацетилена и этилена d-состояний в кластерах (см. рис. 6).

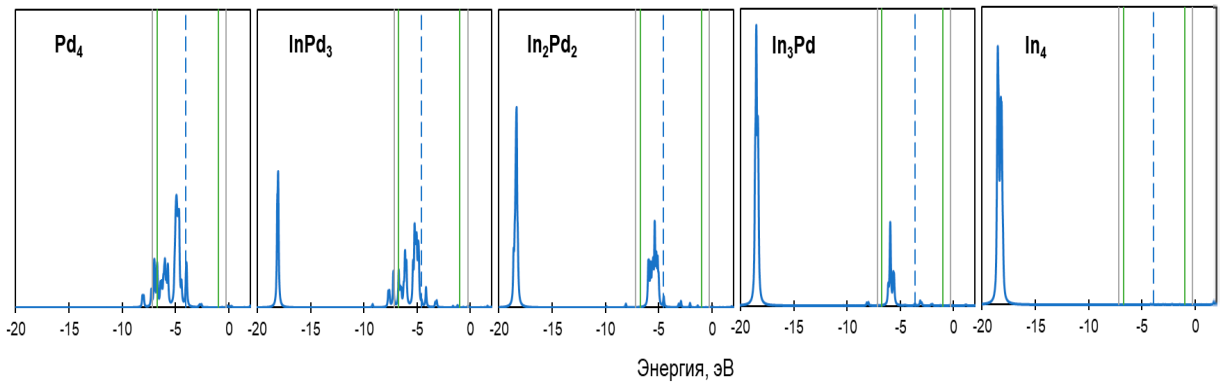


Рис. 6. Плотность d-состояний в кластерах In_nPd_{4-n} (n = 0–4). Синяя штриховая линия – ВЗМО кластеров, зелёные и серые линии – граничные орбитали C_2H_4 и C_2H_2 соответственно

Выводы

Таким образом, можно сделать следующие выводы:
1. При увеличении содержания In в кластерах In_nPd_{4-n} (n = 0–4) энергия адсорбции уменьшается как для C_2H_2, так и для C_2H_4, причём для C_2H_4 в большей степени, чем для C_2H_2.
2. Причиной уменьшения энергии адсорбции C_2H_2 и C_2H_4 является совокупность геометрического (уменьшение нуклеарности Pd адсорбционных центров) и электронного (уменьшение плотности доступных по энергии d-состояний) эффектов.

В работе использована методология, разработанная при выполнении проекта РНФ 23-13-00301.

Список литературы

1. Nikolaev S.A. et al. Catalytic hydrogenation of alkyne and alkadiene impurities from alkenes. Practical and theoretical aspects // Russ. Chem. Rev. 2009. Vol. 78. P. 231–247.
2. Xie K. et al. Catalysts for selective hydrogenation of acetylene: A review // Mater. Today Catal. 2023. Vol. 3. P. 100029.
3. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // Russ. Chem. Bull. 2005. Vol. 54, № 3. P. 820–826.
4. Morell C., Grand A., Torro-Labé A. New dual descriptor for chemical reactivity // J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 109. P. 205–212.
5. Коляденков А. Р., Пичугина Д. А., Стахеев А. Ю. Квантово-химическое исследование геометрических и энергетических характеристик малых кластеров Pd_nIn_{4-n} // Научные чтения Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Выпуск 1. Лунинские чтения 12 февраля 2025 г. Сборник статей. М.: КДУ, 2025. С. 101-104.

Quantum-chemistry simulation of acetylene and ethylene adsorption on small bimetallic clusters InPd

Kolyadenkov A. R.,[1*] Pichugina D.A.,[2] Markov P.V.,[1] Mashkovsky I.S.,[1] Stakheev A. Yu.[1]

**Graduate student*

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: kar@ioc.ac.ru

The simulation of the adsorption complexes of acetylene and ethylene with In_nPd_{4-n} (n = 0-4) clusters was calculated at the DFT LPBEVVV level. The influence of the introduction of In on energy and geometry of the binding of C_2H_2 and C_2H_4 with the clusters was considered. It has been shown that increasing the In content in the PdIn clusters, in general, leads to a weakening of the adsorption of both acetylene and ethylene.

Keywords: acetylene, ethylene, adsorption, bimetallic clusters, palladium, indium, DFT

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-162-165
УДК 661.185

Разработка деэмульгатора на основе сложных эфиров растительного происхождения для разрушения нефтешламовых эмульсий

Космынина Т.А.,* Буров Е.А.

**Студент магистратуры*
Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: t.tatkosma@yandex.ru

Нефтешламы являются одним из наиболее проблемных видов нефтесодержащих отходов, характеризующихся высокой агрегативной и эмульсионной устойчивостью, что существенно затрудняет их переработку и утилизацию. В работе обоснована актуальность разработки химических реагентов для разрушения нефтешламовых эмульсий и представлена разработка деэмульгатора на основе сложных эфиров растительного происхождения. Проведён анализ компонентного состава реальных образцов нефтешламов, включающий определение содержания асфальтенов, смол, масел и механических примесей. Синтезированы и испытаны лабораторные образцы деэмульгаторов, показавшие высокую эффективность фазового разделения и возможность возврата углеводородной фазы в переработку.

Ключевые слова: нефтешламы, нефтешламовые эмульсии, деэмульгатор, сложные эфиры, растительное сырьё, асфальтены, смолы, утилизация

Нефтешламы относятся к наиболее массовым и экологически значимым отходам нефтегазового комплекса. Они образуются практически на всех стадиях обращения с нефтью и нефтепродуктами: при добыче и подготовке сырья, транспортировке и хранении, переработке нефти, а также при очистке резервуаров, нефтеловушек и нефтесодержащих сточных вод. По данным природоохранных ведомств, в Российской Федерации ежегодно образуется более 3 млн тонн нефтесодержащих отходов, значительную долю которых составляют именно нефтешламы [1].

Согласно Федеральному закону № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления», нефтешламы относятся преимущественно к отходам III–IV классов опасности и подлежат обязательному контролю состава и выбору технологически обоснованных методов утилизации. Экологическая опасность нефтешламов обусловлена сочетанием углеводородной, водной и твёрдой фаз, а также присутствием поверхностно-активных веществ, асфальтенов, смол и минеральных примесей, способных к длительному накоплению и миграции в окружающей среде [2].

С точки зрения физико-химической природы нефтешламы представляют собой сложные многофазные системы типа «нефть – вода – твёрдые частицы». Их ключевой особенностью является высокая эмульсионная устойчивость, которая формируется в результате адсорбции асфальтено-смолистых веществ на границе раздела фаз и образования прочных межфазных плёнок. Дополнительный вклад в стабилизацию эмульсий вносят мелкодисперсные минеральные частицы, способные формировать пространственные структурированные каркасы.

Высокая устойчивость нефтешламовых эмульсий существенно ограничивает эффективность традиционных физических методов переработки, таких как отстаивание и центрифугирование. В этой связи особое значение приобретают химические методы дестабилизации эмульсий, основанные на применении деэмульгирующих реагентов.

Деэмульгаторы, предназначенные для разрушения нефтешламовых эмульсий, должны обладать способностью конкурентно адсорбироваться на межфазной поверхности, взаимодействовать с полярными центрами асфальтенов и смол, нарушать π–π-взаимодействия и водородные связи. В этой связи перспективными являются низкомолекулярные сложные эфиры, эфиры гликолей и другие полярные соединения, способные снижать прочность межфазных плёнок и инициировать коалесценцию дисперсных капель.

Однако эффективность деэмульгаторов напрямую зависит от химического состава нефтешламов и особенностей молекулярной организации их стабилизирующих компонентов, что делает комплексный анализ нефтешламов необходимым этапом разработки реагентных технологий.

Целями работы были комплексный анализ состава нефтешламов и разработка на основе этого анализа деэмульгатора на основе сложных эфиров растительного происхождения.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись образцы резервуарных нефтешламов, отобранные на крупных нефтеперерабатывающих предприятиях, расположенных в различных регионах Российской Федерации. Исследуемые образцы отличались по агрегатному состоянию, цвету и вязкости, что отражает различие условий хранения и степени старения нефти (таблица 1). Химический анализ нефтешламов проводился с использованием стандартных методик определения содержания воды, асфальтенов, смол, масел, парафинов и механических примесей в соответствии с действующими нормативными документами.

Таблица 1. Химический анализ образцов нефтешламов

Нефтешлам	Показатель					
	Вода, %	Асфальтены, %	Масла, %	Смолы, %	Механические примеси, %	Парафины, %
	ГОСТ 2477-65	ГОСТ 11858-66			ГОСТ 6370-83	ГОСТ 11851-2018
Образец 1	18.3	28.2	24.1	5.2	14.8	0.97
Образец 2	16.2	67.8	19.8	3.6	7.9	0.92
Образец 3	11.8	28.7	15.4	3.7	10.0	0.68

В качестве сырья для синтеза деэмульгаторов использовались рапсовое масло и отработанное кулинарное масло, отличающиеся по кислотному числу и жирнокислотному составу. Синтез деэмульгирующих реагентов осуществлялся методами этерификации свободных жирных кислот и трансэтерификации триглицеридов масел с н-бутанолом и изобутанолом. Температурные режимы синтеза подбирались с учётом физико-химических свойств спиртов и составляли 115–150 ºС.

Испытания деэмульгирующей способности проводились в лабораторных условиях в отстойных цилиндрах при температуре 60 ºС. Для обеспечения равномерного распределения реагента образцы нефтешламов подвергались ультразвуковому

воздействию. Эффективность оценивалась по количеству выделившейся углеводородной фазы после отстаивания.

Результаты и их обсуждение

Результаты химического анализа показали выраженную неоднородность состава исследуемых нефтешламов. Содержание асфальтенов варьировало в широком диапазоне и в отдельных образцах достигало 67,8 %, что свидетельствует о глубоком окислительном старении нефти и формировании высокоассоциированных структур. Смолы и парафины присутствовали в меньших количествах, однако в совокупности с асфальтенами формировали устойчивую структурированную систему.

Повышенное содержание асфальтенов указывает на развитие процессов конденсации, олигомеризации и ароматизации углеводородных фрагментов при длительном хранении нефти в резервуарах. Такие процессы сопровождаются ростом молекулярной массы и полярности асфальтенов, что усиливает их способность к межмолекулярной ассоциации и адсорбции на межфазной поверхности [3].

ИК-спектроскопическое исследование смол выявило наличие интенсивных полос поглощения в области 2920–2850 $см^{-1}$, соответствующих алифатическим С–Н-группам, а также полос карбонильных групп в области 1719–1722 $см^{-1}$, характерных для окисленных структур. Для отдельных образцов отмечено усиление полос С–О и С–О–С, свидетельствующее об образовании сложноэфирных фрагментов и повышении полярности смолистой матрицы. Анализ ИК-спектров асфальтенов показал наличие ароматических структур (1650–1600 и 1510–1450 $см^{-1}$), а также карбонильных и гетероатомных групп, обуславливающих амфифильные свойства асфальтенов. Такие структурные особенности способствуют их ориентации на границе раздела «нефть–вода» и формированию прочных асфальтено-смолистых плёнок, стабилизирующих нефтешламовые эмульсии.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что устойчивость нефтешламов определяется не только фазовым составом, но и молекулярной организацией смолисто-асфальтеновых компонентов, включая степень их окисления, содержание функциональных групп и характер межмолекулярных взаимодействий. Это обстоятельство принципиально важно при выборе деэмульгирующих реагентов.

Таблица 2. Результаты деэмульгирующей эффективности

Нефтешлам	Выделение углеводородной фазы, г				
	Отработанное кулинарное масло + н-бутанол	Отработанное кулинарное масло + и-бутанол	Рапсовое масло + н-бутанол	Рапсовое масло + и-бутанол	Сравнительный промышленный деэмульгатор
Образец 1	29,4	-	8,2	6,8	19,3
Образец 2	10,9	3,8	4,2	17,9	8,0
Образец 3	14,1	15,7	11,2	23,6	10,5

Результаты испытаний показали, что разработанные деэмульгаторы на основе сложных эфиров растительного происхождения обеспечивают более интенсивное разрушение нефтешламовых эмульсий по сравнению с промышленным деэмульгатором. Деэмульгаторы на основе н-бутанола проявляют наибольшую эффективность при разрушении нефтешламовых эмульсий, стабилизированных преимущественно маслами и смолами, действуя главным образом как сорастворители и пластификаторы органической фазы, тогда как деэмульгаторы на основе изо-бутанола более эффективны для нефтешламов с высоким содержанием асфальтенов, поскольку за счёт стерических

эффектов и особенностей адсорбции на границе фаз они в большей степени нарушают прочную асфальтено-смолистую межфазную плёнку.

Выводы

В результате выполненного исследования установлено, что резервуарные нефтешламы характеризуются значительной вариабельностью химического состава и высокой эмульсионной устойчивостью, обусловленной преобладанием асфальтено-смолистых компонентов. Результаты химического анализа и ИК-спектроскопии подтверждают ключевую роль процессов окислительного старения нефти и формирования полярных функциональных групп в стабилизации нефтешламовых эмульсий. Полученные данные обосновывают необходимость применения деэмульгирующих реагентов направленного действия, способных разрушать асфальтено-смолистые межфазные структуры. Комплексный анализ нефтешламов может служить научной основой для разработки эффективных и экологически безопасных технологий их переработки, обеспечивающих повышение степени извлечения углеводородной фазы и снижение экологической нагрузки.

Разработанные деэмульгаторы на основе сложных эфиров растительного происхождения обеспечивают более интенсивное разрушение нефтешламовых эмульсий по сравнению с промышленным деэмульгатором.

Список литературы

1. Булатов В.И., Игенбаева Н.О., Нанишвили О.А. Отходы нефтегазового комплекса как технологический индикатор геоэкологического состояния регионов России // Бюллетень науки и практики. 2021. № 8.

2. Федеральный закон № 89-ФЗ от 24.06.1998 «Об отходах производства и потребления». М., 2023.

3. Спирин А.С., Кузнецов Б.Н. Смолы и асфальтены нефти: физико-химические свойства и их роль в стабилизации нефтяных эмульсий // Химия и технология топлив и масел. 2017. № 6. С. 12–20.

Development of a deemulsifier based on plant-derived esters for breaking down oil sludge emulsions

Kosminina T.A.,* Burov E.A.

**Master's student*

I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia

E-mail: t.tatkosma@yandex.ru

Oil sludge is one of the most problematic types of oil-containing waste, characterized by high aggregate and emulsion stability, which significantly complicates their processing and disposal. The paper substantiates the relevance of developing chemical reagents for breaking oil sludge emulsions and presents the development of a deemulsifier based on plant-derived esters. Laboratory samples of deemulsifiers were synthesized and tested, showing high efficiency of phase separation and the possibility of returning the hydrocarbon phase to processing.

Keywords: oil sludge, oil sludge emulsions, deemulsifier, esters, plant raw materials, asphaltenes, resins, recycling

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-166-170
УДК 546.26:547.221+548.736

Моделирование восстановительного гидрирования $C_{70}[NCO_2Me]$

Кочеров С.А.,* Горюнков А.А.

**Студент*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: slavka0706@gmail.com

Проведен анализ стабильности и ожидаемых трансформаций для семейства изомеров азиридинофуллеренов $C_{70}[NCO_2Me]$ в нейтральной и дианионной формах на уровне теории функционала плотности. Показано, что в зависимости от позиции адденда в дианионе $C_{70}[NCO_2Me]^{2-}$ соединение может находиться как в [6,6]-закрытой, так и в [6,6]-открытой конфигурациях. Показано, что последовательное протонирование дианионов $C_{70}[NCO_2Me]^{2-}$ может протекать региоселективно в случае кинетического контроля реакции с образованием продуктов гидрирования мостиконесущих атомов углерода.

Ключевые слова: фуллерены, восстановительное гидрирование, теория функционала плотности, азиридинофуллерены, кинетический контроль, гидриды фуллеренов

Среди электрокатализаторов реакции восстановления кислорода (РВК), востребованных для создания топливных элементов, производные фуллеренов и родственных углеродных структур рассматриваются в качестве перспективных материалов, которые смогут заменить более дорогостоящие катализаторы на основе платины [1]. Недавно было показано, что высший фуллерен D_{3d}-C_{96} является наиболее эффективным электрокатализатором РВК среди как наиболее доступных фуллеренов I_h-C_{60} и D_{5h}-C_{70}, так и высших фуллеренов D_{5h}-C_{90} и D_{5d}-C_{100}, причем его эффективность приближается к Pt-содержащим электрокатализаторам [2]. Хотя эти результаты показывают принципиальную возможность использовать фуллерены для создания эффективных электрокатализаторов РВК, тем не менее требуются более синтетически легкодоступные фуллерены, чтобы возможно было говорить об их практическом применении. В связи с этим, работы по поиску перспективных электрокатализаторов РВК на основе фуллеренов сместились на более доступные производные фуллерены C_{60} и C_{70}. В частности, было показано, что акцепторные гидриды фуллеренов $C_{60}[CF_3]H$ и $C_{60}[CF_2]H_2$ демонстрируют значительно большую электрокаталитическую РВК активность по сравнению с нефункционализированным фуллереном [3, 4]. В настоящей работе мы исследовали возможность региоселективного синтеза нового класса акцепторных гидридов фуллеренов в реакциях восстановительного дигидрирования синтетически доступных азиридинофуллеренов семейства $C_{70}[NCO_2Me]$.

Методическая и расчетная части

Реакция восстановительного гидрирования производных $C_{70}[NCO_2Me]$ протекает как восстановление фуллерена под действием Zn/Cu-пары до дианионного состояния с последующим их протонированием присутствующей водой до дигидридов $C_{70}[NCO_2Me]H_2$. Поэтому моделирование включало анализ равновесного строения азиридинофуллеренов в дианионном состоянии $C_{70}[NCO_2Me]^{2-}$, определение их относительных энергий образования, а также стадии последовательного протонирования

с образованием анионного интермедиата $C_{70}[NCO_2Me]H^-$ и финального продукта $C_{70}[NCO_2Me]H_2$.

Молекулярные геометрии исследуемых структур и их относительные энергии образования были получены методом теории функционала плотности (PBE/TZ2P, Priroda 11). Первоначальную оптимизацию молекулярных структур проводили методами молекулярной механики (Tinker 7.1, MM2-1991) и полуэмпирическими расчетами методом AM1 (Firefly 8.2.0).

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 представлены относительные энергии образования всех возможных продуктов присоединения группы NCO_2Me к каркасу C_{70}. Хотя теоретически возможно присоединение по 8 неэквивалентным C–C связям фуллерена (A–H, см. рис. 1), лишь две из них имеют двойной характер (как хорошо видно из наиболее короткой их длины, табл. 1). Поэтому мы ожидаем преимущественное образование двух изомеров D и F (выделены жирным в таблице).

Таблица 1. Длины C–C связей в C_{70}, расстояния C…C между мостиконесущими атомами углерода и относительные энергии образования $C_{70}[NCO_2Me]$ в нейтральном и дианионном состояниях (через / указаны энергии образования закрытой и открытой форм, соответственно)

		C_{70}	**$C_{70}[NCO_2Me]$**		**$C_{70}[NCO_2Me]^{2-}$**	
Изомер	Тип	*r*, Å	*r*, Å	*E*, кДж/моль	*r*, Å	*E*, кДж/моль
A	[6,6]	1.47	2.30	-49.8	2.32	-19.1
B	[5,6]	1.44	2.17	-6.7	2.29	-2.4
C	[5,6]	1.45	2.17	-5.5	2.26	5.5
D	**[6,6]**	**1.40**	**1.64/1.99**	**0.0/4.6**	**1.62/2.28**	**28.9/0.0**
E	[5,6]	1.45	2.17	2.6	2.19	24.1
F	**[6,6]**	**1.39**	**1.61**	**8.3**	**1.59/2.22**	**35.2/37.3**
G	[5,6]	1.45	2.16	28.8	2.23	43.4
H	[6,6]	1.42	2.15	39.0	2.21	61.9

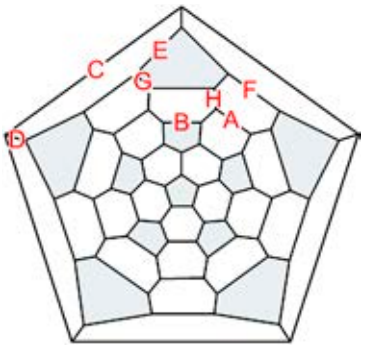


Рис. 1. Номенклатура связей, используемая в таблице 1.

В нейтральном состоянии изомеров $C_{70}[NCO_2Me]$ D и F расстояния между мостиконесущими атомами углерода около 1.6 Å, что соответствует сохранению C–C связи в азиридиновом фрагменте. Однако в дианионном состоянии $C_{70}[NCO_2Me]^{2-}$для изомера D наиболее энергетически выгодным является [6,6]-открытая конфигурация в которой C–C связь азиридинового фрагмента разорвана, в то время как для дианиона F [6,6]-закрытая и [6,6]-открытая конфигурации близки по энергии. Таким образом можно ожидать таутомерные превращения между этими формами при переходе $C_{70}[NCO_2Me]$ в дианионное состояние.

Были построены сечения поверхностей потенциальной энергии для таутомерных переходов между закрытой и открытой формами (Рис. 2). Сечения ППЭ и низкие активационные барьеры превращений позволяют предположить, что дианион изомера D находится преимущественно в открытой форме, дианион изомера F находится в виде смеси открытой и закрытой форм.

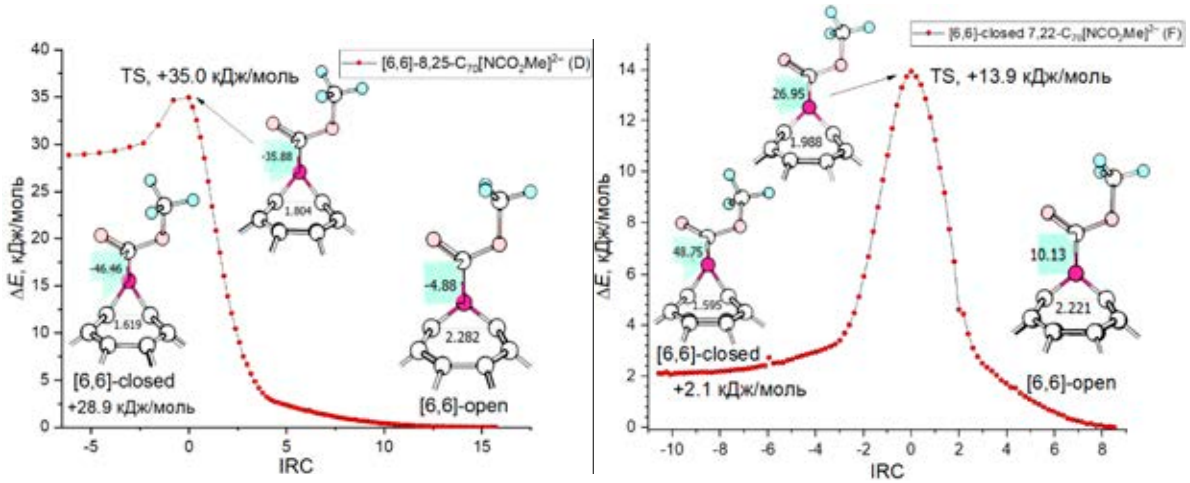


Рис. 2. Сечения поверхностей потенциальной энергии для переходов между закрытой и открытой формами изомеров D (слева), F (справа) вдоль координаты реакции

Из литературы известна схема последовательного протонирования двух изомеров $C_{70}[CF_2]^{2-}$ [5] (Рис. 3, *а* и *б*). В этих соединениях группа CF_2 присоединена аналогично изомерам F и D азиридинофуллерена $C_{70}[NCO_2Me]$. Показано, что восстановительное гидрирование $C_{70}[CF_2]$ протекает исключительно региоселективно по мостиконесущим атомам углерода с образованием двух изомеров $C_{70}[CF_2]H_2$, что объясняется термодинамическим и кинетическим контролем реакции.

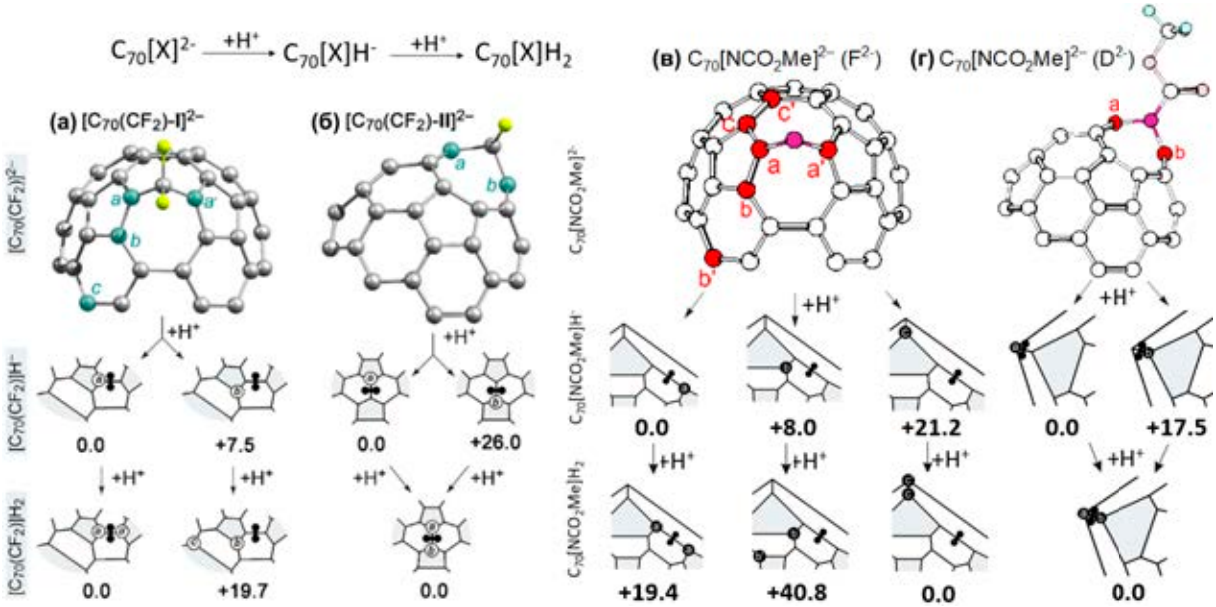


Рис. 3. Схемы протонирования $C_{70}[CF_2]^{2-}$ [5] и $C_{70}[NCO_2Me]^{2-}$ (на структуре для изомера F^{2-} (*в*) для ясности опущена группа CO_2Me при атоме азота, энергия указана в кДж/моль).

Схема последовательного протонирования дианионов $C_{70}[NCO_2Me]^{2-}$ изомеров F и D показана на Рис. 3, *в* и *г*. Протонирование изомера D^{2-} аналогично соответственному изомеру $C_{70}[CF_2]^{2-}$ (Рис. 3*б*), т.е. ожидается региоселективное протонирование мостиконесущих атомов углерода с образованием единственного изомера $C_{70}[NCO_2Me]H_2$. Однако протонирование изомера F^{2-} (Рис. 3*в*), предположительно, будет зависеть от того, под кинетическим или термодинамическим контролем будет протекать реакция. В типичных синтетических условиях (Zn/Cu-пара, H_2O/толуол, 25 °C) мы ожидаем кинетический контроль реакции, и протонирование будет проходить по мостиконесущим атомам. Косвенно это предположение согласуется с тем, что при протонировании *цис*-2-$C_{60}[CF_2]_2^{2-}$ региоселективное образование единственного продукта реакции определяется на первой стадии (следующий по энергии изомерный анионный интермедиат лежит выше на 12 кДж/моль), т.е. реакция идет под кинетическим контролем [6]. В случае, если бы восстановительное гидрирование *цис*-2-$C_{60}[CF_2]_2$ шло под термодинамическим контролем, было бы обнаружено образование второго изомерного продукта [6].

Выводы

Таким образом, теоретические расчеты показывают, что присоединение к фуллереновому каркасу C_{70} группы NCO_2Me напоминает присоединение группы CF_2, поскольку приводит к протеканию таутомерных превращений между [6,6]-закрытой и [6,6]-открытой конфигурациями в анионном состоянии соединений, и, предположительно, позиция присоединенной группы NCO_2Me определяет региоселективность протонирования анионов $C_{70}[NCO_2Me]^{2-}$. Но есть и отличия. Для изомера F при гидрировании термодинамически более выгоден 8,25-аддукт, в то время как при кинетическом контроле предположительно будет получаться 7,22-аддукт. Таким образом, продукт кинетически контролируемой реакции теоретически может со временем перегруппировываться в термодинамически более выгодный изомер, или же аналогичное может происходить в условиях использования в каталитическом цикле восстановления кислорода.

Работа выполнена в рамках работ по теме государственного задания «Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение» (№ 121031300039-1).

Список литературы

1. Santiago A.R.P., Mena O., Ashley Gomez A., Md Ariful Ahsan M.A. Fullerenes as Key Components for Low-Dimensional (Photo)electrocatalytic Nanohybrid Materials // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. Vol. 60 (1). P. 122-141.

2. Sanad M.F., Franklin H.M., Ali B.A., Santiago A.R.P., Nair A.N., Chava V.S.N., Fernandez-Delgado O., Allam N.K., Stevenson S., Sreenivasan S.T., Echegoyen L. Cylindrical C_{96} Fullertubes: A Highly Active Metal-Free O_2-Reduction Electrocatalyst // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. Vol. 61 (21). Art. e202116727.

3. Броцман В.А., Луконина Н.С., Горюнков А.А. Химия дифторметиленфуллеренов // Изв. АН. Сер. хим. 2023. №1. С. 20-41.

4. Малкин Н.А., Броцман В.А., Луконина Н.С., Горюнков А.А. Гибридный фотоэлектрокатализатор восстановления молекулярного кислорода на основе восстановленного оксида графена и P3HT:$C_{60}(CF_3)H$ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2025. Т. 68(9). С. 90-98.

5. Malkin N.A., Brotsman V.A., Lukonina N.S., Belov N.M., Eliseev A.A., Goryunkov A.A. CF_2-Driven Regioselectivity in C_{70} Hydrogenation // ChemPlusChem. 2026. Vol.91(1). Art. 00432.

6. Bogdanov V., Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Troyanov S.I. Stepwise Regioselective Hydrogenation of cis-2-$C_{60}(CF_2)_2$ Homofullerene with [6,6]-Open/Closed Valence Tautomerism // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 22 (43) P. 15485-15490.

Simulation of reductive hydrogenation of $C_{70}[NCO_2Me]$

Kocherov S.A.,* Goryunkov A.A.

**Student*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: slavka0706@gmail.com

The relative energies and cage transformations for the family of aziridinofullerenes $C_{70}[NCO_2Me]$ in neutral and dianionic states are analyzed at the level of the density functional theory. It has been shown that, depending on the addend position in dianion $C_{70}[NCO_2Me]^{2-}$, the compound can be in the [6,6]-closed or [6,6]-open configurations. We found that the sequential protonation of $C_{70}[NCO_2Me]^{2-}$ dianions will regioselectively proceeds at the bridging carbon atoms under the kinetic control yielding $C_{70}[NCO_2Me]H_2$.

Keywords: fullerenes, reductive hydrogenation, density functional theory, aziridinofullerenes, kinetic control, fullerene hydrides

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-171-175
УДК 663.5

Иммобилизация как метод повышения устойчивости целлюлолитических ферментных препаратов в процессах получения биоэтанола

Кравцова О.А.,* Соколова А.В., Панькова Д.А., Сульман М.Г., Ожимкова Е.В., Сульман А.М., Матвеева В.Г.

**студент*
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
E-mail: alena.svet.00@yandex.ru

В работе рассмотрено создание магнитоотделяемого гетерогенного биокатализатора для гидролиза целлюлозы путем адсорбции коммерчески доступного ферментного препарата «Целлюлаза» на магнитных наночастицах сверхсшитого полистирола (марка MN100). Описаны методики синтеза магнитных наночастиц и процедура адсорбции фермента на носителе. Исследованы основные факторы, влияющие на каталитическую активность фермента, включая кислотность среды и температурный режим. Показано, что иммобилизованная форма ферментного препарата обладает увеличенной стабильностью в более широком диапазоне pH и температур по сравнению со свободным ферментом, что открывает перспективы для повторного использования дорогостоящих гидролитических ферментов в технологических процессах переработки лигноцеллюлозной биомассы в промышленном масштабе.

Ключевые слова: фермент, целлюлаза, лигноцеллюлоза, иммобилизация, биоконверсия

Одним из ключевых направлений развития современной энергетики на сегодняшний день является разработка технологий получения биотоплив, которые рассматриваются в качестве замены традиционных видов энергетических носителей. Согласно данным исследований за 2009 год, выпуск биоэтанола в Бразилии достигал 12.5 миллиардов литров ежегодно (сырье для переработки – сахарный тростник), тогда как американские производители добились выпуска примерно пяти миллиардов литров целевого продукта в год (сырье для переработки – кукуруза) и даже начали развивать инфраструктуру автозаправочных комплексов, реализующих смесь бензина с 85 % биоэтанолом (E85). Тем не менее, расширение масштабов такого рода производств создало бы явные угрозы продовольственным ресурсам планеты, что обусловило необходимость поиска альтернативных природных, легко возобновляемых источников полисахаридов, особое внимание среди которых привлекает лигноцеллюлозная биомасса [1].

Большая часть целлюлозы в природе находится в форме лигноцеллюлозы, которая представляет собой сложную структуру природных веществ, содержащихся в растениях. Лигноцеллюлозный комплекс – самый обильный источник возобновляемого органического вещества на Земле. Дешевыми ресурсами лигноцеллюлозной биомассы могут быть отходы лесного, сельскохозяйственного и агропромышленного хозяйств: опилки, жмых сахарного тростника, пивные остатки, травы и солома, стебли, листья, шелуха, скорлупа и кожура зерна, кукурузы, сорго и ячменя. В настоящее время большая часть приведенных выше материалов не перерабатывается в ценные продукты, а

ежегодно накапливаются в больших количествах, вызывая загрязнения окружающей среды [2].

Лигноцеллюлоза является основным структурным компонентом клеточных стенок растений. Она состоит из трех различных полимеров: полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлозы) и лигнина, сложного ароматического полимера, синтезированного с участием радикалов гидроксикоричных спиртов. Содержание отдельных полимеров в сырье варьируется в зависимости от происхождения биомассы (например, вида и части растения). Однако целлюлоза и гемицеллюлозы обычно составляют около двух третей общей сухой массы.

Нити целлюлозного волокна образуются путем связывания молекул целлюлозы посредством водородных связей. Целлюлозная структура внутри полимера неоднородна. В кристаллических областях нанофибриллы целлюлозы организованы упорядоченно и компактно, в то время как аморфные области неупорядочены и легче поддаются гидролизу. Целлюлозные волокна окружены гемицеллюлозой и лигнином, что отражено на рисунках. Такая структура естественным образом защищает полисахариды от гидролиза ферментами и химическими веществами, что затрудняет как химическое, так и биологическое превращение лигноцеллюлозы в ценные продукты, например, этанол [3].

Использование ферментных препаратов и смесей на этапах подготовки лигноцеллюлозного сырья и его последующего гидролиза имеет ряд значительных достоинств по сравнению с классическими технологиями. Ферментативный гидролиз осуществляется в мягких условиях: оптимальный температурный режим находится в диапазоне 40-50 ºС, не требуется внесение в среду агрессивных химических реагентов (кислот, щелочей), процесс проводится при показателях кислотности среды близких к нейтральным. Это минимизирует риск угнетения активности продуцентов этанола компонентами образующегося гидролизата на этапе ферментации углеводного «сиропа». Несмотря на указанные преимущества, применение ферментных препаратов все еще связано с большими экономическими издержками, что стимулирует исследования методов повышения эффективности процесса, например, путем закрепления гидролитических ферментов на специальных матрицах/носителях, что позволяет многократно использовать дорогостоящие катализаторы и целенаправленно регулировать их активность. Целью данной работы является получение магнитоотделямого гетерогенного биокатализатора для гидролиза целлюлозы путем адсорбции коммерческого ферментного препарата «Целлюлаза» на магнитных наночастицах сверхсшитого полистирола марки MN100 (СПС) и сравнительное исследование каталитической активности нативной и иммобилизованной формы фермента при различных условиях процесса (температура, кислотность среды).

Экспериментальная часть

Синтез магнитных наночастиц СПС-Fe_3O_4 осуществлен по следующей методике. Для формирования в полимерной матрице СПС частиц магнетита 1 г СПС вносили в 30 мл спиртового раствора хлорида железа (III) и ацетата натрия. После интенсивного перемешивания образец железосодержащего СПС сушили при 60 °С до порошкообразного состояния, смачивали этиленгликолем и помещали в автоклавный реактор с тефлоновым покрытием, в котором выдерживали образец при температуре 300 °С в инертной среде азота в течение 5 часов. Полученные магнитные наночастицы СПС-Fe_3O_4 многократно промывали дистиллированной водой, а затем этиловым спиртом. Промытый образец магнитно-отделяемого СПС-Fe_3O_4 сушили при 60 °С до достижения постоянной массы.

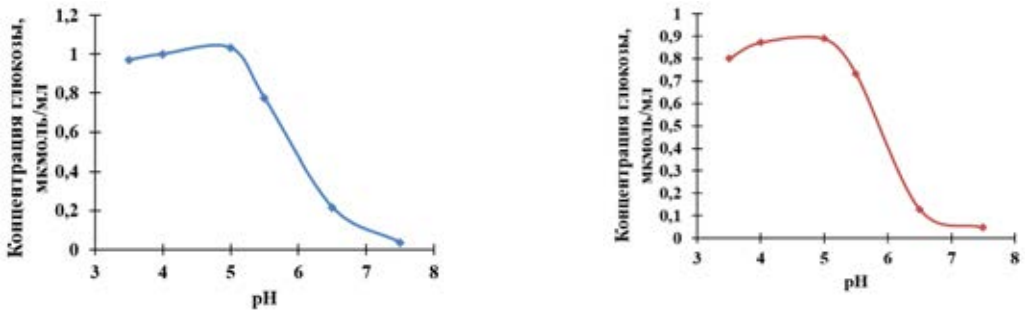
Адсорбция целлюлазы на поверхности носителя проводилась следующим образом: навеску препарата «Целлюлаза» растворяли цитратном буфере; в раствор вносили

СПС-Fe_3O_4 и выдерживали при температуре 25 °С при постоянном перемешивании. Синтезированный биокатализатор (СПС-Fe_3O_4-Цел) отделяли от раствора магнитной сепарацией и промывали дистиллированной водой.

Активность нативного и иммобилизованного препарата «Целлюлаза» оценивалась по накоплению в реакционной среде D-глюкозы. В типичном эксперименте 10 мг нативной или 80 мг иммобилизованной целлюлазы инкубировали с 62.5 мг натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы в 25 мл 0,1 М цитратного буфера натрия с pH 5.0. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при 50 °С. По истечении заданного времени отбирали пробу объемом 2 мл, смешивали с 2 мл дистиллированной воды и 3 мл раствора 3,5-динитросалициловой кислоты. Пробирку помещали в кипящую водяную баню на 5 минут, после чего измеряли оптическую плотность раствора при длине волны 540 нм. Содержание глюкозы определялось по заранее построенным градировочным зависимостям.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов по определение оптимальной кислотности среды для работы свободной и иммобилизованной формы ферментного препарата «Целлюлаза» представлены на рисунке 1.

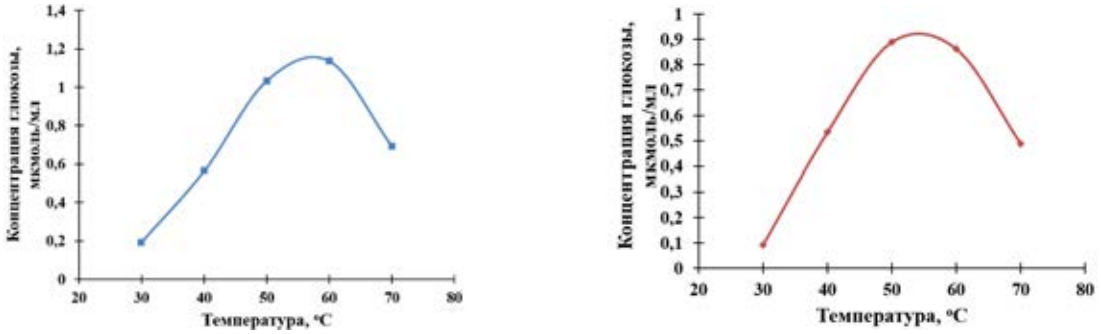


а *б*

Рис.1. Зависимость концентрации глюкозы в среде от pH:
а) ферментный препарат «Целлюлаза»; б) биокатализатор «СПС- Fe_3O_4-Цел»

Как видно из данных, представленных на рисунке 1, оптимальный диапазон значений кислотности среды для проявления максимальной активности как свободной, так и нативной форм ферментного препарата «Целлюлаза» составляет 3.5-5.0 единиц pH. Следует отметить, что иммобилизованная форма ферментного препарата проявляет большую стабильность при изменении характера кислотности среды и для нее диапазон оптимального значения pH оказывается несколько шире.

Оптимальной температурой для работы большинства нативных клеточных ферментов является диапазон значений от 40 °С до 50 °С. При этой температуре достигается максимальная скорость гидролиза, поскольку увеличивается кинетика молекулярных взаимодействий и фермент проявляет свою максимальную каталитическую активность. Повышение температуры сверх обозначенного предела приводит к резкому снижению накопления восстанавливающих моносахаридов в растворе ввиду следующих эффектов – разрушения белковой структуры фермента и снижения эффективности связывания субстрата и энзима, уменьшения стабильности фермента вследствие инактивации.



а *б*

Рис. 2. Зависимость концентрации глюкозы в среде от температуры:
а) ферментный препарат «Целлюлаза»; б) биокатализатор «СПС- Fe_3O_4-Цел»

Как видно из данных, представленных на рисунке 2, температурный профиль активности свободной и иммобилизованной формы фермента «Целлюлаза» имеет колоколообразную форму с максимумом в районе 45-55 °С и быстрым падением активности при температурах выше 60 °С. Иммобилизованные ферменты обладают повышенной устойчивостью к температурным воздействиям благодаря защитному действию матриц-наносителей. Матрицы, стабилизирующие активные центры фермента, позволяют сохранять высокую активность даже при повышенных температурах. Некоторая потеря подвижности и гибкости полипептидных цепей ограничивает движение функциональных групп и уменьшает риск полной денатурации. Следует учитывать, что чрезмерное нагревание также приводит к повреждению активной поверхности и потере ферментативных свойств.

Выводы

В работе предложена методика получения магнитоотделяемого гетерогенного биокатализатора путем иммобилизации фермента «Целлюлаза» на магнитных наночастицах сверхсшитого полистирола марки MN100. Иммобилизованная форма фермента демонстрирует более широкую устойчивость к изменениям кислотности среды и температурным колебаниям по сравнению со свободной формой ферментного препарата, что подтверждает целесообразность ее использования в промышленных процессах. Использование магнитных наночастиц обеспечивает эффективное отделение фермента от реакционной среды, снижая потери активного компонента и обеспечивая возможность повторного использование биокатализатора. Предлагаемый подход открывает возможности для увеличения экономической привлекательности технологий производства биоэтанола из лигноцеллюлозной биомассы за счет сокращения затрат на приобретение дорогостоящего ферментного препарата.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 24-79-10042.

Список литературы

1. Tran T.T.A., Le T.K.P., Mai T.P., Nguyen D.Q. Bioethanol Production from Lignocellulosic Biomass // In: Alcohol Fuels Current Technologies and Future Prospect IntechOpen. 2020.
2. Putro D.N., F.E. Soetaredjo F.E., Lina S. Pretreatment and conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 46834–46852.
3. Inambao F. Bioethanol technologies // London: IntechOpen, 2021. 154 p.

Immobilization as a method for increasing the stability of cellulolytic enzyme preparations in bioethanol production

Kravtsova O.A., Sokolova A.V., Pankova D.A., Sulman M.G., Ozhimkova E.V., Sulman A.M., Matveeva V.G.

**Student*

Tver State Technical University, Tver, Russia

E-mail: alena.svet.00@yandex.ru

This paper discusses the creation of a magnetically separable heterogeneous biocatalyst for cellulose hydrolysis by adsorption of the commercially available enzyme preparation "Cellulase" onto magnetic nanoparticles of hypercrosslinked polystyrene (grade MN100). The methods for synthesizing the magnetic nanoparticles and the procedure for adsorbing the enzyme onto the support are described. The main factors influencing the catalytic activity of the enzyme, including the acidity of the medium and the temperature regime, are investigated. The immobilized form of the enzyme preparation was shown to have increased stability over a wider range of pH and temperatures compared to the free enzyme, opening up prospects for the reuse of expensive hydrolytic enzymes in industrial-scale lignocellulosic biomass processing processes.

Keywords: enzyme, cellulase, lignocellulose, immobilization, bioconversion

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-176-179
УДК 544.478

Влияние способа введения W-содержащей промотирующей добавки на свойства VPO катализаторов парциального окисления *н*-бутана

Кравченко В.Д.,* Зорина А.А, Воробкало В.А., Никифоров А.И.

**Студент, 5 курс*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: valerkrav04@mail.ru

Работа посвящена изучению влияния W-содержащего промотора на каталитические и физико-химические свойства пирофосфата ванадила (VPO) в реакции парциального окисления н-бутана в проточной системе с неподвижным слоем катализатора. Была синтезирована серия образцов VPO-катализаторов с варьированием способа введения промотора (соосаждение и пропитка), а также источника вольфрама. Проведён анализ свойств катализаторов методами РФА, РФЭС, РФлА, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, а также исследованы их каталитические свойства в вышеуказанной реакции. Показано, что способ промотирования влияет на фазовый состав катализаторов, что, в свою очередь, влияет на каталитические свойства.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, парциальное окисление, малеиновый ангидрид, окисление бутана, пирофосфат ванадила, промотор, вольфрам

В настоящее время процесс парциального окисления *н*-бутана в малеиновый ангидрид (МАН) приобретает всё большее промышленное значение, так как МАН является прекурсором для значительного количества органических соединений. Катализаторами данного процесса выступают VPO-системы. Основной фазой таких катализаторов является пирофосфат ванадила ($(VO)_2P_2O_7$), однако в состав входят и другие фосфатные фазы, содержащие V^{+4} и V^{+5}. Активную фазу получают в результате активации прекурсора ─ полугидрата гидрофосфата ванадила, $VOHPO_4{\cdot}0.5H_2O$, за счёт высокотемпературной обработки в токе газовой смеси. Для регулирования физико-химических и улучшения каталитических свойств, в VPO-катализаторы зачастую вводят промоторы. В качестве таких добавок выступают металлы, например, K, Ca, Zn, Ni, Mo, Co, Cu, W и т.д. [1]. Наиболее распространены два способа введения промоторов в систему. Первый из них – соосаждение, заключается в добавлении источника промотора в реакционную смесь, используемую для получения прекурсора катализатора. Второй метод ─ пропитка прекурсора раствором соли, содержащей ионы прекурсора, с последующей активацией для получения промотированного катализатора [2]. Известно, что свойства получаемых промотированных систем серьёзным образом зависят от метода введения промотора [1].

В данной работе было изучено влияние способа введения промотора на физико-химические и каталитические свойства получаемых VPO-катализаторов. В качестве промотирующей добавки был выбран вольфрам, поскольку на данный момент в литературе его влияние на свойства катализаторов изучено слабо. Так, в источнике [3] авторы выдвигают предположение о том, что допирование вольфрамом повышает количество сильных льюисовских кислотных центров в VPO-системе, что облегчает

разрыв C-H связей в *н*-бутане для запуска процесса парциального окисления, и, тем самым, улучшает каталитические свойства системы.

Экспериментальная часть

Для введения промотора использовали методы пропитки по влагоемкости (система VPO-W-1) и соосаждения (системы VPO-W-2 и VPO-W-3). Прекурсоры катализаторов VPO-W-2 и VPO-W-3 получали кипячением смеси оксида ванадия V_2O_5, источника W (метавольфрамат аммония $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}\cdot 17.6\,H_2O$ и паравольфрамат аммония $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{42}\cdot 3.24\,H_2O$), изобутилового, бензилового спиртов, концентрированной фосфорной кислоты. Для синтеза VPO-W-1 отдельно готовили прекурсор без промотора, затем вводили вольфрам методом пропитки $VOHPO_4\cdot 0.5H_2O$ по влагоёмкости из водного раствора метавольфрамата аммония. Все прекурсоры прокаливали 17 ч в двуступенчатом режиме с выдержкой на максимальной температуре 415 °C в среде азот/воздух/водяной пар, в результате чего получали активную фазу катализатора – пирофосфат ванадила, допированный W (расчётное мольное отношение V/P/W = 1/1/0.01). Кроме того, для сравнения был проанализирован и непромотированный катализатор (VPO).

Изучение каталитических свойств проводили в проточной системе с неподвижным слоем катализатора при начальном задании температуры печи по зонам: 400 (низ) /392 (середина) /429 (верх) °C, с использованием реакционной смеси *н*-бутан/воздух/водяной пар. Анализ продуктов осуществляли методом газовой хроматографии с применением метана в качестве внутреннего стандарта.

Результаты и их обсуждение

По результатам порошковой рентгеновской дифракции (Рис. 1) можно сделать вывод о том, что способ введения вольфрама в VPO-катализатор влияет на фазовый состав. Так, при допировании катализатора методом пропитки по влагоёмкости в итоговом образце не наблюдают фазу δ-$VOPO_4$. Исходя из данных в работе [4], наличие этой фазы повышает селективность катализатора, и этот эффект находит отражение в каталитическом эксперименте (см. таблицу 1). Также известно, что в присутствии бутана при температуре реакции происходит переход фазы ω-$VOPO_4$ в δ-$VOPO_4$ [4], что также может объяснять высокую селективность по целевому продукту на образцах VPO, VPO-W-2, VPO-W-3.

Таблица 1. Каталитические и физико-химические свойства исследованных образцов

Образец	T, °C	[(1)]Конв. бутана, %	Селек-ть по МАН, мол. %	S_{BET}, $м^2/г$	Фазовый состав	[(2)]V/P/W	[(3)]V^{5+}/V^{4+}
VPO	386	87	68	20±2	$(VO)_2P_2O_7$, ω-$VOPO_4$, δ-$VOPO_4$	1/1/0	1.0
VPO-W-1	383	88	61	21±2	$(VO)_2P_2O_7$, ω-$VOPO_4$	1/0.985/ 0.012	0.7
VPO-W-2	381	88	69	16±2	$(VO)_2P_2O_7$, δ-$VOPO_4$, αII-$VOPO_4$	1/0.980/ 0.009	0.7
VPO-W-3	415	87	69	21±2	$(VO)_2P_2O_7$, ω-$VOPO_4$, δ-$VOPO_4$, WO_3	1/1.009/ 0.008	0.7

[(1)] Изоконверсионная точка спустя сутки с момента выхода катализатора на стационарное значение температуры; [(2)] по данным РФлА; [(3)] по данным РФЭС.

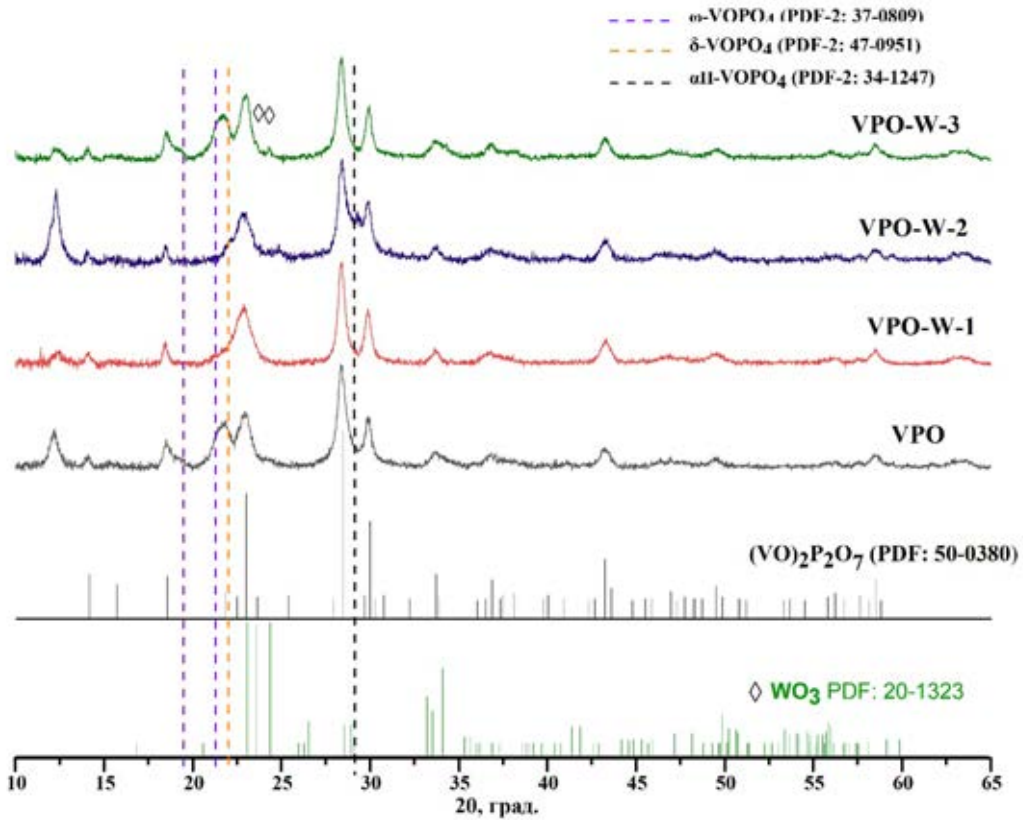


Рис. 1. Дифрактограммы порошков синтезированных катализаторов

Можно предположить, что при использовании паравольфрамата в качестве источника W (VPO-W-3) промотор встраивается не полностью, поскольку на дифрактограмме присутствуют рефлексы от фазы оксида вольфрама. Вероятно, наличие этой фазы понижает активность получаемого катализатора, экранируя активную фазу пирофосфата ванадила. В каталитическом эксперименте в изоконверсионных условиях при сравнении с образцом, полученным с использованием метавольфрамата (VPO-W-2), подобные каталитические показатели достигаются для VPO-W-3 при заметно более высокой температуре.

Для системы VPO-W-2 на дифрактограмме можно обнаружить рефлексы фазы αII-$VOPO_4$. Известно, что данная фаза может образоваться из $VOHPO_4 \cdot 0.5\ H_2O$ в процессе оксидегидратации и далее переходить в $(VO)_2P_2O_7$ и δ-$VOPO_4$ в процессе восстановления и изовалентного перехода, соответственно [5]. Вероятно, включение W в структуру $VOHPO_4 \cdot 0.5\ H_2O$ влияет на переходы между фазами на этапе прокаливания и способствует сохранению фазы αII-$VOPO_4$. Из литературных данных известно, что данная фаза высоко активна в реакции парциального окисления *н*-бутана в малеиновый ангидрид, что согласуется с полученными каталитическими результатами.

Кроме того, по результатам исследования катализаторов методом РФЭС можно сделать вывод о том, что введение вольфрама в VPO-катализаторы влияет на состав поверхности катализатора. Так, независимо от способа введения допанта, падает среднее значение степени окисления ванадия на поверхности. При этом корреляции этого эффекта с каталитическими свойствами образцов не обнаружено.

Выводы

Таким образом, способ введения промотора в VPO-катализатор существенно влияет на его итоговый фазовый состав и, как следствие, активность в парциальном окислении *н*-бутана. Введение вольфрама методом пропитки по влоагоёмкости приводит к

отсутствию фазы δ-$VOPO_4$, что понижает селективность катализатора, тогда как в методе соосаждения этого эффекта не наблюдают. Однако при использовании паравольфрамата аммония в качестве источника промотора происходит неполное встраивание вольфрама, что влечёт за собой понижение активности готового катализатора. Оптимальным способом введения W-содержащей добавки является соосаждение пирофосфата ванадила с метавольфраматом аммония. Данный метод приводит к небольшому увеличению активности катализатора, а также несколько повышает выход малеинового ангидрида в сравнении с непромотированным катализатором.

Исследование выполнено в рамках государственного задания по теме «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ», номер № АААА-А21-121011990019-4.
Анализ элементного состава образцов выполнен при финансовой поддержке национального проекта "Наука и университеты"

Список литературы

1. Ye D. et al. Effect of promoters on the behavior and properties of VPO catalysts for the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride // Res. Chem. Intermed. 2003. T. 29(3). P. 271–284.
2. Pierini B. T., Lombardo E. A. Structure and properties of Cr promoted VPO catalysts // Mat. Chem. Phys. 2005. Vol. 92(1). P. 197–204.
3. Pierini B. T., Lombardo E. A. Cr, Mo and W used as VPO promoters in the partial oxidation of n-butane to maleic anhydride // Catal. Today. 2005. Vol. 107–108. P. 323–329.
4. Conte L. и др. New Insights into the Key Role of Thermal Treatment in V/P/O Catalysts for the Selective Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride // ACS Omega. 2025. Vol. 10(7). P. 7452–7465.
5. Abon M. и др. Evolution of a VPO Catalyst in n-Butane Oxidation Reaction During the Activation Time // J. Catal. 1995. Vol. 156(1). P. 28–36.

Effect of the method for introducing a W-containing promoting additive on the properties of VPO catalysts for partial oxidation of n-butane

Kravchenko V.D.,* Zorina A.A., Vorobkalo V.A., Nikiforov A.I.
**Student, 5th year*
M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: valerkrav04@mail.ru

The aim of this study is to elucidate the effect of the W-containing promoter on the catalytic and physico-chemical properties of vanadyl pyrophosphate (VPO) in the partial oxidation of n-butane in a flow system with a fixed catalyst layer. A series of VPO catalysts were synthesized using different methods of the promoter addition (coprecipitation and impregnation) and sources of tungsten (ammonia paratungstate and metatungstate). Detailed studies using XRD, XPS, XRF, low-temperature adsorption-desorption of nitrogen revealed the influence of the method for a W-containing promoting additive on the phase composition of the catalysts, which in turn affects the catalytic properties in the partial oxidation of n-butane to maleic anhydride.

Keywords: heterogeneous catalysis, partial oxidation, maleic anhydride, butane oxidation, vanadyl pyrophosphate, promoter, tungsten

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-180-184
УДК 541.44.412

Структура и водородсорбционные свойства ряда многокомпонентных редкоземельных сплавов

Крот П.А.,* Вербецкий В.Н.

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

Редкоземельные элементы, как известно, демонстрируют значительный магнитокалорический эффект, кроме того, они легко образуют друг с другом твердые растворы. В работе проведен синтез многокомпонентных редкоземельных сплавов YGdTbDy, YGdTbDyHo и GdTbDyLaCe, проанализирована их структура, структура их гидридов и термодинамика взаимодействия сплавов с водородом. Внедрение водорода может служить способом управления магнитными свойствами сплавов.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, гидриды, многокомпонентные сплавы, высокоэнтропийные сплавы, водородсорбционные свойства

Многокомпонентные или высокоэнтропийные сплавы (МКС и ВЭС соответственно) – это сплавы, содержащие не менее пяти основных элементов, имеющих атомную долю от 5 до 35 ат.% каждый. Сплавы, содержащие 3 или 4 таких элемента, иногда называют среднеэнтропийными (СЭС). Изучение таких сплавов началось в 2000-х годах с работ двух независимых групп, Cantor в Великобритании и Yeh на Тайване [1,2]. Исследователи пришли к выводу, что свойства таких сплавов нельзя представить как суперпозицию свойств составляющих их элементов. К настоящему времени исследовано множество МКС, показывающих выдающиеся свойства, такие как: высокая прочность, устойчивость к разрушению и высоким температурам, коррозионная стойкость [3]. Редкоземельные элементы (РЗЭ), обладая близкими атомными радиусами и электроотрицательностями, отвечают правилам Юм-Розери и легко образуют друг с другом твердые растворы, и редкоземельные ВЭС действительно получаются однофазными твердыми растворами, в СЭС присутствует примесная фаза [4].
Привлекают исследователей и магнитные свойства ВЭС, в частности, магнитокалорический эффект (МКЭ). МКЭ представляет собой изменение температуры тела при воздействии на него внешнего магнитного поля. С помощью МКЭ могут быть реализованы чрезвычайно низкие температуры, вплоть до ~10 К, а холодильные машины, в основе работы которых лежит МКЭ, выгодно отличаются от обычных холодильных устройств тем, что не используют в работе экологически небезопасные материалы. Максимальные величины МКЭ, который количественно выражается адиабатическим изменением температуры ΔT_{ad} или изотермическим изменением магнитной энтропии ΔS_m, наблюдаются вблизи точек магнитного фазового перехода исследуемого тела [5]. Недостатками магнитных холодильных машин, не позволяющим на данном этапе найти им коммерческое применение, являются низкие температуры магнитных переходов в используемых материалах и, как следствие, высокие энергозатраты на работу таких машин, а также дороговизна самих материалов.

В 2017 году Yuan с коллегами сообщили об обнаружении т.н. «гигантского» магнитокалорического эффекта в высокоэнтропийном редкоземельном сплаве. В частности, эквиатомный сплав GdDyErHoTb демонстрировал ΔS_m=8.6 Дж/кг*К в поле 5 Тл при температуре около 185 К, что сопоставимо с величиной для гадолиния (9.8 Дж/кг*К), а его охлаждающая способность (Refrigerant Capacity, RC) оказалась наивысшей из всех известных на момент публикации материалов: 627 Дж/кг. За прошедшее с момента публикации время появилось множество других работ, отмечающих выдающуюся охлаждающую способность различных редкоземельных МКС [6, 7].

Известно, что РЗЭ легко и обратимо поглощают водород при комнатной температуре (к.т.), причем если количество поглощенного водорода достаточно мало (LnH_x, где x ~ 0.1 0.2), пространственная структура металла не изменяется [8]. Твердые растворы редкоземельных элементов имеют сходные водородсорбционные свойства. Внедрение водорода, таким образом, меняет расстояние «металл-металл» в сплаве, и, следовательно, также и его магнитные свойства. Так, в работе Корнеевой и коллег показано, что продукт гидрирования тербия $TbH_{0.25}$ имеет структуру исходного металла, а его МКЭ несколько снижается по величине $-\Delta S_m$ с ~7 до 6 Дж/кг*К, однако максимум МКЭ сдвигается в область более высоких температур, с 227 до 230 К [9].

Целью данной работы был синтез, исследование структуры и водородсорбционных свойств ряда редкоземельных ВЭС и СЭС, а именно YGdTbDy (1), YGdTbDyHo (2) и LaCeGdTbDy (3).

Экспериментальная часть

Шихта формировалась из индивидуальных элементов чистотой выше 99.9 масс.% так, чтобы при сплавлении образовывались эквиатомные составы с учетом потери ~0.5 масс.% La и Ce и 0.3 масс.% прочих при сплавлении. Составы синтезировались методом электродуговой плавки в атмосфере аргона и переплавлялись трижды для лучшей гомогенности. Затем проводился высокотемпературный отжиг образцов при 600 °C в течение 240 часов. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществлялся на дифрактометре ARLX'TRA™ с излучением Cu-K_α. Микрофотографии образцов получались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO EVO 50 XVP™ с возможностью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) для оценки химического состава сплавов. Оценка водородсорбционных свойств образцов проводилась на оригинальной установке типа Sieverts. По результатам измерений были построены изотермы «давление-состав» для каждого из образцов при различных температурах (не менее трех). На основании этих изотерм по уравнению Вант-Гоффа рассчитывались энтальпия и энтропия исследованного процесса, а именно дегидрирования образцов от LnH_{3-x} до LnH_{2+y}, где x и y ~ 0.1 0.3. Снимались рентгенограммы полученных продуктов взаимодействия сплавов с избытком водорода (~60 атм водорода при к.т. на 2 г сплава, в результате получался близкий к тригидриду продукт LnH_{3-x}). Наконец, образцы LnH_{3-x} подвергались высокотемпературной обработке при ~900 °C с вакуумированием с целью получения образцов LnH_{2+y}, продукты реакции также анализировались методом РФА.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена рентгенограмма литого образца YGdTbDy. Для простоты формулы сплавов приводятся без индексов, ниже будет представлены их рассчитанная по EDX стехиометрия. В таблице 1 представлены параметры решеток синтезированных образцов, продуктов их взаимодействия с избытком водорода и последующего их вакуумирования при ~900 °C, полученные обработкой рентгенограмм по методу Ритвельда. В результате гидрирования и вакуумирования при нагревании получались составы, близкие к три- и дигидридам соответственно. Стехиометрия гидридов

определялась по равновесному давлению в системе в аппарате типа Sieverts. На рисунке 2 представлены изотермы дегидрирования образца YGdTbDyHoH_{3-x}. Процессы дегидрирования трех полученных из исходных сплавов гидридов можно выразить формулой (M)H_{3-x} → (M)H_{2+y}, где (M) – редкоземельные элементы, x и y ~ 0.1 0.3. В таблице 2 представлены термодинамические параметры соответствующих процессов дегидрирования, рассчитанные исходя из изотерм по уравнению Вант-Гоффа $\ln K_{eq} = -\frac{\Delta_r H}{RT} + \frac{\Delta_r S}{R}$. На рисунке 3 представлена микрофотография образца LaCeGdTbDy, полученная при помощи СЭМ. Наконец, в таблице 3 представлены стехиометрии трех полученных сплавов, полученные при помощи EDX на соответствующих СЭМ-микрофотографиях.

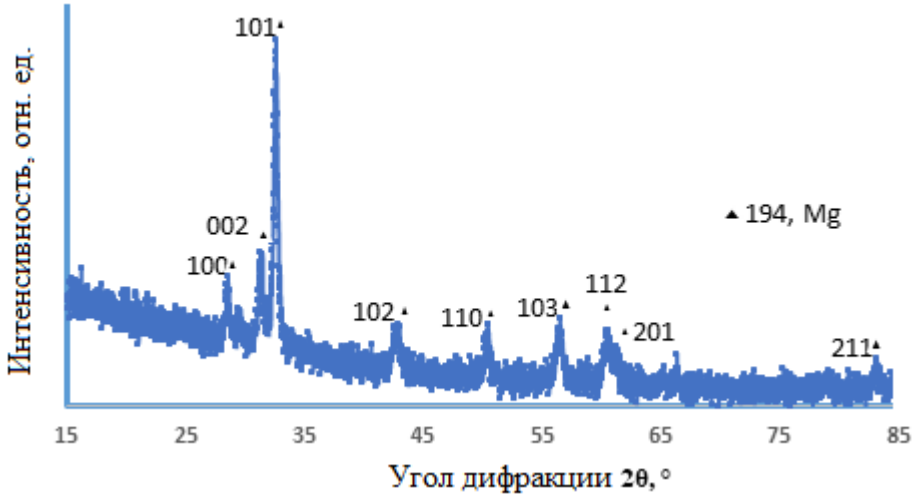


Рис. 1. Рентгенограмма исходного образца YGdTbDy

Таблица 1. Рассчитанные параметры решеток синтезированных образцов

объект	a=b, Å	c, Å	структура	V, Å
YGdTbDy	3.59	5.67	194, Mg	63.3
YGdTbDyHo	3.58	5.65	194, Mg	62.7
LaCeGdTbDy	3.62	5.72	194, Mg	64.9
YGdTbDyH3	6.38	6.65	165, HoH3	234.4
YGdTbDyHoH3	6.37	6.63	165, HoH3	233.0
LaCeGdTbDyH3	6.44	6.71	165, HoH3	241.0
YGdTbDyH2	5.22	5.22	225, CaF2	142.2
YGdTbDyHoH2	5.21	5.21	225, CaF2	141.4
LaCeGdTbDyH2	5.24	5.24	225, CaF2	143.9

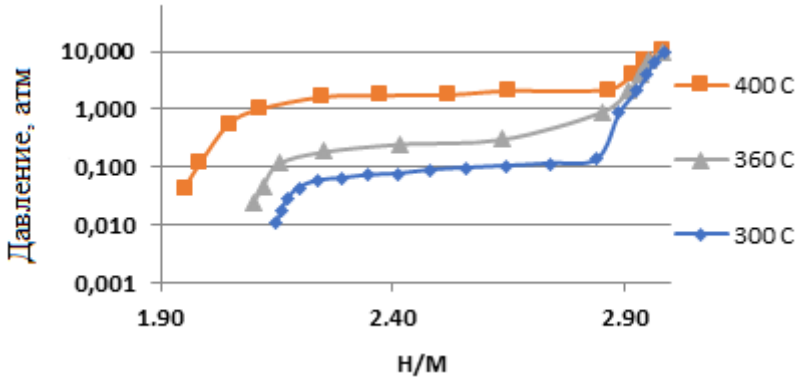


Рис. 2. Изотермы дегидрирования «тригидрид-дигидрид» для образца YGdTbDyHo

Таблица 2. Термодинамика процессов «тригидрид-дигидрид». Величины даны в единицах СИ

Образец	$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	R^2
YGdTbDyY	$-95.4*10^3$	146.88	0.9932
YGdTbDyHo	$-101.7*10^3$	149.92	0.9941

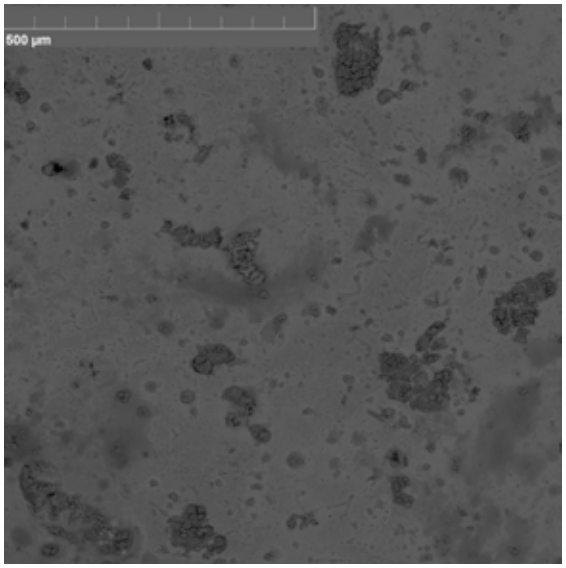


Рис. 3. СЭМ-микроизображение образца LaCeGdTbDy

Таблица 3. Стехиометрия основных (90 масс.%) фаз образцов, рассчитанная по EDX

№ образца	1	2	3
Состав	$Y_{20}Gd_{27}Tb_{26}Dy_{27}$	$Y_8Gd_{22}Tb_{23}Dy_{23}Ho_{24}$	$La_{10}Ce_9Gd_{26}Tb_{28}Dy_{27}$

Заключение

В работе проведен синтез многокомпонентных редкоземельных сплавов YGdTbDy (1), YGdTbDyHo (2) и LaCeGdTbDy (3). Все сплавы имеют основную (90 масс.%) и примесную фазы. В образцах 1 и 2 основная фаза обеднена Y, в образце 3 основная фаза бедна La и Ce. В образцах 1 и 2 обе фазы имеют структуру Mg, в образце 3 основная фаза имеет структуру Mg, а примесная – Nd. Параметры основных фаз в хорошем соответствии с законом Вегарда. Образцы 1, 2 дают плато «$(M)H_3$-$(M)H_2$» при 300-400 °C с давлением ~1 атм, образец 3 не демонстрировал плато при T<900 °C и P 0.1 атм. ΔH

и ΔS процесса «$(M)H_3$-$(M)H_2$» для сплавов 1, 2 близки к средним для этого процесса в составляющих их РЗЭ.

Список литературы

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng., A 2004. Vol. 375-377. P. 213-218.
2. Yeh. J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004. Vol. 6. P. 299–303.
3. Tsai M. H., Yeh J. W. High-Entropy Alloys: A Critical Review // Mater. Res. Lett. 2014. Vol. 2(3). P. 107–123.
4. Yuan Y., Wu Y., Tong X. Rare-earth high-entropy alloys with giant magnetocaloric effect // Acta Mater. 2017. Vol. 125. P. 481-489.
5. Андреенко А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М. Магнитокалорические эффекты в редкоземельных магнетиках // Успехи физических наук. 1989. Т. 158. С. 553-579.
6. Lu S.F., Ma L., Rao G.H., Wang J., Du Y.S., Li L., Zhao J.T., Zhong X.C., Liu Z.W. Magnetocaloric effect of high-entropy rare-earth alloy GdTbHoErY // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2021. Vol. 32. P. 10919-10926.
7. Uporov S., Sterkhov E., Balyakin I. Magnetocaloric Effect in ScGdHo Medium-Entropy Alloy // J. Supercond. Novel Magn. 2022. Vol. 35. P. 1539-1545.
8.F u K., Li G.L., Li J.G., Liu Y., Tian W.H., Zheng J., Li X.G. Study on the thermodynamics of the gadolinium-hydrogen binary system (H/Gd = 0.0–2.0) and implications to metallic gadolinium purification // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 673. P. 131-137.
9. Korneeva Yu.V., Chzhan V.B., Tereshina I.S., Kaminskaya T.P., Tereshina-Chitrova E.A., Drulis H., Rogacki K. The influence of small hydrogen addition on the structural and magnetocaloric properties of high-purity nanocrystalline terbium // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46. P. 14556-14564.

Structure and hydrogen sorption properties of a number of rare-earth multi-principal element alloy

Krot P.A.,* Verbetskiy V.N.

**Graduate student*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

pavelakrot@gmail.com

It is well known that rare-earth elements demonstrate a significant magnetocaloric effect, they also readily form solid solutions with each other. In this work synthesis of YGdTbDy, YGdTbDyHo, and GdTbDyLaCe rare-earth multi-principal element alloys was carried out, the structure of alloys in question as well of their hydrides was analyzed, thermodynamics of alloy-hydrogen interactions was studied. Introduction of hydrogen into the lattice of an alloy may provide a tuning method for the alloy's magnetic properties.

Keywords: rare-earth metals, hydrides, multi-principial element alloys, high-entropy alloys, hydrogen sorption properties

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-185-188
УДК 544.473-039.63:66.097.3

Аморфные ароматические полимеры как носители наночастиц палладия – катализаторов селективного гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола

Кунарева А.А.,* Бахвалова Е.С., Матвеева В.Г., Никошвили Л.Ж.

**Студент 2-го курса магистратуры*
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
E-mail: ankunareva@mail.ru

В рамках данной работы была синтезирована серия палладиевых катализаторов (с содержанием палладия 1 масс. %), нанесенных на аморфные пористые ароматические полимеры. Полимеры были получены путем одностадийной сшивки мономеров по реакции Фриделя-Крафтса с применением метилаля (сшивающего агента) и безводного $FeCl_3$ (катализатора полимеризации). Каталитические свойства синтезированных образцов изучали в реакции селективного гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола при атмосферном давлении и температуре 90 ºС в среде бутанола-1. Показано, что синтезированные катализаторы позволяют достичь 95-98 % селективности по отношению к 2-метил-3-бутен-2-олу при практически полной конверсии субстрата. Наиболее высокую каталитическую активность проявил Pd^0/КРБ (КРБ – карбазол), предварительно восстановленный борогидридом натрия.

Ключевые слова: палладий, селективное гидрирование, 2-метил-3-бутин-2-ол, пористые аморфные ароматические полимеры

Использование катализа в тонком органическом синтезе привлекает внимание большого числа исследовательских групп, как в академических, так и в промышленных организациях. Одной из наиболее широко применяемых каталитических реакций является селективное гидрирование, которое используется в производстве фармацевтических препаратов, агрохимикатов, ароматических веществ, пищевых добавок, полимеров, компонентов жидких топлив и т.д. [1-3]. Для гидрирования алкинов могут быть использованы как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы [4]. Однако достижение высокой селективности по олефиновому продукту наряду с высокой активностью по-прежнему актуально (особенно в случае гидрирования терминальных алкинов), и в этом случае выбор носителя может иметь решающее значение с целью повышения общей производительности катализаторов. Использование сшитых ароматических полимеров открывает новые возможности для улучшения селективности и общей эффективности процесса гидрирования благодаря их химической и термической стабильности, развитой пористости, разнообразию методов синтеза и модификации структуры [5-7].

Экспериментальная часть

Синтез полимерных носителей осуществляли по методике, описанной в работе [8], а именно «вязанием» мономеров (20 ммоль) в среде 1,2-дихлорэтана (20 мл) в присутствии сшивающего агента (метилаля, 60 ммоль) и катализатора ($FeCl_3$, 60 ммоль). Данный метод позволяет получать ароматические полимеры с высокой кажущейся удельной площадью поверхности в одну стадию без необходимости применения благородных

металлов в качестве катализаторов, а также отличается простотой и универсальностью, что дает возможность сшивать различные ароматические мономеры, не содержащие специальных заместителей.

Таким образом, были синтезированы следующие образцы полимерных носителей: НФ (мономер – нафталин), ФНН (мономер – фенантрен), КРБ (мономер – карбазол), НЛ (мономер – 1-нафтол), ФНН+НЛ, ФНН+КРБ, НЛ+КРБ. Все полимеры были охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Было показано, что полученные аморфные ароматические полимеры обладают микропористой структурой. В зависимости от природы и сочетания мономеров кажущаяся удельная площадь поверхности варьируется от порядка 600 $м^2/г$ до 1000 $м^2/г$.

Синтез палладиевых катализаторов, содержащих 1 масс.% Pd (по данным рентгенфлуоресцентного анализа), осуществляли методом пропитки по влагоемкости полимерных носителей раствором ацетата палладия в тетрагидрофуране.

Синтезированные катализаторы были протестированы в реакции селективного гидрирования тройной углерод-углеродной связи ацетиленового спирта – 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ) – до 2-метил-3-бутен-2-ола (МБЕ). Реакцию гидрирования проводили под действием молекулярного водорода при атмосферном давлении в стеклянном реакторе периодического действия, оснащенном магнитной мешалкой, при температуре 90 ºС и следующих условиях: 0.02 г катализатора, 20 мл растворителя (бутанол-1), 2 г субстрата (МБИ). Перед введением МБИ в реактор проводилось насыщение катализаторов водородом в течение 30 мин. Расход водорода контролировался с помощью газометрической бюретки. Анализ катализата осуществляли методом газожидкостной хроматографии с помощью газового хроматографа Кристаллюкс 4000М, оснащенного пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой ZB-WAX (60 м × 0.53 мм × 1 мкм).

Необходимо подчеркнуть, что полученные катализаторы могут быть использованы в реакции селективного гидрирования МБИ до МБЕ непосредственно после их синтеза (обозначены как Pd^{II}/мономер) или могут быть предварительно восстановлены борогидридом натрия (обозначены как Pd^0/мономер).

Результаты и их обсуждение

Результаты, полученные в ходе тестирования невосстановленных образцов полимерных катализаторов (Pd^{II}/мономер) в реакции селективного гидрирования МБИ до МБЕ представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние природы полимерного носителя на каталитические свойства систем Pd^{II}/мономер

Образец	Конверсия МБИ, %	Селективность по МБЕ, %	R*, $моль_{суб} \cdot моль_{Pd}^{-1} \cdot мин^{-1}$
Pd^{II}/НФ	99	97	192
Pd^{II}/ФНН	98	95	148
Pd^{II}/НЛ	96	98	186
Pd^{II}/КРБ	97	98	265
Pd^{II}/ФНН+НЛ	94	97	197
Pd^{II}/ФНН+КРБ	98	97	221
Pd^{II}/НЛ+КРБ	96	98	189

*R – приведенная скорость, рассчитанная как тангенс угла наклона линейного участка на кинетических кривых зависимости содержания МБИ от времени, отнесенный к концентрации всего палладия в системе

Очевидно, что большинство образцов проявляет высокую селективность по МБЕ, достигающую 97-98 %, при близких значениях конверсии субстрата (МБИ) однако наиболее высокой активностью обладал палладиевый катализатор, нанесенный на полимерный носитель, полученный сшивкой карбазола (Pd^{II}/КРБ). Важно также отметить, что формирование наночастиц Pd – каталитически активной фазы – происходило в процессе предварительной обработки катализаторов молекулярным водородом в среде выбранного растворителя (бутанола-1) при температуре 90 ºС, а также непосредственно в ходе реакции гидрирования МБИ до МБЕ.

Результаты, полученные в ходе тестирования полимерных катализаторов, предварительно восстановленных борогидридом натрия (Pd^0/мономер), в реакции селективного гидрирования МБИ до МБЕ представлены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние природы полимерного носителя на каталитические свойства восстановленных катализаторов серии Pd^0/мономер

Образец	Конверсия МБИ, %	Селективность по МБЕ, %	R*, $моль_{суб} \cdot моль_{Pd}^{-1} \cdot мин^{-1}$
Pd^0/НФ	99	98	147
Pd^0/ФНН	99	95	411
Pd^0/НЛ	99	98	215
Pd^0/КРБ	99	98	305
Pd^0/ФНН+НЛ	98	98	118
Pd^0/ФНН+КРБ	97	97	246
Pd^0/НЛ+КРБ	96	98	169

*R – приведенная скорость, рассчитанная как тангенс угла наклона линейного участка на кинетических кривых зависимости содержания МБИ от времени, отнесенный к концентрации всего палладия в системе

Практически для всех катализаторов, восстановленных борогидридом натрия, наблюдалось повышение активности (R), а также небольшое увеличение значений селективности по сравнению с аналогичными невосстановленными образцами. Использование карбазола в качестве мономера в составе носителей позволило достичь наиболее высоких значений каталитической активности и селективности по МБЕ, что, вероятно, связано с присутствием в составе таких носителей большого количества гетероатомов (азота), обеспечивающих лучшую дисперсность каталитически активной фазы по сравнению с полимерами, не содержащими азот.

Таким образом, среди протестированных катализаторов Pd^0/КРБ, способный обеспечить высокую активность и селективность (порядка 98 % при практически полной конверсии МБИ), был выбран для исследования стабильности в трех повторных циклах гидрирования МБИ. Было обнаружено, что Pd^0/КРБ не теряет каталитических свойств при повторном использовании, что характеризует данный образец как перспективный для дальнейших исследований.

Выводы

Таким образом, Pd-содержащие катализаторы, нанесенные на пористые аморфные ароматические полимеры, обладают простотой синтеза и позволяют достигать высоких значений селективности (до 98 % при 99 % конверсии субстрата) в реакциях селективного гидрирования тройной углерод-углеродной связи ацетиленовых спиртов, в частности, МБИ, в отсутствие каких-либо дополнительных модификаторов поверхности наночастиц палладия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №25-73-20071).

Список литературы

1. Roessler F. Catalytic hydrogenation in the liquid phase // Chimia. 2003. Vol. 57. P. 791-798.
2. Tungler A., Tarnai T., Hegedûs L., Fodor K., Máthé T. Palladium-Mediated Heterogeneous Catalytic Hydrogenations // Platinum Met. Rev. 1998. Vol. 42. P. 108-115.
3. Zhao X., Chang Y., Chen W.-J., Wu Q., Pan X., Chen K., Weng B. Recent progress in Pd-based nanocatalysts for selective hydrogenation // ACS Omega. 2022. Vol. 7. P. 17-31.
4. Tshabalala T.A., Ojwach S.O. Kinetics and chemoselectivity studies of hydrogenation reactions of alkenes and alkynes catalyzed by (benzoimidazol-2-ylmethyl)amine palladium(II) complexes // Inorg. Chim. Acta. 2018. Vol. 483. P. 148-155.
5. Li X.-T., Chen L., Shang C., Liu Z.-P. Selectivity control in alkyne semihydrogenation: Recent experimental and theoretical progress // Chin. J. Catal. 2022. Vol. 43. P. 1991-2000.
6. Nikolaev S.A., Zanaveskin L.N., Smirnov V.V., Averyanov V.A., Zanaveskin K.L. Catalytic hydrogenation of alkyne and alkadiene impurities in alkenes. Practical and theoretical aspects // Russ. Chem. Rev. 2009. Vol. 78. P. 231-247.
7. Delgado J.A., Godard C. Progress in the Selective Semi-hydrogenation of Alkynes by Nanocatalysis // Recent Advances in Nanoparticle Catalysis. 2020. P. 303-344.
8. Li B., Gong R., Wang W., Huang X., Zhang W., Li H., Hu C., Tan B. A New Strategy to Microporous Polymers Knitting Rigid Aromatic Building Blocks by External Cross-Linker// Macromolecules. 2011. Vol. 44. P. 2410-2414.
9. Bakhvalova E.S., Bykov A.V., Markova M.E., Lugovoy Y.V., Sidorov A.I., Molchanov V.P., Sulman M.G., Kiwi-Minsker L., Nikoshvili L.Z. Naphthalene-Based Polymers as Catalytic Supports for Suzuki Cross-Coupling // Molecules. 2023. Vol. 28(13). P. 4938.

Amorphous aromatic polymers as supports for palladium nanoparticles – catalysts of selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol

Kunareva A.A.,* Bakhvalova E.S., Sidorov A.I., Nikoshvili L.Zh.

**Masters's student*

Tver State Technical University, Tver, Russia

E-mail: ankunareva@mail.ru

In the framework of this study, a series of palladium catalysts (with a palladium content of 1 wt.%) supported on amorphous porous aromatic polymers was synthesized. The polymers were obtained by the one-step crosslinking of monomers via the Friedel-Crafts reaction using methylal (crosslinking agent) and anhydrous $FeCl_3$ (polymerization catalyst). The catalytic properties of the synthesized catalyst samples were studied in the reaction of selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol at ambient pressure and temperature of 90 °C in butanol-1 medium. It was shown that the synthesized catalysts allow achieving 95-98 % selectivity with respect to 2-methyl-3-buten-2-ol with almost complete conversion of the substrate. Pd^0/CRB (CRB – carbazole), preliminarily reduced with sodium borohydride, showed the highest catalytic activity.

Keywords: palladium, selective hydrogenation, 2-methyl-3-butyn-2-ol, porous amorphous aromatic polymers

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-189-191
УДК 661.727.1

Особенности образования формальдегида и его производных в процессе гидрирования диоксида углерода на поверхности катализатора Pt-Ni-Cu/SiO_2

Курагин А.А.,* Цветков Д.Ю., Петрова А.И., Лакина Н.В., Долуда В.Ю.

**Аспирант*
Тверской государственный технический университет,
химико-технологический факультет, Тверь, Россия
E-mail: doludav@yandex.ru

Исследование вопросов трансформации диоксида углерода в ценные химические соединения являются актуальным в рамках увеличивающегося антропогенного воздействия человека на окружающую среду. При этом получение формальдегида и его производных с использованием диоксида углерода в качестве исходного реагента является привлекательной альтернативой используемым в настоящее время методам его синтеза. В представленном исследовании представлены результаты изучения особенностей образования формальдегида и его производным на поверхности триметаллического катализатора Pt-Ni-Cu/SiO_2. Получены зависимости накопления формальдегида, метилформаля, диметил формаля и триоксана в зависимости от температуры, и парциального давления реагирующих веществ.

Ключевые слова: гидрирование диоксида углерода, катализ, Pt, Ni, Cu

Увеличение концентрации углекислого газа в атмосфере [1] декларирует необходимость разработки новых технологий его использования для устойчивого развития современной промышленности и общества [2]. Возможные пути утилизации углекислого газа включают производство топлива [3] и ценных химикатов [4]. Формальдегид является одним из наиболее востребованных видов сырья для промышленной химии и производства полимеров. Обычно формальдегид получают с помощью каталитического окисления метанола над серебряными или смешанными катализаторами. Прямое образование формальдегида из углерода можно рассматривать как один из возможных путей утилизации углекислого газа [5–7].

Экспериментальная часть

Для синтеза формальдегида 100 мг катализатора Pt-Ni-Cu/SiO_2 помещали в реактор (рис. 1), заполненный 30 мл метанола. Реактор трижды продували водородом, давление водорода составляло 10 атм, после чего реактора нагревали до 250°C и проводили восстановления в течение двух часов. После охлаждения реактора до комнатной температуры его трижды продували смесью диоксида углерода и водорода при соотношении диоксида углерода и водорода 1:10. Давление газовой смеси было установлено на уровне 70 атм, после чего температуру в реакторе поднимали до 180°C, в результате чего давление в реакторе достигало 174 атм. Образцы реакционной среды отбирались ежечасно и анализировались с помощью газового хроматографа Кристаллюкс–4000 (ООО НПФ «Мета-хром», Россия).

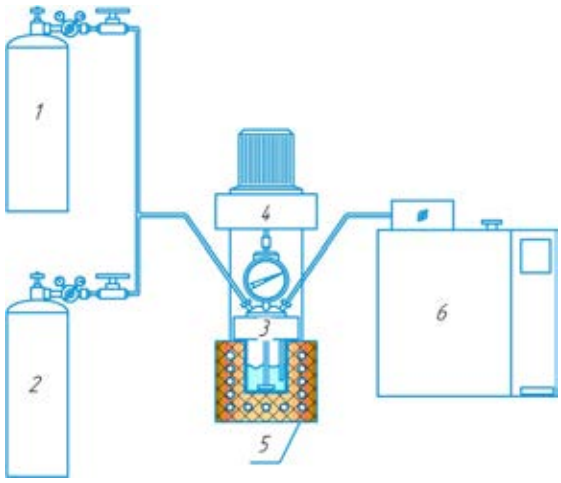


Рис. 1. Химический реактор для проведения процесса трансформации диоксида углерода с образованием формальдегида и его производных: 1 – баллон с диоксидом углерода, 2 – баллон с водородом, 3 – реактор высокого давления, 4 – привод мешалки реактора высокого давления, 5 – нагревательная печь, 6 – хроматограф с краном дозатором высокого давления.

Результаты и их обсуждение

Проведение реакции трансформации диоксида углерода в формальдегид и его производные (рис. 2) наблюдалось образование формальдегида, метилформаля, диметил формаля и триоксана. При этом после второго часа проведения реакции масса образующегося формальдегида и триоксана стабилизировались, а метил формаль и диметил формаль продолжали накапливаться в реакционной среде.

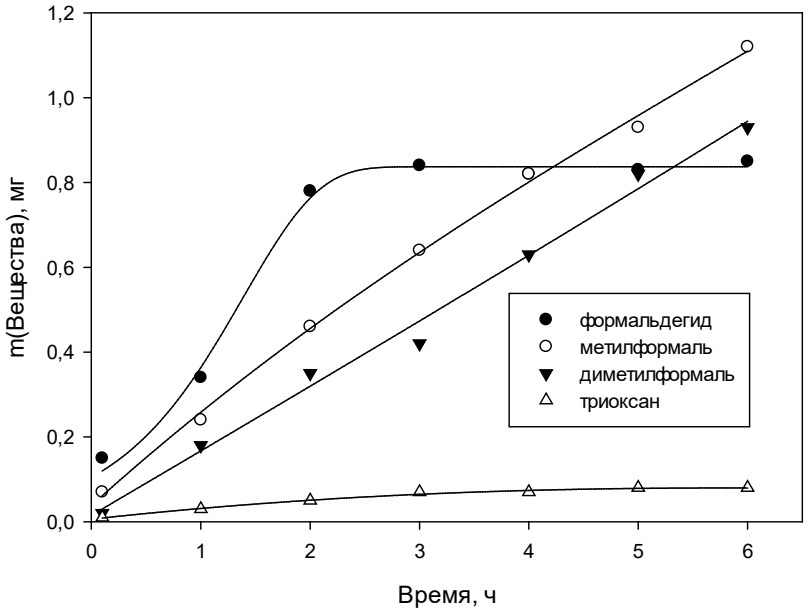


Рис. 2. Накопление продуктов реакции в процессе каталитической трансформации диоксида углерода в формальдегид и его производные ($p(CO_2):p(H_2)$=1:10, t=180°C, p(общ)= 174 атм)

Таким образом, можно предположить, что формальдегид и триоксан являются промежуточными продуктами при образовании метилформаля и диметилформаля. При этом в стационарном состоянии количества образовавшегося формальдегида значительно превышает количества образовавшегося триоксана, что также

свидетельствует об образовании триоксана из формальдегида в качестве исходного вещества.

Выводы

Показана возможность получения формальдегида и его производных в результате каталитической трансформации диоксида углерода в среде водорода. В процессе проведения реакции наблюдалось образование формальдегида, метилформаля, диметил формаля и триоксана. Предложена схема образования данных продуктов через серию последовательно-параллельных реакций.

Проведенные исследования выполнены в рамках проекта РНФ № 25-23-00333.

Список литературы

1. Hepburn C. et al. The technological and economic prospects for CO2 utilization and removal // Nature. 2019. Vol. 575(7781). P. 87–97.
2. Rauch M., Strater Z., Parkin G. Selective Conversion of Carbon Dioxide to Formaldehyde via a Bis(silyl)acetal: Incorporation of Isotopically Labeled C1 Moieties Derived from Carbon Dioxide into Organic Molecules // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141(44). P. 17754–17762.
3. LeClerc H.O. et al. The CO_2 Tree: The Potential for Carbon Dioxide Utilization Pathways // ACS Sustainable Chem. Eng. 2025. Vol. 13(1). P. 5–29.
4. Banerjee A. et al. Carbon dioxide utilization via carbonate-promoted C–H carboxylation // Nature. 2016. Vol. 531(7593). P. 215–219.
5. Siebert M. et al. Selective Ruthenium-Catalyzed Transformation of Carbon Dioxide: An Alternative Approach toward Formaldehyde // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141(1). P. 334–341.
6. Lee D.-K., Kim D.-S., Kim S.-W. Selective formation of formaldehyde from carbon dioxide and hydrogen over $PtCu/SiO_2$ // Appl. Organomet. Chem. 2001. Vol. 15(2). P. 148–150.
7. Chan F.L. et al. Low temperature hydrogenation of carbon dioxide into formaldehyde in liquid media // Catal Today. 2018. Vol. 309. P. 242–247.

Formaldehyde and its derivatives formation particularities for carbon dioxide hydrogenation process over Pt-Ni-Cu/SiO_2 catalysts

Kuragin A.A.,* Tsvetkov D.Yu., Petrova A.I., Lakina N.V., Doluda V.Yu.

**Graduate student*

Tver State Technical University, Department of chemical technology, Tver, Russia

E-mail: doludav@yandex.ru

The study of the carbon dioxide transformation into valuable chemical compounds is relevant in the context of the increasing anthropogenic human impact on the environment. At the same time, the production of formaldehyde and its derivatives using carbon dioxide as a feedstock is an attractive alternative to the currently used methods of its synthesis. The presented work shows the results of formaldehyde and its derivatives formation study on the surface of a Pt-Ni-Cu/SiO_2 trimetallic catalyst. Formaldehyde, methyl formal, dimethyl formal and trioxane accumulation curves were obtained under different reaction temperatures, and reagents partial pressures.

Keywords: transformation, carbon dioxide, catalysis, Pt, Ni, Cu.

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-192-195
УДК 004.42

Разработка мобильного приложения для статистической обработки результатов эксперимента на базе ОС Android

Лобанов М.В.,[1*] Лобанов В.Н.,[2] Лобанов Н.В.[3]

**Студент*
[1]Национальный исследовательский университет «Московский авиационный институт», Москва, Россия
[2]АО Межотраслевой институт переработки пластмасс НПО «Пластик», Москва, Россия
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: MikkerGo@yandex.ru

В статье рассматривается разработка мобильного приложения TrueStat на базе ОС Android, осуществляющего статистическую обработку результатов эксперимента, проводимого пользователем. Отличительной особенностью разработанного продукта является возможность выбора заданного параметра надёжности и точности прибора.

Ключевые слова: статистическая обработка, Android приложение, параметр надёжности, точность прибора

В повседневной работе учёных и инженеров-исследователей часто встает задача оценки достоверности получаемых результатов измерений. Однако одного только опыта работы для ответа на этот вопрос может быть недостаточно: умозрительная оценка зачастую бывает неверной. Для решения этой задачи существует методика, основанная на методах математической статистики и многократно описанная в научных публикациях [1], однако на практике она применяется далеко не всегда.

Авторы предполагают, что причина этого заключается в том, что использование упомянутой методики требует проведения некоторого объёма рутинных вычислений, которые многих исследователей, по-видимому, тяготят. Возможность использования калькуляторов (как автономных, так и в виде программ) для проведения большей части необходимых расчетов принципиально ситуацию не меняет. Надо полагать, что для изменения сложившейся практики необходим инструмент, который даст пользователю возможность сразу видеть, какие из полученных им данных заслуживают доверия, а какие – нет.

Описываемое ниже приложение TrueStat успешно решает поставленную задачу. Это удобный инструмент, выполняющий статистическую обработку результатов прямых измерений и работающий под управлением широко распространённой операционной системы Android. TrueStat может работать на любом совместимом устройстве с ОС Android, в том числе на смартфоне, ставшем неотъемлемой частью жизни благодаря сочетанию в себе высокой вычислительной мощности и компактного размера. Эти обстоятельства дают любому человеку возможность пользоваться преимуществами статистической обработки данных без каких-либо существенных усилий.

Цель работы – разработка программы для статистической обработки результатов прямых измерений, работающей под управлением операционной системы Android.

Методическая часть

В основу программы TrueStat заложено предположение, что при примененном методе измерений полученные результаты подчиняются закону распределению Стьюдента (т.е. частному случаю закона нормального распределения).

Программа работает по следующему алгоритму: перед началом ввода данных пользователь может ввести в соответствующее поле значение точности используемого для измерений инструмента, а также выбрать нужную величину доверительной вероятности (по умолчанию используется значение 0.95). Далее происходит следующее:

1. Результаты серии измерений вводятся пользователем в поля ввода (можно ввести до 10 значений)
2. Рассчитывается среднее арифметическое значение

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

3. Вычисляются квадраты погрешностей отдельных измерений $(\Delta x_i)^2$
4. Рассчитывается среднеквадратичная ошибка среднего арифметического

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\Delta x_i)^2}{n(n-1)}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}}$$

5. Вычисляется модуль доверительного интервала

$$\Delta x = S_{\bar{x}} * t_{p,n}$$

где $t_{p,n}$ – коэффициент Стьюдента, выбираемый из таблицы в соответствии с заданной величиной доверительной вероятности и числа произведенных измерений

6. Если величина вычисленной погрешности результата измерения Δx получается сравнимой с величиной погрешности прибора δ , то в качестве границы доверительного интервала берется

$$\Delta x = \sqrt{(S_{\bar{x}} \cdot t_{p,n})^2 + \delta^2}$$

Если же одна из ошибок оказывается меньше другой в три или более раз, то она из расчета исключается

7. Полученный результат выводится в виде

$X = \bar{x} \pm \Delta x$

Поля, содержащие результаты измерений, не вошедшие в доверительный интервал, получают красный фон, а записанные в них результаты измерений в расчёте исправленного среднего арифметического не используются. Значения, вошедшие в доверительный интервал, получают зеленый фон.

Округление выводимых результатов расчетов производится в соответствии с правилами, принятыми при статистической обработке результатов измерений [2].

Для получения подробной информации о проведенном расчете пользователь должен нажать кнопку «Отчет». Кнопка «Очистить» [3] позволяет очистить все поля ввода.

Также возможно оперативное редактирование введенного значения в любом поле ввода.

При необходимости пользователь может вызвать справку, нажав кнопку в нижнем правом углу экрана.

Результаты и их обсуждение

При разработке использовались только базовые функции языка Java и компоненты Android SDK [4].

В данной работе выбор был сделан в пользу разработки мобильного приложения на базе ОС Android. В силу требований, применяемых к разрабатываемому приложению, на основании данных процентного распределения версий операционной системы Android среди устройств для охвата наибольшего числа пользователей в качестве минимальной версии операционной системы для разработанного приложения был выбран API Level 21, Lollipop.

Реализованное приложение TrueStat имеет простую архитектуру и состоит всего из двух Activities – компонентов, отображающихся на экране пользователя. Внешний вид приложения основан на XML-вёрстке, все расчёты проводятся в главном методе главной activity (рис. 1). При необходимости показа дополнительных сведений пользователь может перейти ко второй активности, на которой будут отображены промежуточные данные расчёта (рис. 2).

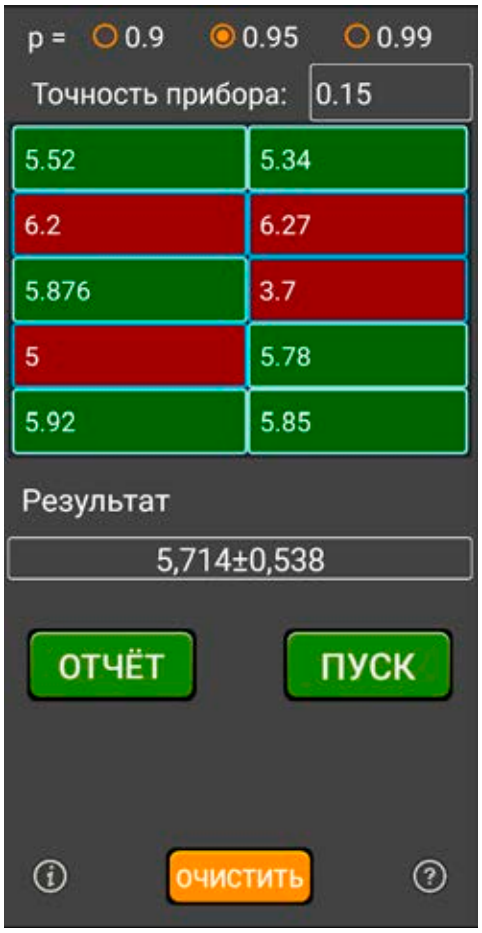


Рис. 1. Вид главного экрана

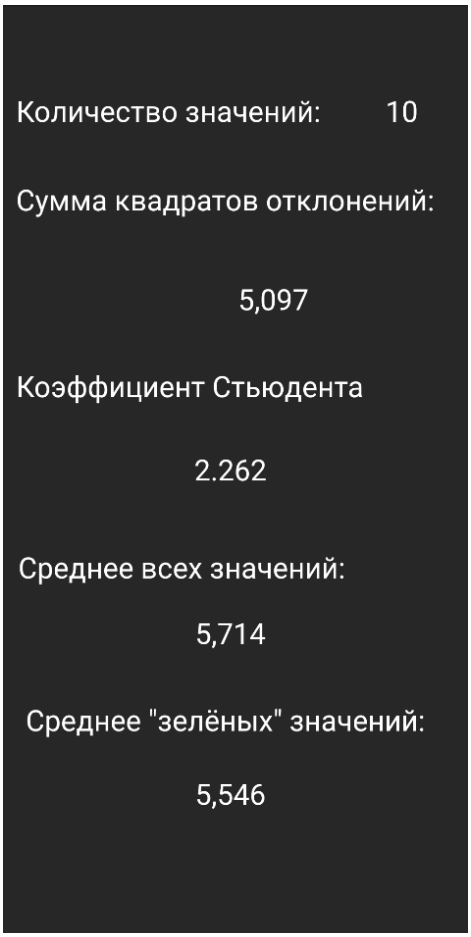


Рис. 2. Вид второго экрана

Основной функционал приложения TrueStat описан выше. Созданное мобильное приложение предоставляет пользователю возможность быстрой обработки значительного количества измерений. Значение каждого измерения и точность прибора вводятся при помощи EditText, уровень надёжности выбирается при помощи RadioButton.

Приложение можно загрузить, перейдя на страницу разработчика (рис. 3).



Рис. 3. QR-ссылка на веб-страницу разработчика TrueStat [5]

Выводы

Предлагаемое приложение TrueStat делает статистическую обработку результатов прямых измерений эффективным инструментом для работы исследователя. Описанное приложение первоначально разрабатывалось для обработки результатов испытаний образцов из полимерных материалов, но, конечно же, может быть использовано для работы в любой области науки и техники. Программа работает на любом современном устройстве на базе ОС Android.

Список литературы

1.Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 272 с.
2.Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1991. 304 с.
3.Android и Data Binding: обработка действий // habr. URL: https://habr.com/post/305916/ (дата обращения 19.01.26)
4.Documentation for app developers // Developers. URL: https://developer.android.com/docs/ (дата обращения 19.01.26)
5.Страница разработчика с возможностью загрузки TrueStat. URL: http://www.nikolaylobanov.com/Michael_Lobanov.htm (дата обращения: 19.01.2026)

Development of Android-based mobile application for statistical processing of experimental results

Lobanov M.V.,[1*] Lobanov V.N.,[2] Lobanov N.V.[3]
**Student*
[1]Moscow Aviation Institute, Moscow, Russia
[2]JSC Intersectoral Institute of Plastics Processing – SPA «Plastic», Moscow, Russia
[3]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: MikkerGo@yandex.ru

This article discusses the development of an Android-based mobile application that statistically processes the results of a user-conducted experiment. A distinctive feature of the developed product is the ability to select a preset device reliability and accuracy parameter.

Keywords: statistical processing, Android application, device reliability, accuracy parameter

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-196-200
УДК 544.478

Допированные хромом силикаты лантана как катализаторы паровой конверсии этанола

Лопатин М.Ю.,[1*] Фёдорова А.А.,[1] Морозов И.В.,[1] Казаков С.М.,[1] Фёдорова Ю.Е.,[2] Кнотько А.В.,[1] Ларина Т.В.,[2] Маслаков К.И.,[1] Беззубов С.И.,[3] Садыков В.А.[2]

**Аспирант*
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Институт катализа имени Г.К. Борескова СО Российской академии наук, Новосибирск, Россия
[3]Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: maksim.lopatin@chemistry.msu.ru

В работе описаны синтез и свойства впервые полученного хромсодержащего силиката лантана номинального состава $La_9NaSi_{5.5}Cr_{0.5}O_{26.5}$ с развитой поверхностью, что подтверждено методами РФА, РСМА, РФЭС, ИК- и УФ-спектроскопии. Полученные образцы были исследованы в качестве катализаторов паровой конверсии этанола.

Ключевые слова: силикат лантана, паровая конверсия этанола, допирование, золь-гель метод, β-циклодекстрин

Материалы на основе силикатов лантана со структурой апатита ($La_{9.33}Si_6O_{26}$) привлекают внимание исследователей, поскольку имеют высокую кислород-ионную подвижность [1]. Это позволяет применять их в качестве электролитов для твёрдооксидных топливных элементов, а также носителей для катализаторов с высокой окислительно-восстановительной активностью, используемых в различных процессах, одним из которых является получение водорода методом паровой конверсии этанола [1, 2]. Улучшить кислород-ионную подвижность можно за счёт допирования силикатов лантана как в позиции лантана, так и в позиции кремния. Допирование в позиции кремния возможно как с понижением степени окисления (Fe^{+3}, Al^{+3}, Mg^{+2} и др.), так и с повышением степени окисления (P^{+5}, V^{+5} и др.). Так, в данной работе был впервые проведён синтез допированных Cr^{+6} силикатов лантана со структурой апатита, которые были использованы в качестве катализаторов паровой конверсии этанола.

Экспериментальная часть

Первоначально проводился предварительный гидролиз тетраэтоксисилана в 0.1 М HNO_3 при 25 °C (2 ч). К полученной смеси добавляли водный раствор нитрата лантана, допирующих агентов, β-циклодекстрина и мочевины. Полученные золи накрывали и оставляли при 25 °C на 2 недели. Проведён синтез серии образцов с использованием различных допирующих агентов с соотношением $\nu(La):\nu(Na):\nu(Si):\nu(Cr) = 9:1:5.5:0.5$, соответствующего по стехиометрии $La_9NaSi_{5.5}Cr_{0.5}O_{26.5}$, а также для сравнения получен недопированный образец $La_{10}Si_6O_{27}$. В качестве допирующих агентов использовали хромат натрия, смесь дихромата натрия и нитрата натрия, а также смесь нитрата хрома(III) и нитрата натрия. Полученные гели сушили при 120 °C (24 ч), разлагали и отжигали при 600 °C (4 ч).

На все образцы наносили NiO пропиткой по влагоёмкости из водного раствора нитрата никеля(II) в расчёте на содержание 5 масс.% Ni. После нанесения проводили сушку при 100 ℃ (1 ч) и отжиг при 600 ℃ (2 ч), а затем при 800℃ (4 ч).

Синтезировано три допированных образца, которым присвоены шифры вида Ni/LCrSO-x, где LCrSO частично отражает элементный состав носителя ($La_9NaSi_{5.5}Cr_{0.5}O_{26.5}$), а x указывает на допирующий агент: c – хромат натрия, d – смесь дихромата натрия и нитрата натрия, n – смесь нитрата хрома(III) и нитрата натрия. В случае носителей, не содержащих никель, образцы имеют шифры LCrSO-x.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Haoyuan DX-2700BH (Haoyuan Instrument Co., Ltd., Китай). Рентгеноспектральный микроанализ проводили на сканирующем электронном микроскопе Supra 50 VP LEO с системой микроанализа INCA Energy + Oxford. Текстура образцов исследована методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию проводили на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Великобритания) с использованием монохроматичного AlKα излучения. Спектры диффузного отражения для образцов, не содержащих никель, сняты на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus (Shimadzu, Япония) со сферой интегрирования ISR-603, а для образцов, содержащих NiO, зарегистрированы на спектрофотометре UV-2501 PC (Shimadzu, Япония) с приставкой диффузного отражения ISR-240 A. Регистрацию спектров в ИК-диапазоне осуществляли на приборе Spectrum Three FTIR spectrometer (Perkin Elmer, Waltham, США) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения с приставкой Universal ATR accessory (кристалл алмаз/KRS-5). Каталитические свойства образцов исследовали в реакции паровой конверсии этанола (V(EtOH):V(H_2O) = 1:4). Для проведения измерений использована фракция диаметром 0.25-0.5 мм. Реакцию проводили при 600 ℃ в прямом проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении. Перед проведением каталитических измерений проводили восстановление образца в смеси 10 об.% H_2/He при 600 ℃ (1 ч).

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа, после отжига при 600 ℃ образцы являлись рентгеноаморфными. После отжига при 800 ℃ на рентгенограммах образцов наблюдаются рефлексы силиката лантана со структурой апатита $La_{9.33}Si_6O_{26}$ (Рис. 1). По результатам обработки методом Ритвельда уточнены параметры элементарных ячеек (Таблица 1). Можно видеть, что наблюдается уменьшение параметров элементарной ячейки по сравнению с недопированным силикатом лантана, что связано с уменьшением эффективного заряда тетраэдра [XO_4] при замещении кремния на хром (SiO_4^{4-} и CrO_4^{2-}). При этом наибольшее уменьшение параметров происходит в случае образца Ni/LCrSO-c, в то время как для двух других образцов наблюдается одинаковое уменьшение объёма элементарной ячейки.

Рентгеноспектральный микроанализ образцов, отожжённых при 600 ℃, продемонстрировал равномерное распределение всех элементов по поверхности. Отношение Ni/Si близко к теоретическому для образца Ni/LCrSO-d; для остальных образцов оно превышает теоретическое, что согласуется с методом введения никеля пропиткой по влагоёмкости.

По результатам ИК-спектроскопии для образцов после отжига при 600℃ и 800℃ были выявлены полосы поглощения, связанные с колебаниями связей Si–O в силикатах. Для образцов, отожжённых при 600℃, обнаружено наличие полосы поглощения, связанной с присутствием хроматов(VI) в структуре образцов. При увеличении температуры отжига до 800℃ появляется характерная для хроматов(VI) мультиплетная структура спектра, а также дополнительная полоса поглощения, связанная с присутствием хромитов(III) [3].

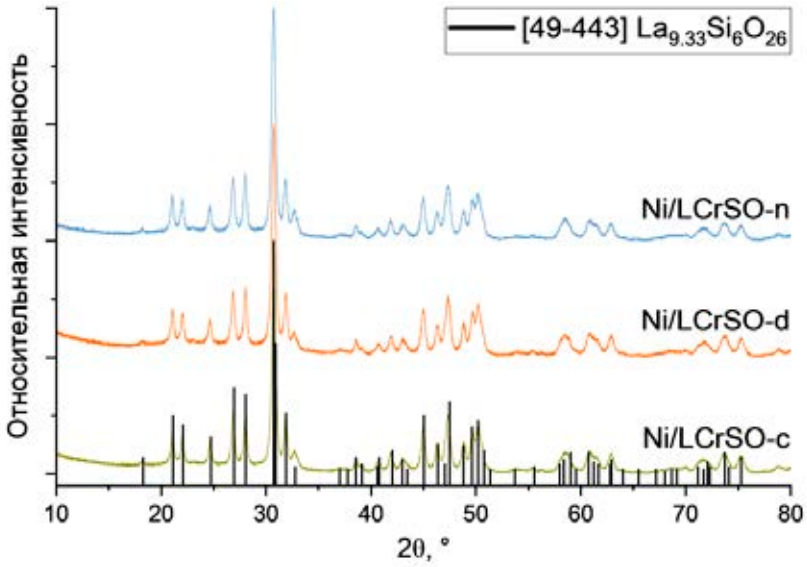


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, отожжённых при 800°C, с наложенными линиями фазы $La_{9.33}Si_6O_{26}$ (49-443) из базы данных ICDD PDF2 2001.

Таблица 1. Результаты уточнения параметров элементарной ячейки по методу Ритвельда.

Образец	LSO	Ni/LCrSO-c	Ni/LCrSO-d	Ni/LCrSO-n
Основная фаза	$La_{9.67}Si_6O_{26.5}$	$La_9NaSi_{5.5}Cr_{0.5}O_{26.5}$		
Пр. группа	$P6_3/m$	$P6_3/m$		
a, Å	9.7095(3)	9.7008(8)	9.6966(6)	9.698(1)
c, Å	7.2067(3)	7.2076(7)	7.2030(5)	7.2037(9)
V, $Å^3$	588.38(4)	587.4(1)	586.52(9)	586.9(2)
R_p, %	6.64	4.70	4.29	5.39
wR_p, %	8.52	6.43	5.66	7.35
GoF	1.52	1.63	1.40	1.59
R_{Bragg}	0.754	1.756	1.479	2.253
Примеси	нет	нет	нет	нет

В спектрах поглощения образцов, отожжённых при 600°C, в УФ-видимой области наблюдаются полосы поглощения, которые относятся к d-d переходам катионов $Ni^{2+}{}_{Oh}$ [4]. Также и для содержащих никель образцов, и для образцов без никеля подтверждается присутствие поверхностных центров $Cr^{6+}{}_s$ и видны полосы переноса заряда лиганд-металл катионов Cr^{6+} [5]. При увеличении температуры отжига образцов до 800 °C происходит частичное восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+}, о чём свидетельствуют появляющиеся полосы поглощения, характерные для d-d переходов Cr^{3+} [5].

В обзорных РФЭС спектрах образцов наблюдаются линии La, Ni, Si, O, C, Cr и Na. Cr2p РФЭС спектры образцов в основном содержат вклад от дублета, характерного для шестивалентного хрома в составе оксидов [6, 7]. В то же время в спектрах со стороны меньшей энергии связи наблюдается плечо, характерное для трёхвалентного хрома. Однако из литературных данных [8] и ранее проведенных исследований известно, что шестивалентный хром может восстанавливаться в условиях съёмки РФЭС спектров, что, по-видимому, и наблюдалось в данных экспериментах.

Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов характерны для мезопористых материалов. Значения удельной площади поверхности находятся в пределах от 6 до

21 $м^2$ $г^{-1}$; при этом наибольшая $S_{уд.}$ наблюдается для образца Ni/LCrSO-d, а наименьшая – для образца Ni/LCrSO-n. Расчёт распределения объёмов пор по размерам показал, что образцы имеют преимущественно мезопоры в своём составе, а также в них присутствуют макропоры. Микропоры в образцах не обнаружены.

Катализаторы, полученные нанесением никеля на допированный хромом и натрием силикат лантана, исследованы в реакции паровой конверсии этанола. Образцы демонстрировали стабильную конверсию этанола близкую к 100 % и выход водорода от 37 % до 50 % (Рис. 2).

Все образцы являлись достаточно стабильными, однако наиболее эффективным образцом являлся Ni/LCrSO-d, для которого характерен самый высокий выход водорода (~48 %). По конверсии этанола все содержащие натрий и хром образцы являлись более стабильными, чем недопированный образец (Рис. 2A). По выходу водорода только образец Ni/LCrSO-d превосходил по эффективности недопированный образец (Рис. 2B).

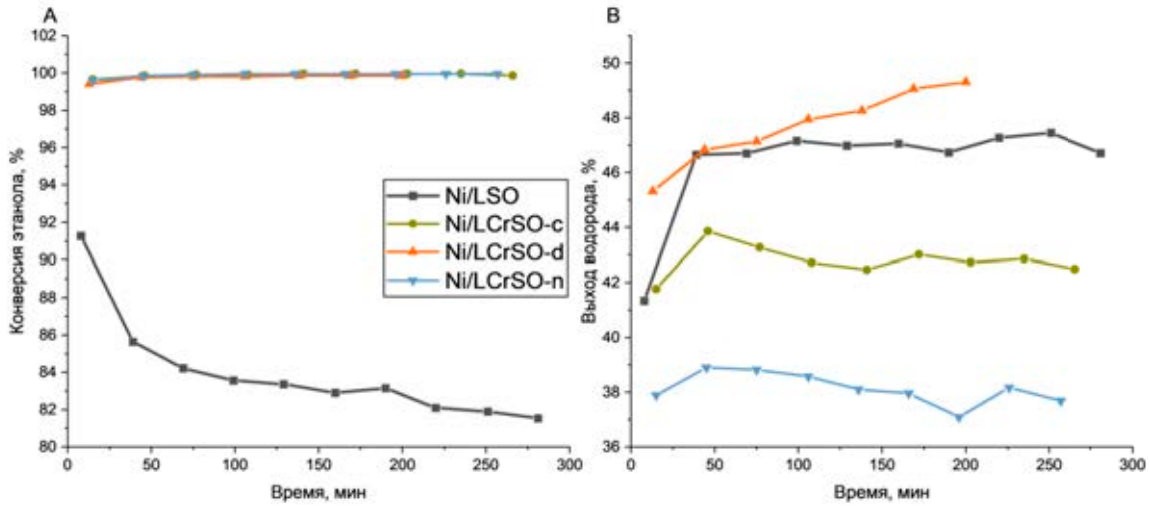


Рис. 2. Зависимости конверсии этанола (A) и выхода водорода (B) от времени в реакции паровой конверсии этанола при 600°C.

Выводы

Одновременным введением в состав образца допирующих атомов Na и Cr на стадии гелеобразования удалось впервые получить хромсодержащий силикат лантана номинального состава $La_9NaSi_{5.5}Cr_{0.5}O_{26.5}$ с развитой поверхностью, что подтверждено различными физико-химическими методами. Полученные образцы продемонстрировали стабильность и сравнительно высокую активность в реакции паровой конверсии этанола.

Авторы работы благодарят Колесник И.В., Тедееву М.А. и Капустина Г.И. за проведение исследований. Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

Список литературы

1. Sadykov V. et al. Doped Lanthanum Silicates with the Apatite Structure as Oxide-Ion Conducting Electrolytes: Synthesis, Characterization and Application for Design of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell // Lanthanum: Compounds, Production and Applications. NY: Nova Science Publishers, 2010. Vol. 42(46). P. 1-108.

2. Lopatin M.Y. et al. A new approach to lanthanum silicates with apatite structure synthesis using β-cyclodextrin // Colloids Surf., A. 2025. Vol. 708. Art. 135979.

3. Nyquist R.A., Kagel R.O. Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts. NY: Academic Press, Inc. 1971. 495 p.
4. Гаврилов В.Ю. и др. Исследование распределения медь- и никельсодержащих модифицирующих компонентов в пористом пространстве цеолита HZSM-5 // Кинет. катал. 2010. Т. 51(1). С. 95-105.
5. Снытников В.Н. и др. Лазерно-индуцированная люминесценция модельных катализаторов Fe/Al_2O_3 и Cr/Al_2O_3 // Кинет. катал. 2008. Т. 49 (2). С. 307-314.
6. Biesinger M.C. et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257(7). P. 2717-2730.
7. Biesinger M.C. et al. X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds // SIA. 2004. Vol. 36(12). P. 1550-1563.
8. Steinberger R. et al. Investigation of the chemical stability of different Cr(VI) based compounds during regular X-ray photoelectron spectroscopy measurements // Corros. Sci. 2015. Vol. 90. P. 562-571.

Cr-doped lanthanum silicates as ethanol steam reforming catalysts

Lopatin M.Y.,[1*] Fedorova A.A.,[1] Morozov I.V.,[1] Kazakov S.M.,[1] Fedorova Y.E.,[2] Knotko A.V.,[1] Larina T.V.,[2] Maslakov K.I.,[1] Bezzubov S.I.,[3] Sadykov V.A.[2]

**Graduate student*

[1]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

[2]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[3]Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia

E-mail: maksim.lopatin@chemistry.msu.ru

The article deals with synthesis and properties of firstly obtained Cr-containing apatite type lanthanum silicate $La_9NaSi_{5.5}Cr_{0.5}O_{26.5}$ with developed surface. Samples were characterized with XRD, EDX, XPS, IR and UV spectroscopy. Catalytic properties of samples in the ethanol steam reforming reaction were also studied.

Keywords: apatite type lanthanum silicate, ethanol steam reforming, doping, sol-gel method, β-cyclodextrin

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-201-204
УДК 66.092-977-922

Совместный пиролиз отходов полимеров и древесной биомассы

Луговой Ю.В., Чалов К.В., Монжаренко М.А.,* Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.

**Молодой ученый*
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
E-mail: pn-just@yandex.ru

Настоящее исследование посвящено изучению процесса совместного пиролиза и направлено на разработку технологии термокаталитической переработки сложных органических отходов антропогенного происхождения. В состав модельных смесей входили отходы биомассы (опилки сосновой древесины) и образцы полимеров (РЕХ-А, ПЭТФ) в различном массовом соотношении. Как показали данные термогравиметрического анализа, в случае пиролиза модельных смесей, содержащих опилки сосновой древесины и ПЭТФ наблюдалось существенное снижение температуры деструкции основных компонентов, составляющих модельную смесь, что может быть связано с взаимным влиянием исходных компонентов в процессе термической деструкции.

Ключевые слова: сопиролиз, модельные смеси, биомасса, полимеры, опилки сосны, РЕХ-А, ПЭТФ

В РФ доля переработки твердых бытовых отходов (ТБО) методом захоронения составляет около 90%, что представляет угрозу для безопасности окружающей среды. ТБО характеризуется многокомпонентностью и изменчивостью состава, высокой влажностью, загрязненностью тяжелыми металлами – все это предопределяет сложность проблемы переработки [1].

В настоящее время не существует универсального метода, позволяющего решить все проблемы, связанные с утилизацией ТБО, поэтому проблема переработки отходов такого типа является весьма актуальной [2]. Среди существующих методов переработки ТБО наибольшее внимание уделяется пиролизу за счет таких преимуществ данного метода как высокий уровень управления процессом, возможности адаптировать процесс под различный состав сырья с высоким выходом целевых продуктов с заданными характеристиками, замкнутого цикла процесса и проч. [3, 4].

Тем не менее, промышленное внедрение метода пиролиза ТБО ограничивается многочисленными проблемами, связанными с высокими энергетическими затратами и технологическими сложностями реализации процесса. Так высокая влажность и значительная степень загрязнения, разнородность смеси отходов и низкое качество получаемых конечных продуктов снижает потенциал утилизации [4].

Существующие технологии пиролиза отходов растительной биомассы имеют проблемы, связанные с высоким содержанием смол, низким качеством жидких продуктов (высокое содержание воды, высокое содержание кислорода, высокая кислотность, проблемы впрыска топлива в ДВС, высокая коррозионная активность) [3].

Технологии пиролиза отходов полимеров имеют в некоторых случаях вообще трудноразрешимые технологические проблемы, связанные с низкой теплопроводностью исходных полимеров и их расплавов, а в случае некоторых гетероцепных реактопластов

(полиамиды, полиимиды, полиэфиры и проч.) может произойти образование массивных полимерных аггрегатов, которые сложно поддаются термическому разрушению.
Повышение эффективности процесса переработки может быть достигнуто в рамках совместного пиролиза отходов полимеров и растительной биомассы за счет совместного влияния отходов различной природы на процесс термической деструкции. Синергетический эффект основан на взаимодействии компонентов системы, которые дают результирующий эффект, превышающий сумму эффектов или вкладов отдельных элементов сырьевой смеси [5-7].
По мнению многих исследователей [3-7], разработка технологии процесса совместного пиролиза является важным научным вопросом, поэтому так много внимания посвящается изучению влияния основных характеристик процесса (состав смеси, температура, скорость нагрева, и проч.) на выход и свойства получаемых конечных продуктов. Получаемые в ходе процесса совместного пиролиза отходов полимеров и растительной биомассы газообразные и жидкие топлива имеют более высокие эксплуатационные характеристики по сравнению с аналогичными продуктами пиролиза «индивидуальных» компонентов смеси.
Общая стратегия сопиролиза биомассы и полимерных отходов направлена на увеличение эффективности процесса и на вовлечение в генерацию энергоресурсов возобновляемого сырья растительного и антропогенного происхождения.
Исследование термодеструкции индивидуальных компонентов и модельных смесей методами термического анализа, по мнению авторов, является неотъемлемой частью исследований, направленных на разработку технологии переработки ТБО, основанной на методе совместного пиролиза.

Экспериментальная часть

Термогравиметрический анализ индивидуальных образцов биомассы, полимеров и их модельных смесей был выполнен в температурном диапазоне 50–600 °C в алюминиевых тиглях с помощью термомикровесов TG 209 F1 Iris NETZSCH. Термоанализ проводился в среде аргона со скоростью нагрева образцов 30 K/мин. Для лабораторного исследования были выбраны опилки древесины сосны с фракцией $d < 0.45$ мм, влажностью 5.72 % и зольностью 0.60 %. Полимерные компоненты были представлены полиэтилентерефталатом (ПЭТФ) и сшитым полиэтиленом (PEX-A). Образцы используемых полимеров обладали практически нулевой зольностью. Для выполнения термоанализа и при приготовлении модельных смесей образцы полимеров измельчались и далее отбиралась фракция с $d < 0.45$ мм. По содержанию опилок древесины сосны состав модельных смесей с полимерными образцами PEX-A и ПЭТФ варьировался в диапазоне от 3:1 до 1:3.

Результаты и обсуждения

В отличие от образца PEX-A, который разрушается практически без образования твердого остатка, образец ПЭТФ в результате пиролиза в среде аргона образует углеродсодержащий остаток в количестве 16.56 % масс. Для сшитого полиэтилена и полиэтилентерефталата интервалы интенсивной потери массы в условиях анализа составляют 468.6–503.4 C и 437.5–470.3 C соответственно. Температуры плавления сшитого полиэтилена и полиэтилентерефталата в условиях эксперимента составляли 132 и 244.2 C соответственно, что во многом определяется их химическим составом и строением, которое существенно отличается для образцов этих полимеров. Процесс термической деструкции для исследуемых полимеров также существенно отличается (см. рисунок 1). Сшитый полиэтилен марки PEX-A имеет линейные молекулы полиэтилена, соединенные поперечными связями, которые обуславливают высокую термическую устойчивость данного полимера по сравнению и полиэтиленом линейного или разветвленного строения. Образец ПЭТФ начинает разрушаться при более низкой

температуре, вероятно, благодаря отличиям в химическом строении и наличию в его составе сложноэфирных связей.

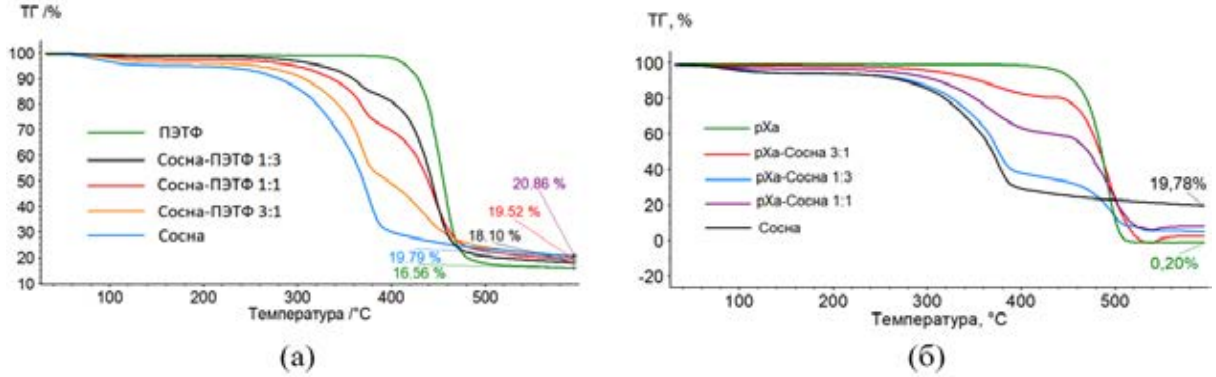


Рис. 1. ТГ кривые модельных смесей в температурном диапазоне 50–600 °С: опилки древесины сосны – ПЭТФ (а); опилки древесины сосны – РЕХ-А (б).

Интенсивная стадия термической деструкции опилок древесины сосны, характеризующаяся существенной потерей массы образца, находится в температурном диапазоне 332.4–389.5 °С и связана с термической деструкцией основных компонентов растительной биомассы гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Масса твердого углеродсодержащего остатка, образующегося в результате термодеструкции опилок древесины сосны, составляет 19.19 % от массы исходного сырья.

Для модельных смесей, содержащих опилки древесины сосны и РЕХ-А, наблюдалось некоторое замедление процесса термодеструкции, что, вероятно, связано с низкой степенью сродства компонентов, составляющих смесь. В случае модельных смесей на основе опилок древесины сосны и ПЭТФ наблюдалось снижение температуры деструкции смесей по сравнению с температурами разложения исходных компонентов (см. рисунок 2). Следует отметить, что наименее термоустойчивой смесью, содержащей опилки древесины сосны, является модельная смесь с массовым соотношением исходных компонентов 3:1. С увеличением доли опилок древесины сосны в составе модельной смеси происходит в первую очередь снижение температуры деструкции полимера РЕХ-А и в меньшей степени температуры деструкции целлюлозной составляющей растительной биомассы (см. рисунок 2б).

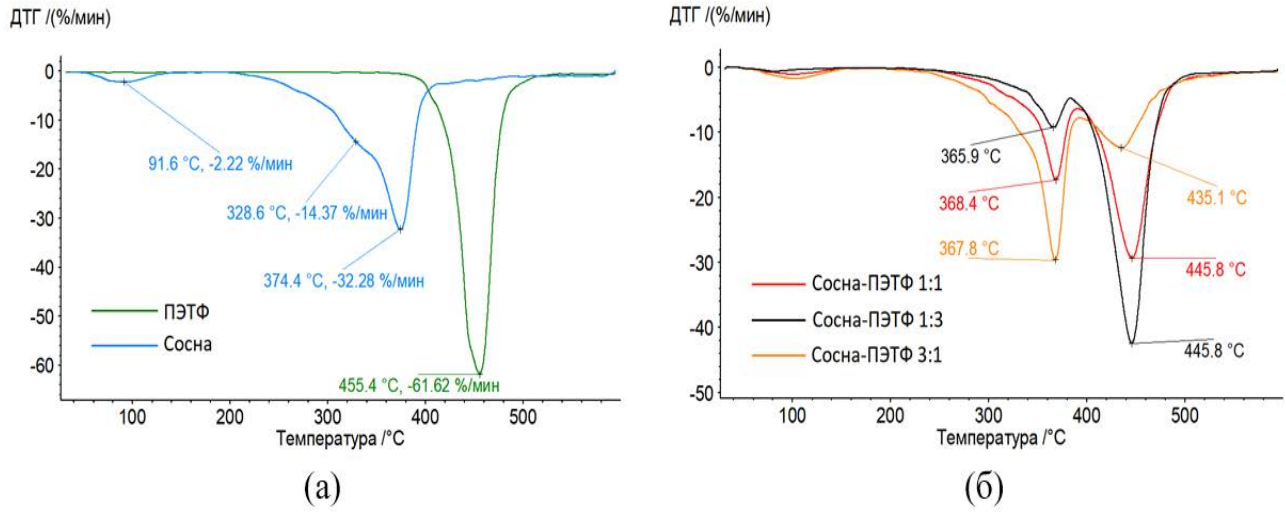


Рис. 2. ДТГ кривые исходных компонентов (а) и модельных смесей опилки древесины сосны ПЭТФ (б) в температурном диапазоне 50-600 °С.

Выводы

Для модельных смесей, содержащих сосновые опилки – ПЭТФ – наблюдалось существенное снижение температуры деструкции основных компонентов, составляющих модельную смесь, что может быть связано с достаточно высокой степенью сродства исходных компонентов и их взаимным влиянием на процессы термической деструкции. Наибольший эффект совместного пиролиза был обнаружен для модельной смеси с массовым соотношением исходных компонентов: сосновые опилки ПЭТФ (3:1).

Исследования проведены при финансовой поддержке РНФ (25-29-01494).

Список литературы

1. Мелькумов В.Н., Сотникова О.А. Экологическая безопасность и технико-экономическая эффективность предприятий по сжиганию твердых бытовых отходов городов // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2011. № 4 (24). С. 167–181.
2. Доронкина И.Г. Эволюция технологических подходов при решении проблемы твёрдых бытовых отходов» // Сервис в России и за рубежом. 2015. № 4 (60). С. 102-111.
3. Suriapparao D., Ojha D., Ray T., & Vinu R. Kinetic analysis of copyrolysis of cellulose and polypropylene // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. Vol. 117. P. 1441–1451.
4. Zhang X., Lei H., Chen S., Wu J. Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: A critical review // Green Chem. 2016. Vol. 18. P. 4145–4169.
5. Razzaq M., Zeeshan M., Qaisar S., Iftikhar H., Muneer B. Investigating use of metal-modified HZSM-5 catalyst to upgrade liquid yield in co-pyrolysis of wheat straw and polystyrene // Fuel. 2019. Vol. 257. Art. 116119.
6. Hassan H., Lim J.K., Hameed B.H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil // Bioresour. Technol. 2016. Vol. 221. P. 645–655.
7. Rahman M.H., Bhoi P.R., Saha A., Patil V., Adhikari S. Thermo-catalytic co-pyrolysis of biomass and high-density polyethylene for improving the yield and quality of pyrolysis liquid // Energy. 2021. Vol. 225. Art. 120231.

Co-pyrolysis of polymer waste and wood biomass

Lugovoy Yu.V., Chalov K.V., Monzharenko M.A.,* Kosivtsov Yu.Yu., Sulman M.G.

**Young scientist*

Tver State Technical University, Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver, Russia

E-mail: pn-just@yandex.ru

This study examines the process of co-pyrolysis and aims to develop a technology for the thermal-catalytic processing of complex organic waste of anthropogenic origin. Model mixtures included biomass waste (pine sawdust) and polymer samples (PEX-A, PET) in various mass ratios. Thermogravimetric analysis data showed that pyrolysis of model mixtures containing pine sawdust and PET resulted in a significant decrease in the degradation temperature of the main components, which may be due to the mutual influence of the original components during thermal degradation.

Keywords: pyrolysis, model mixtures, biomass, polymers, pine sawdust, PEX-A, PET

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-205-209
УДК 544.47

Каталитические свойства феррита кобальта в реакции конденсации ацетона в сверхкритических условиях

Лукьянов П.С.,[1*,2] Богдан Т.В.,[1,2] Мащенко Н.В.,[2] Купреенко С.Ю.,[1] Богдан В.И.[1,2]

**Студент*
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: sir.kotok@yandex.ru

Исследована каталитическая конверсия ацетона на феррите кобальта, синтезированном методом совместного осаждения солей. Каталитические испытания проводили в проточном трубчатом реакторе при температуре 350 °C и давлениях 30 и 110 атм. Установлено, что проведение реакции в сверхкритической среде эффективно подавляет процесс коксообразования на поверхности феррита кобальта. В докритических условиях (30 атм) наблюдается быстрое падение активности из-за зауглероживания. В сверхкритических условиях (110 атм) катализатор сохраняет стабильную активность (~35% конверсии) в течение 4 часов, основными продуктами являются оксид мезитила и мезитилен. При этом наблюдается in situ кристаллизация катализатора.

Ключевые слова: феррит кобальта, гетерогенный катализ, альдольная конденсация, ацетон, сверхкритические условия

Реакция альдольной конденсации ацетона представляет собой важный промышленный процесс для получения ряда ценных растворителей, таких как диацетоновый спирт, окись мезитила, изофорон и метилизобутилкетон, которые нашли широкое применение в лакокрасочной промышленности (рис. 1). Селективности традиционно добиваются через использование различных катализаторов или изменение условий протекания реакции.

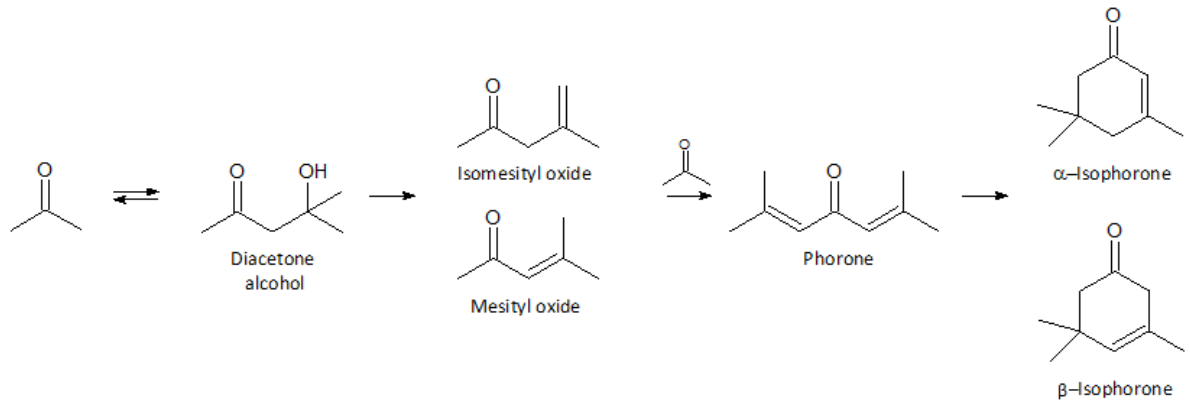


Рис. 1. Схема реакции конденсации ацетона

Особый интерес представляет использование для данной реакции гетерогенных катализаторов, чаще всего используют катализаторы на основе оксидов различных металлов [1–8]. Одной из основных проблем использования гетерогенных катализаторов в процессе является их быстрая дезактивация, что связывают с зауглероживанием поверхности и блокированием активных центров [1]. Среди решений данной проблемы можно особо отметить возможность проведения реакции в сверхкритических условиях. Критические параметры ацетона относительно низкие ($T_{кр}$ = 235.5 °C, $P_{кр}$ = 4.7 МПа), что позволяет технически просто перейти к сверхкритическим параметрам в процессе реакции. Ранее нами были исследованы катализаторы станнаты кальция и стронция в процессах каталитической конверсии ацетона, изопропанола и этанола в сверхкритических условиях, и продемонстрирована их повышенная стабильность по сравнению с реакцией в газовой фазе [9–11].

Целью настоящей работы было исследование каталитических свойств оксидного катализатора феррита кобальта в ходе каталитической реакции конверсии ацетона в сверхкритических условиях.

Экспериментальная часть

Синтез феррита кобальта проводили методом совместного осаждения из растворов нитратов железа (III) и хлорида кобальта (II). В 120 мл дистиллированной воды растворили гексагидрат хлорида кобальта (II) массой 3.74 г (0.0157 моль) и нонагидрат нитрата железа (III) массой 12.70 г (0.0314 моль). Смесь перемешивали в течение 30 минут при температуре 80 ºС. Методом капельного прибавления добавили 100 г щелочного раствора, содержащего 5.0 г (0.126 моль) гидроксида натрия. После полного добавления щелочи раствор перемешивали в течение 30 минут, после чего оставили на 14 часов. Осадок 5 раз промывали дистиллированной водой на бумажном фильтре «красная лента», после чего сушили в сушильном шкафу при 75°С до постоянной массы. Были получены 3.5 г крупнозернистого осадка.

Реакция конденсации ацетона (“х.ч.”, очищенный перегонкой) была проведена в трубчатом реакторе проточного типа из нержавеющей стали при температуре 350 °С в газовых (давление 30 атм) и в сверхкритических условиях (110 атм).

Катализатор массой 0.50 г был помещен в центр реактора, оставшийся объем заполнялся кварцевым песком. Скорость подачи ацетона составляла 0.30 мл/мин. Нагрев реактора осуществляли в токе ацетона. Продукты реакции собирали в ловушке. Отбор проб проводился каждые 30 минут, пробы анализировали на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл-5000 (ЗАО СКБ "Хроматэк", Россия) с капиллярной колонкой Thermo TR-5MS. Рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен при комнатной температуре с помощью дифрактометра с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга-Брентано) с использованием Cu-Kα излучения (λ = 1.540598 Å) и графитового монохроматора. При этом параметры работы генератора рентгеновского излучения были: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток накала катода 250 мА, суммарная мощность рентгеновской трубки 12.5 кВт. Дифрактограммы записывались со скоростью 5 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Конверсия ацетона в эксперименте, проведенном в сверхкритических условиях (350 °С, 110 атм) оставалась практически неизменной в течение 4 часов, сохраняясь на уровне около 35% (рис. 2). При этом основными продуктами являлись окись мезитила и мезитилен с селективностями 37 % и 28 % соответственно (рис. 3).

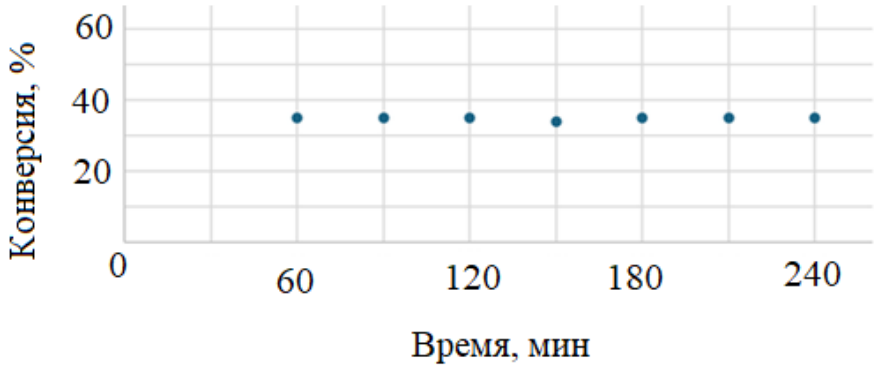


Рис. 2. Конверсия ацетона в реакции конденсации при 350 °С и 110 атм

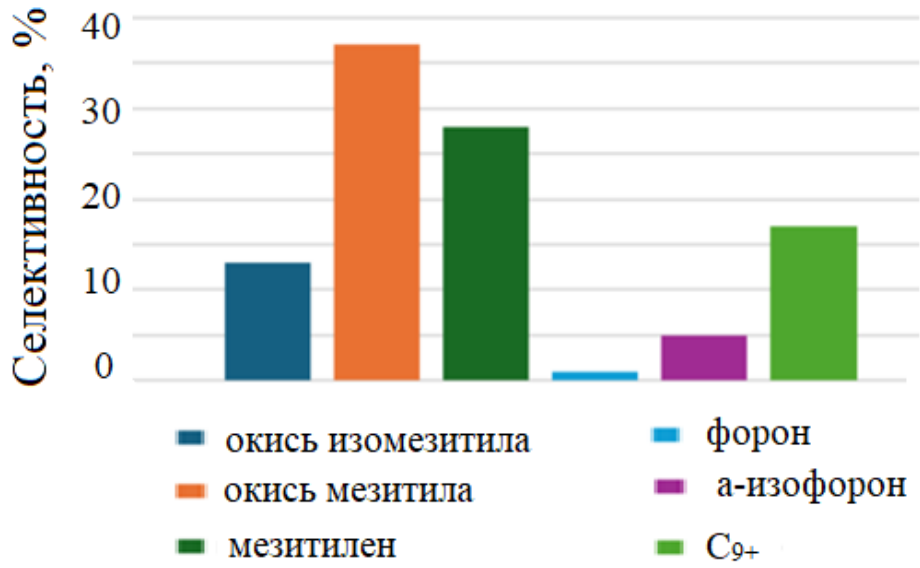


Рис. 3. Селективность по продуктам реакции конденсации ацетона при 350 °С и 110 атм

Проведение реакции в газовых условиях (350 °С, 30 атм) сопровождается резким падением конверсии ацетона в течение первого часа, что можно связать с процессом зауглероживания поверхности.

Термогравиметрический анализ подтвердил гипотезу о различной степени зауглероживания: потеря массы при 700 °С составила 6 % для образца после реакции при 350 °С и 110 атм, а 36 % – после реакции при 350 °С и 30 атм. Таким образом, катализатор более стабилен при проведении реакции в сверхкритических условиях.

Также был проведен РФА образцов до и после реакции при 350 °С и 110 атм. До реакции образец является рентгеноаморфным, а после реакции на дифрактограмме катализатора появляются рефлексы, которые соответствуют фазе феррита кобальта. Таким образом, можно сделать вывод, что в процессе реакции произошла кристаллизация катализатора.

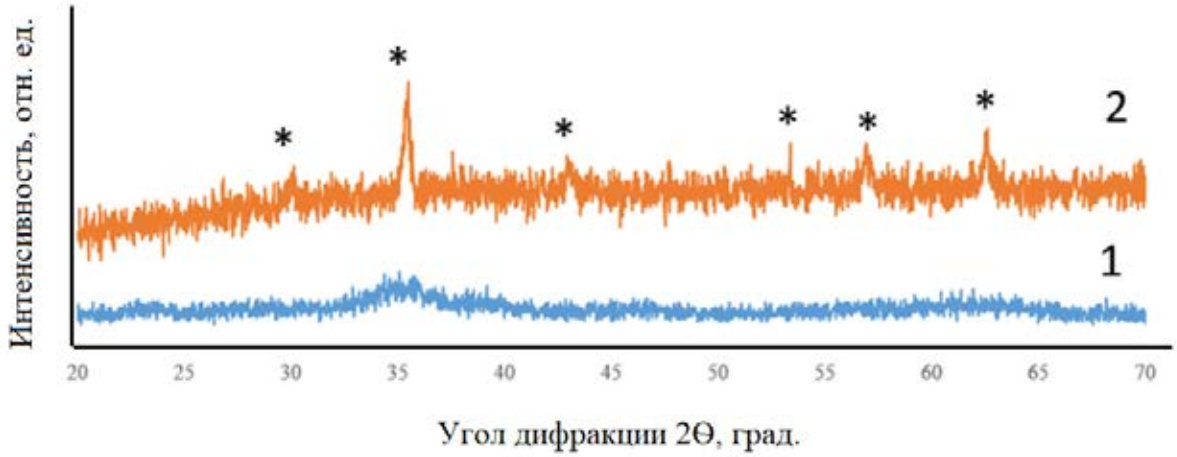


Рис. 4. Дифрактограмма катализатора: 1) до реакции; 2) после 4 часов реакции при 350 °C и 110 атм. Знаком «*» отмечены рефлексы ферритf кобальта [PDF 22-1086]

Выводы

Синтезированный катализатор на основе феррита кобальта в сверхкритических условиях реакции конденсации ацетона (350 °C, 110 атм) показывает значительно более высокую стабильность, чем в условиях газовой фазы (350 °C, 30 атм). Кроме того, в сверхкритических условиях произошла in situ кристаллизация изначально аморфного катализатора.

Список литературы

1. Díez V.K., Apesteguía C.R., Di Cosimo J.I. Deactivation of Mg_yAlO_x mixed oxides during aldol condensation reactions of ketones // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. Vol. 139. P. 303-310.
2. Rasmussen M.J., Najmi S., Innocenti G., Medford A.J., Sievers C., Medlin J.W. Supported molybdenum oxides for the aldol condensation reaction of acetaldehyde // J. Catal. 2022. Vol. 408. P. 216-226.
3. Faba L., Díaz E., Ordóñez S. Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides // Appl. Catal. B. 2012. Vol. 113. P. 201-211.
4. Sádaba I., Ojeda M., Mariscal R., Richards R., López Granados M. Preparation and Characterization of Mg-Zr Mixed Oxide Aerogels and Their Application as Aldol Condensation Catalysts // ChemPhysChem. 2012. Vol. 13. P. 3282-3292.
5. Quesada J., Faba L., Díaz E., Bennici S., Auroux A., Ordóñez S. Role of surface intermediates in the deactivation of Mgsingle bondZr mixed oxides in acetone self-condensation: A combined DRIFT and ex situ characterization approach // J. Catal. 2015. Vol. 329. P. 1-9.
6. Ma C., Liu G., Wang Z., Li Y., Zheng J., Zhang W., Jia M. Aldol condensation of acetone over Mg–Al mixed oxides catalyst prepared by a citric acid route // React. Kinet. Catal. Lett. 2009. Vol. 98. P. 149-156.
7. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Мащенко Н.В. и др. Станнаты кальция и магния в каталитической конверсии изопропилового спирта в сверхкритических условиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73(5). С. 1165-1175.
8. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. Conversion of ethanol over calcium stannate catalyst under supercritical conditions // Mendeleev Commun. 2024. Vol. 34(2). P. 218-220.

9. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В., и др. Формирование кристаллической фазы $CaSnO_3$ при каталитической альдольной конденсации ацетона в сверхкритических условиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 9. С. 1930–1939.
10. Вещицкий Г.А., Смирнов А.В., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. Самоконденсация ацетона на станнате стронция в сверхкритических условиях // Сверхкрические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16(2). С. 57–62.
11. Коклин А.Е., Хасянова Г.М., Глухов Л.М., Богдан В.И. Конденсация ацетона на катализаторе $CaO\text{-}SnO_2$ // Изв. АН. Сер. хим. 2017. Т. 66(3). С. 488-490.

Catalytic properties of cobalt ferrite in the acetone condensation reaction under supercritical conditions

Lukyanov P.S.,[1*,2] Bogdan T.V.,[1,2] Mashchenko N.V.,[2] Kupreenko S.Y.,[1] Bogdan V.I.[1,2]
**Student*
[1]Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia
[2]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
E-mail: sir.kotok@yandex.ru

The catalytic conversion of acetone over cobalt ferrite synthesized by co-precipitation was studied. Catalytic tests were carried out in a flow tubular reactor at 350 °C and pressures of 30 and 110 atm. It was found that conducting the reaction in a supercritical medium effectively suppresses the coking process on the cobalt ferrite surface. Under subcritical conditions (30 atm), a rapid decline in activity due to carbonization is observed. Under supercritical conditions (110 atm), the catalyst maintains stable activity (~35% conversion) for 4 hours, with the main products being mesityl oxide and mesitylene. In situ catalyst crystallization is observed under these conditions.
Keywords: cobalt ferrite, heterogeneous catalysis, aldol condensation, acetone, supercritical conditions

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-210-213
УДК 544.77:541.12.034.2

Экстракция эфиров жирных кислот в сверхкритических флюидных условиях

Мазанов С.В.,* Аетов А.У., Монахов И.И., Соловьева А.О., Исаев А.Д.

**Доцент кафедры Теоретические основы теплотехники*
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Институт химического и нефтяного машиностроения, Казань, Россия
E-mail: serg989@yandex.ru

Осуществлено экстракционное извлечение смеси этилолеата и этилпальмитата, взятых равными по массе, с диоксидом углерода при T=313,15 К, τ=24-32 мин, в диапазоне P=12,5 – 20 МПа, при расходе CO_2 1 мл/мин и 50 % заполнении экстрактора. По результатам хроматографии заметен существенный выход этилпальмитата как целевого продукта.

Ключевые слова: экстракция, этилолеат, этилпальмитат, диоксид углерода, сверхкритические условия

Существующая необходимость в удовлетворении требованиям мировых стандартов на биодизельное топливо («ASTM D-6751-02», ν=1.9–6.0 мм^2/с; «EN 14214», ν=3.5–5.0 мм^2/с) допускает в качестве возможного варианта и видоизменение составов как исходного масличного (или жирового) сырья, так и продукта самой химической реакции. Как следствие, обсуждается возможность использования сверхкритического флюидного (СКФ) экстракционного процесса для оптимизации тех самых составов. При этом предметами изучения являлись: 1) растворимость эфиров жирных кислот (как правило, в сверхкритическом диоксиде углерода) как ключевая характеристика СКФ экстракционного процесса [1, 2]; 2) фазовое поведение бинарных систем, состоящих из эфиров жирных кислот и CO_2 [3, 4]. СКФ экстракция основана на реализации процесса в околокритических условиях. Параметры T=313.15 К и $P_{кр}$≈14 МПа, или T=323.15 К и $P_{кр}$≈17 МПа для бинарной системы «CO_2-этилолеат» являются докритической областью фазового равновесия «жидкость-пар» [5], а параметры T=313.15 К и $P_{кр}$≈11 МПа или T=323.15 К, $P_{кр}$≈13.7 МПа для системы «CO_2-этилпальмитат» являются сверхкритической областью безграничной смешиваемости [6].

Целью работы было селективное СКФ экстракционное разделение смеси этиловых эфиров олеиновой и пальмитиновой жирных кислот.

Экспериментальная часть

Для разделения смеси этилолеата и этилпальмитата использованы:

- диоксид углерода высшего сорта с содержанием CO_2 не менее 99,0 % (ГОСТ 8050-85), ООО «Снабтехмет»;
- этилолеат марки «Ч», предоставленный Sisco Research Laboratories Pvt. Ltd (n_D^{20}=1,450, ρ^{20}=870 кг/м^3);
- этилпальмитат с содержанием основного вещества не менее 97,0%, ООО ТД «ХИММЕД».

Для реализации сверхкритического CO_2 экстракционного процесса использована экспериментальная установка, подробно описанная в работе [7].

Результаты и их обсуждение

Результаты осуществления СКФ экстракционного процесса с диоксидом углерода в качестве экстрагента, применительно к смеси «этилолеат + этилпальмитат» в массовом соотношении 1:1 при T=313.15 K, τ=24 мин, в диапазоне P=12.5 – 20 МПа, при расходе CO_2 1 мл/мин и 50 % заполнении экстрактора представлены на рисунках 1–3.

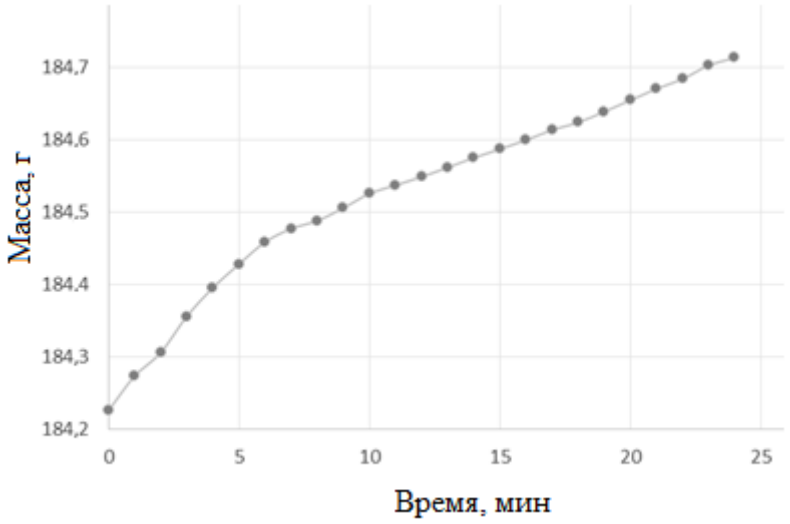


Рис. 1. Изменение массы экстракта в зависимости от длительности процесса при 50 % объеме заполнения ячейки (P=12.5 МПа, T=313.15 K, τ=24 мин)

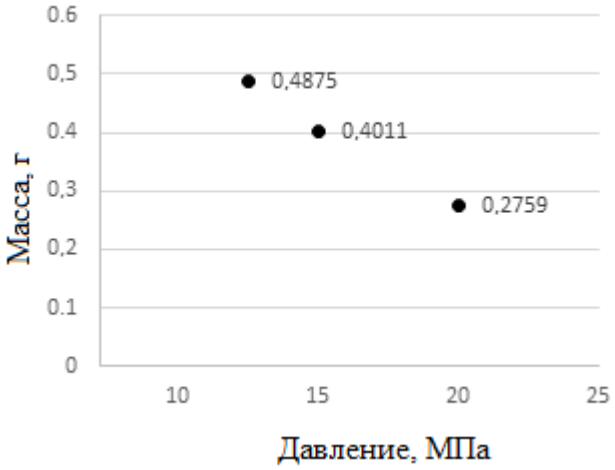


Рис. 2. Изменение массы экстракта в зависимости от давления при 50 % объеме заполнения ячейки (T=313.15 K при τ=24 мин)

По результатам литературных данных [8] установлен I-II тип фазового поведения бинарной системы «CO_2-этилпальмитат». В температурном диапазоне T=313 – 333 K вершины бинодалей определяют значения критического давления, изменяющиеся в интервале от ~11 до ~16.5 МПа. Максимальный выход экстракта составил m=0.4875 г, что в процентном отношении относительно исходной массы смеси составил Δm=1.41 %. Он был получен при P=12.5 МПа и T=313.15 K.

Визуальное представление экстракта (рис. 3) в его верхней части свидетельствует о выходе этилпальмитата, который, как известно, при атмосферных условиях находится в твердофазном состоянии.



Рис. 3. Визуальное представление экстракта

Для образца экстракта, полученного при T=313.15 К, τ=32 мин, P=12.5 МПа применительно к смеси «этилолеат + этилпальмитат» в массовом соотношении 1:1, а также рафината оставшегося в экстракторе проведены хроматографический анализ. Результаты анализа представлены в таблице.

Таблица. Результаты хромато-масс-спектрометрии образцов экстракта (1) и рафината (2)

№ п/п	Образец 1 (экстракт)		Образец 2 (рафинат)	
	Компонент	Нормализация, % отн	Компонент	Нормализация, % отн
1	Этилпальмитат	70,96	Этилпальмитат	43,45
2	Этилолеат	27,80	Этилолеат	56,40
3	Прочее	1,24	Прочее	0,15

По результатам хроматографии заметен существенный выход этилпальмитата как целевого продукта.

Полученные результаты можно сопоставить для случая извлечения не этилпальмитата, а этилолеата, подлежащего удалению в рамках фракционирования исходной смеси. Для этого обозначенный процесс можно будет реализовать в СКФ области состояния, которая по факту явится таковой для обеих систем с участием и этилолеата и этилпальмитата. За пределами бинодали уже для системы «CO_2-этилолеат» в области аномального изменения ее избыточного объема сформируются благоприятные условия для увеличенного переноса массы. В силу значимого различия значений критического давления этилолеата и этилпальмитата (~30 бар) система с этилпальмитатом в этом случае лишается макропереноса массы, ограничиваясь лишь переносом в режиме равновесной термодинамической растворимости, что обеспечит лучший выход этилолеата по сравнению с этилпальмитатом. Аналогичная ситуация имеет место при реализации процесса разделения смеси, составленной компонентами, которые с потенциальным экстрагентом формируют с одной стороны I-II, а с другой V типы фазового поведения.

Выводы

Проведено СКФ экстракция с разделением смеси «этилолеат + этилпальмитат» в массовом соотношении 1:1 при T=313.15 К, τ=32 мин, P=12.5 МПа. В результате получен существенный выход этилпальмитата как целевого продукта. В силу значимого различия значений критического давления этилолеата и этилпальмитата (~30 бар) система с

этилпальмитатом в этом случае лишается макропереноса массы, ограничиваясь лишь переносом в режиме равновесной термодинамической растворимости, что в сверхкритических условиях обеспечивает лучший выход этилолеата по сравнению с этилпальмитатом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-79-10304, https://rscf.ru/project/23-79-10304/).

Список литературы

1. Yu Z.–R., Singh B., Rizvi S.S.H. Solubilities of fatty acids, fatty acid esters, triglycerides, and fats and oils in supercritical carbon dioxide // J. Supercritical Fluids. 1994. Vol. 7(1). P. 51–59.
2. Vasconcellos V.R., Cabral F.A. A new method for estimating solubility of fatty ac-ids, esters, and triglycerides in supercritical carbon dioxide // J. Am. Oil Chem. Soc. 2001. Vol. 78(8). P. 827–829.
3. Zou M., Yu Z.R., Rizvi S.S.H. Fluid–liquid phase equilibria of fatty acids and fatty acid methyl esters in supercritical carbon dioxide // J. Supercritical Fluids. 1990. Vol. 3(1). P. 23–28.
4. Lockemann C.A. High–pressure phase equilibria and densities of the binary mixtures carbon dioxide–oleic acid, carbon dioxide–methyl myristate, and carbon dioxide–methyl palmitate and of the ternary mixture carbon dioxide–methyl myristate–methyl palmitate // Chem. Eng. Proc. 1994. Vol. 33. P. 171–187.
5. Aminian A., Zarenezhad B. Generalized neural network model for the VLE of super-critical carbon dioxide fluid extraction of fatty oils // Fuel. 2020. Vol. 282. Art.118823.
6. Gaschi P.S., Mafra M.R., Ndiaye P.M. Phase equilibrium measurements and thermodynamic modelling for the system (CO_2 + ethyl palmitate + ethanol) at high pressures // J. Chem. Thermodynamics. 2013. Vol. 57. P. 14–21.
7. Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Накипов Р.Р., Мазанов С.В., Сагдеев А.А. Высокоэффективный сверхкритический флюидный экстракционный процесс: растворимость и псевдорастворимость // Журнал технической физики. 2025. Т. 95(10). С. 1995-2011.
8. Nascimento F.P., Oliveira A.R.G., Paredes M.L.L. Biodiesel production from supercritical ethanolysis of soybean oil // Chemical engineering transactions. 2013. Vol. 32. P. 829–834.

Extraction of fatty acid esters under supercritical fluid media

Mazanov S.V., Aetov A.U., Monakhov I.I., Solovyova A.O., Isaev A.D.
Kazan National Research Technological University,
Institute of Chemical and Petroleum Engineering, Kazan, Russia
E-mail: serg989@yandex.ru

An extraction of a mixture of ethyl oleate and ethyl palmitate, taken in equal mass proportions, with carbon dioxide was carried out at T=313.15 K, τ=24-32 min, in the pressure range of P = 12.5 – 20 MPa, with a CO_2 flow rate of 1 ml/min and 50 % extractor fill. According to chromatography results, a significant yield of ethyl palmitate as the target product was observed.
Keywords: extraction, ethyl oleate, ethyl palmitate, carbon dioxide, supercritical conditions

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-214-218
УДК 544.77:541.12.034.2

Фазовое равновесие бинарной смеси «CO_2-ацетон» в СКФ области состояния за пределами бинодали

Мазанов С.В.,* Накипов Р.Р, Зарипов З.И., Гумеров Ф.М.

**Доцент кафедры Теоретические основы теплотехники*
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Институт химического и нефтяного машиностроения, Казань, Россия
E-mail: serg989@yandex.ru

Исследовано фазовое равновесие системы «CO_2–ацетон» с разной концентрацией компонентов в асимптотической близости к термодинамической критической точке ($T_{кр}$ = 313.7 К и $P_{кр}$ = 8.048 МПа) с использованием оптической установки высокого давления. Установлены области безграничного смешивания компонентов за пределами бинодали.

Ключевые слова: фазовое равновесие, бинарная система «CO_2-ацетон», оптическая ячейка

В сверхкритической флюидной (СКФ) области бинарной системы I-II типа фазового поведения, часто называемой областью безграничной смешиваемости, отсутствует граница раздела фаз. При переходе системы из области двухфазного равновесия «жидкость-пар» в однофазную сверхкритическую флюидную область состояния проявляется и действует “термодинамический” способ перемешивания компонентов смеси [1], обеспечивающий максимально возможную площадь контакта фаз. Более высокую эффективность экстракционного процесса в области безграничной смешиваемости для систем V типа фазового поведения можно достичь изменением физико-химической природы экстрагента. Подобный переход в рамках задач утилизации высоко нагруженного углеводородами молибденсодержащего водного стока [2] и древесных железнодорожных шпал [3] позволил увеличить эффективность процесса сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) в ~8 и ~4 раза, соответственно. Экстракционная способность вытесняющего агента по отношению к сверхвысоковязкой нефти Ашальчинского месторождения в рамках третичной нефтедобычи и тех же представлений возросла примерно в 10 раз [4]. Увеличение эффективности процесса СКФЭ при переходе от бинарных систем фазового поведения V типа к системам I-II типов можно объяснить:

- образованием сольватных комплексов (кластеров) в области регулярного поведения;
- флуктуациями плотности в асимптотической близости к критической точке (области сингулярного поведения);
- присутствием легколетучего компонента.

Для систем, состоящих из компонентов водных стоков, подлежащих СКФ экстракционному извлечению, и потенциальных экстрагентов, важно иметь диаграммы фазового равновесия. В работе [2, 4] убедительно показано, что СКФЭ извлечение жидкофазных компонентов тех самых стоков целесообразно лишь для систем «целевая компонента-экстрагент» I−II типов фазового поведения [5].

Фазовое поведение системы «CO_2–ацетон» изучалось несколькими научными группами:
- Лаццарони и др. [4] сообщили о фазовом поведении при 323.2 К;
- Джакоббе [5] измерил растворимость CO_2 в ацетоне при температурах 293.15 и 303.15 К;
- Катаяма и др. [6] получили данные о равновесии пар-жидкость при температурах 298.15 К и 313.15 К до 8 МПа;
- Чанг и соавторы [7, 8] определили фазовую диаграмму при температурах от 291.15 К до 313.15 К и при давлениях до 8 МПа.

В работах [9-11] наряду с иными системами обсуждается и фазовое поведение бинарной системы «CO_2-ацетон». Установлен I-II тип фазового поведения. Фазовое поведение системы «CO_2-этанол» также измерялось при температурах не более 337 К несколькими авторами [12−15]. Галисия-Луна и Ортега-Родригес [16] сообщили данные о фазовом равновесии той же системы при более высоких температурах до 373 К с использованием статического аналитического метода. К примеру, согласно [12], в температурном диапазоне 298-313 К вершины бинодалей для соответствующих температур определяют значения критического давления, изменяющиеся в интервале от ~6.0 до ~8.5 МПа. Вышеприведенные значения являются ориентировочными, поскольку в областях вблизи вершин бинодалей насыщенность экспериментальными точками существенно более низкая. Соответственно, для выявления условий, при которых будет наблюдаться безграничная смешиваемость компонентов, понадобится дополнительное исследование. Тем не менее, дальнейшее повышение эффективности СКФ экстракционного процесса может достигаться лишь посредством изменения физико-химической природы экстрагента при условии сохранения I-II типа фазового поведения.

Целью работы стало исследование фазового равновесия системы «CO_2–ацетон» в асимптотической близости к критической точке сверхкритического диоксида углерода.

Экспериментальная часть

Исследование фазового равновесия и состояния системы “CO_2–ацетон” в асимптотической близости к термодинамической критической точке проведено на экспериментальной установке с использованием оптической ячейки высокого давления. Описание оптической установки и методика проведения исследований изложены в [17].

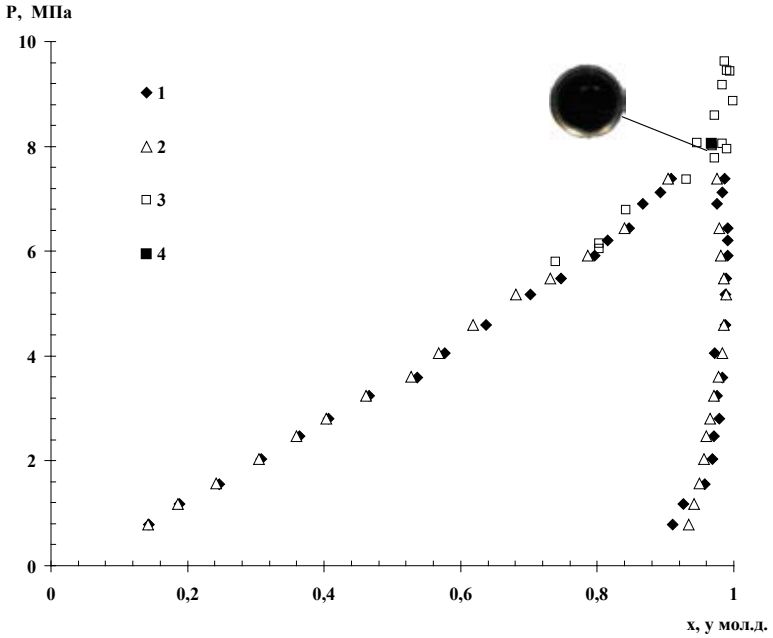
В работе использованы реагенты:
− диоксид углерода первого или высшего сорта с содержанием CO_2 не менее 99.5%;
− ацетон марки ЧДА с содержанием основного вещества не менее 99.85 %;
− вода, полученная в стеклянном бидистилляторе (тип БС).

Достоверность и точность полученных данных и адекватность работы установки подтверждены измерениями фазового равновесия для бинарной смеси «CO_2-толуол» и бинарной системы «CO_2-ацетофенон» (см. [9]). Для системы «CO_2-толуол» в диапазоне температур от 303 до 340 К и давления от 8 МПа до 10.5 МПа погрешность измерения находится в пределах ±5%, а для бинарной системы «CO_2-ацетофенон» – в пределах ±3% при давлениях до 8 МПа.

Результаты и их обсуждение

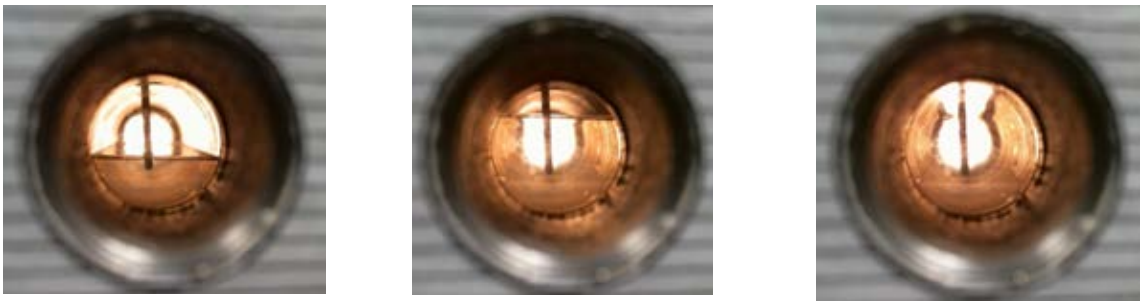
Фазовое поведение

Результаты экспериментального исследования фазового поведения системы «CO_2–ацетон» представлены на рис. 1−3. Наблюдается I−II тип фазового поведения, предполагающий наличие области безграничной смешиваемости за пределами бинодали при давлениях, превышающих критическое значение. Установление критического значения давления, отнесенного к вершине бинодали, подкреплено фиксацией факта отсутствия границы раздела фаз (рис. 1).



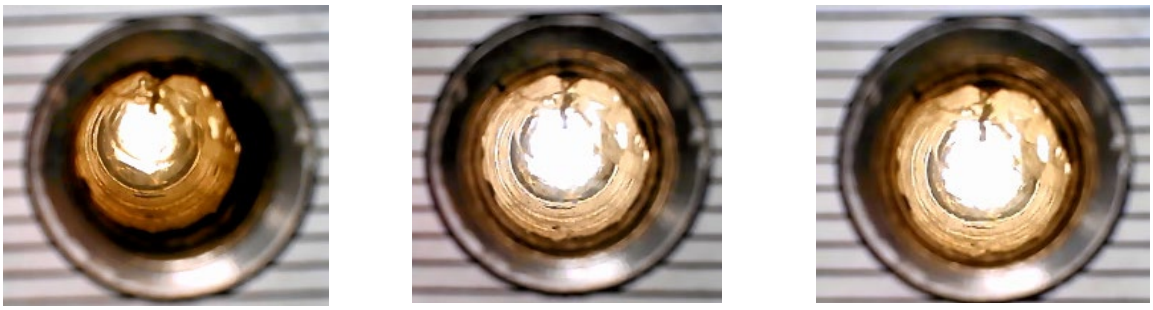
,

Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия бинарной системы «CO_2–ацетон» (T = 313.15K), дополненная результатами замеров, уточняющих положение критической точки и факт отсутствия границы раздела фаз на изолинии с критической концентрацией компонентов смеси (табл. 3): 1 — [9]; 2 —[10]; 3 — настоящая работа; 4 — критическое давление P_c = 8.048 МПа



а *б* *в*

Рис. 2. Фазовое равновесие системы «CO_2–ацетон» при температуре 313.7K и давлении: а) 6.44 МПа; б) 7.25 МПа; в) 7.61 МПа



а *б* *в*

Рис. 3. Сверхкритическая область безграничного смешивания компонентов смеси «CO_2–ацетон» за пределами бинодали при температуре 313.7 К и давлении: а) 8.98 МПа; б) 9.33 МПа; в) 10.34 МПа

Для бинарной системы I−II типов фазового поведения вблизи критической точки на жидкостной ветви бинодали в достаточно узком диапазоне давлений (до 10 − 15 атм) наблюдается «набухание» легколетучей компоненты при ее высокой концентрации. Это проявляется в высокой величине избыточного объема вблизи критической точки. В случае систем V типа фазового поведения, характеризуемых низкой концентрацией легколетучей компоненты на жидкостной ветви диаграммы фазового равновесия, а также невысокими значениями избыточного объема смеси в условиях осуществления СКФ экстракционного процесса, эффект набухания минимален.

Как видно на рис. 2, в системе «CO_2–ацетон», при объеме ацетона 30–50 % в оптической ячейке высокого давления, в процессе насыщения диоксидом углерода, граница раздела фаз движется к потолочной части обечайки цилиндрической ячейки, выходя в дальнейшем и за ее пределы. Таким образом, в результате растворения в ацетоне диоксида углерода происходит чрезмерное увеличение объема ацетона. В итоге, эжффективный перенос целевой компоненты в сепаратор происходит как благодаря растворимости CO_2 в ацетоне («классическая» растворимость), так и в результате набухания целевой компоненты исходного сырья, что способствует увеличению количества переносимого ацетона в рамках некоего подобия «парлифту».

Из рис. 3 определены области безграничного смешивания компонентов за пределами бинодали с присутствием критической опалесценции ($T_{кр}$ = 313.7 К и $P_{кр}$ = 8.048 МПа) в интервале концентрации x_{CO_2}диоксида углерода в ацетоне от 0.983 до 0.995 при давлениях от $P_{кр}$ = 8.048 МПа до P=10.3МПа. В данном случае эффект набухания минимален, а превышение рабочего объема экстрактора не наблюдается вообще.

Выводы

Исследованы фазовое равновесие и состояние системы “CO_2–ацетон” в асимптотической близости к термодинамической критической точке ($T_{кр}$ = 313.7 К и $P_{кр}$ = 8.048 МПа). Определены области неограниченного смешивания компонентов за пределами бинодали в интервале концентрации диоксида углерода от 0.983 до 0.995 при давлениях от 8.048 (критическое) до 10.3 МПа. В данном диапазоне и при исходных объемах ацетона от 30 до 50% наблюдалось его насыщение диоксидом углерода. Эффективность экстракционного процесса объясняется как «классической» растворимостью, так и эффектом «парлифта», связанного с набуханием целевой компоненты исходного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00117-П).

Список литературы

1. Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Накипов Р.Р., Мазанов С.В., Сагдеев А.А. Высокоэффективный сверхкритический флюидный экстракционный процесс: растворимость и псевдорастворимость // Журнал технической физики. 2025. Т. 95(10). С. 1995-2011.
2. Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Зарипов З.И. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса. // ТОХТ. 2021. Т. 55(3). С. 273-285.
3. Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М., Хабриев И.Ш., Габитов Р.Ф., Фарахов М.И., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И. Утилизация древесных железнодорожных шпал с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24 (9). С. 4-10.
4. Гумеров Ф.М., Зарипов З.И, Хайрутдинов В.Ф., Сагдеев Д.И. Универсальность сверхкритического диоксида углерода в процессе третичной нефтедобычи // 2023. ТОХТ. Т. 57(1). С. 48-59.
5. Williams D.F. Extraction with supercritical gases // Chem. Eng. Science. 1981. Vol. 36(11). P. 1769-1788.

6. Lazzaroni M. J., Bush D., Brown J. S., Eckert C. A. High-pressure vapor-liquid equilbria of some carbon dioxide + organic binary systems // J. Chem. Eng. Data. 2005. Vol. 50. P. 60-65.
7. Giacobbe F. W. Thermodynamic solubility behavior of carbon dioxide in acetone // Fluid Phase Equilib. 1992. Vol. 72. P. 277-297.
8. Katayama T., Ohgaki K., Maekawa G., Goto M., Nagano T. Isothermal vapor-liquid equilibria of acetone-carbon dioxide and methanol-carbon dioxide systems at high pressures // J. Chem. Eng.Jpn. 1975. V. 8. P. 89-92.
9. Chang C. J., Day C.-Y., Ko C.-M., Chiu K.-L. Densities and P-xy diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures // Fluid Phase Equilib. 1997. Vol. 131. P. 243-258.
10. Day C.-Y., Chang C. J., Chen C.-Y. Phase equilibrium of ethanol + CO_2 and acetone + CO_2 at Elevated Pressures // J. Chem. Eng. Data. 1996. Vol. 41. P. 839-843.
11. Suzuki K., Sue H. Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems at high pressures: carbon dioxide-methanol, carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-1-propanol, methane-ethanol, methane- 1- propanol, ethane-ethanol, and ethane-1-propanol systems // J. Chem. Eng. Data. 1990. Vol. 35. P. 63-66.
12. Kodama D., Kato M. High-pressure phase equilibrium for carbon dioxide + ethanol at 291.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2005. Vol. 50. P. 16-17.
13. Yoon J.-H., Lee H.-S., Lee H. High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + methanol, carbon dioxide + ethanol, and carbon dioxide + methanol + ethanol // J. Chem. Eng. Data. 1993. Vol. 38. P. 53-55.
14.Jennings D.W., Lee R., Teja A. S. Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide + ethanol and carbon dioxide + l-butanol systems // J. Chem. Eng. Data. 1991. Vol. 36. P. 303-307.
15.Galicia-Luna L.A., Ortega- Rodriguez A. New apparatus for the fast determination of high-pressure vapor-liquid equilibria of mixtures and of accurate critical pressures // J. Chem. Eng. Data. 2000. Vol. 45. P. 265- 271.
16.Фан К.М., Мазанов С.В., Накипов Р.Р., Зарипов З.И., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М. Аазовое поведение бинарных систем, включающих основные компоненты молибденсодержащего водного стока ПАО "Нижнекамскнефтехим" (Нижнекамск) и потенциальный экстрагент, используемый в сверхкритическом флюидном состоянии // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2022. № 1. С. 31-37.

Phase equilibrium of the binary mixture "CO_2-acetone" in the SCF region of state beyond the binodal

Mazanov S.V.,* Nakipov R.R, Zaripov Z.I., Gumerov F.M.
Kazan National Research Technological University,
Institute of Chemical and Petroleum Engineering, Kazan, Russia
E-mail: serg989@yandex.ru

The phase equilibrium of the binary system «CO_2-acetone» with the different content of the components was studied in the asymptotic vicinity of the thermodynamic critical point (T_{cr} = 313.7 K and P_{cr} = 8.048 MPa) using a high-pressure optical setup. The regions of unlimited mixing of the components beyond the binodal were established.
Keywords: phase equilibrium, binary system «CO_2-acetone», optical cell

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-219-222
УДК 66.081.6

Влияние различных осадителей на морфологию пористых половолоконных мембран из полифениленсульфона

Макжанова Д.Т.,* Сторчун А.Р., Матвеев Д.Н.

**Студент*
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия
E-mail: dinariya.mak@mail.ru

Свойства полимерных мембран напрямую связаны с их морфологией, поэтому для понимания процессов, происходящих при формировании мембран, необходимо рассмотреть факторы, которые определяют структуру и, следовательно, свойства получаемых мембран. В данной работе было исследовано влияние скорости осаждения полимерных растворов на основе полифениленсульфона (ПФСФ) на морфологию мембран. В качестве осадителей были выбраны вода, этанол, изопропанол и бутанол. Была изготовлена половолоконная мембрана из ПФСФ, и с использованием метода сканирующей электронной микроскопии исследована ее морфология.

Ключевые слова: половолоконные мембраны, полифениленсульфон, формование мембран, пористая структура

Основными требованиями к пористым мембранам являются их высокая производительность, узкое распределение пор по размеру и механической прочность, а также важна устойчивость материала к разделяемым средам. Благодаря своим высоким термическим свойствам и механической прочности широкое распространение в качестве мембранного материала получили полисульфон (ПСФ) и полиэфирсульфон (ПЭСФ) [1-2]. Данные полимеры характеризуются высокой температурой стеклования, высокой механической прочностью, стойкостью к окислению и термическим воздействиям [3]. Хотя ПСФ и ПЭСФ активно используются в качестве мембранных материалов, полифениленсульфон (ПФСФ) обладает превосходными свойствами в ряду полиарилсульфонов, что делает его перспективным полимером для создания новых мембран. ПФСФ характеризуется более высокой стойкостью к гидролизу, пластификации, химстойкостью и устойчивостью к органическим растворителям по сравнению с другими сульфоновыми полимерами. ПФСФ демонстрирует повышенную стабильность в ароматических углеводородах, простых эфирах, кетонах, ароматических аминах, кислотах, щелочах и неионных поверхностно-активных веществах, чем ПСФ и ПЭСФ [4]. По сравнению с ПСФ материал ПФСФ также характеризуется высокой устойчивостью к пластификации в средах, содержащих CO_2 [5].
В открытой литературе имеется ограниченное число публикаций по созданию пористых половолоконных мембран на основе ПФСФ фазоинверсионным методом. В рамках данной работы будет исследовано влияние скорости осаждения на морфологию получаемых мембран. Кроме того, будет изготовлена половолоконная мембрана из ПФСФ, после чего будет проведено сравнение полученной морфологии.

Экспериментальная часть

Было проведено исследование кинетики осаждения формовочного раствора ПФСФ в N-метил-2-пирролидоне (НМП) с концентрацией полимера 25 масс.%. В качестве осадителей были выбраны вода, этанол, изопропанол и бутанол. Кинетика осаждения была исследована по оригинальной методике измерения скорости осаждения в «ограниченном» слое раствора полимера [6]. Данная методика позволяет моделировать формирование полимерной мембраны заданной толщины и визуализировать структурообразование в ассиметричной мембране. Процесс фазового разделения раствора ПФСФ наблюдали нормально к покровному стеклу с помощью оптического микроскопа Micromed R-1 и регистрировали на цифровой камере (HiROCAM MA88, Premiere, Tonawanda, NY, USA). Осадитель добавляли по каплям с помощью пипетки Пастера со стороны атмосферы так, чтобы он стекал в зазор между стеклами и контактировал с раствором полимера. При этом процесс фазового разделения полимерного раствора наблюдали с помощью микроскопа и записывали на камеру. Кинетику осаждения полимера оценивали по скорости осаждения слоя полимерного раствора заданной толщины.

Образцы половолоконных мембран из ПФСФ получали методом сухо-мокрой инверсии фаз в варианте «свободного прядения», при котором сформованное полое волокно под действием силы тяжести поступает в приемную ванну с водой и с подачей внутреннего осадителя внутрь жидкого капилляра полимерного раствора.

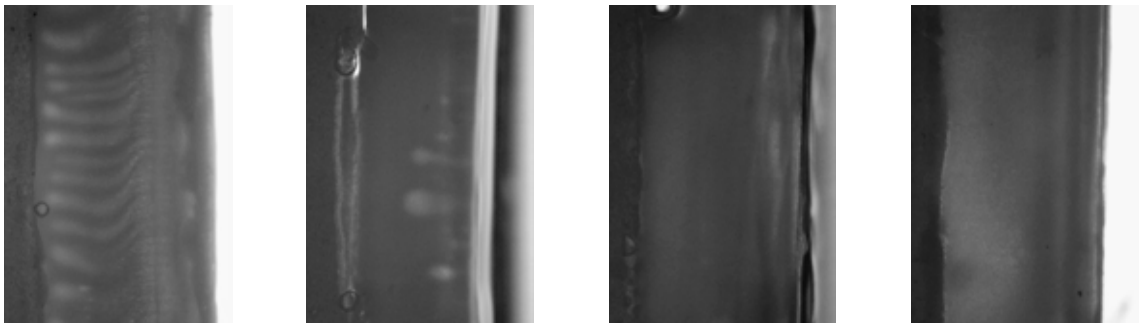
Морфологию полученных мембран из ПФСФ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением микроскопа Hitachi Tabletop TM 3030 Plus с высокочувствительным низковакуумным детектором вторичных электронов (Hitachi High Technologies Corporation, Япония). Сколы образцов были получены в среде жидкого азота, затем на них наносили слой золота при помощи напылителя DSR-1 (NSC, Иран). Толщина слоя золотой плёнки варьировалась в пределах 50 100 ангстрем.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 продемонстрированы снимки, получаемые при исследовании кинетики осаждения по указанной выше методике. Данные фотографии позволяют визуализировать структуру мембран, получаемых при использовании различных осадителей. Так, в случае использования воды в качестве осадителя, образуется ассиметричная мембрана с крупными пустотами в поддерживающем слое. В случае использования более слабого осадителя, например, этанола наблюдается тенденция в сторону уменьшения размеров и количества макропустот в поддерживающем слое ассиметричной мембраны. Также нетрудно заметить, что данные пустоты не наблюдаются в случае использования слабых осадителей изопропанола и бутанола (образуется губчатая структура).

Таблица 1. Скорость осаждения 25 масс.% раствора ПФСФ в НМП в зависимости от выбранного осадителя

Осадитель	Скорость осаждения, мкм/с
Вода	4.4
Этанол	2.7
Изопропанол	1.6
Бутанол	0.9

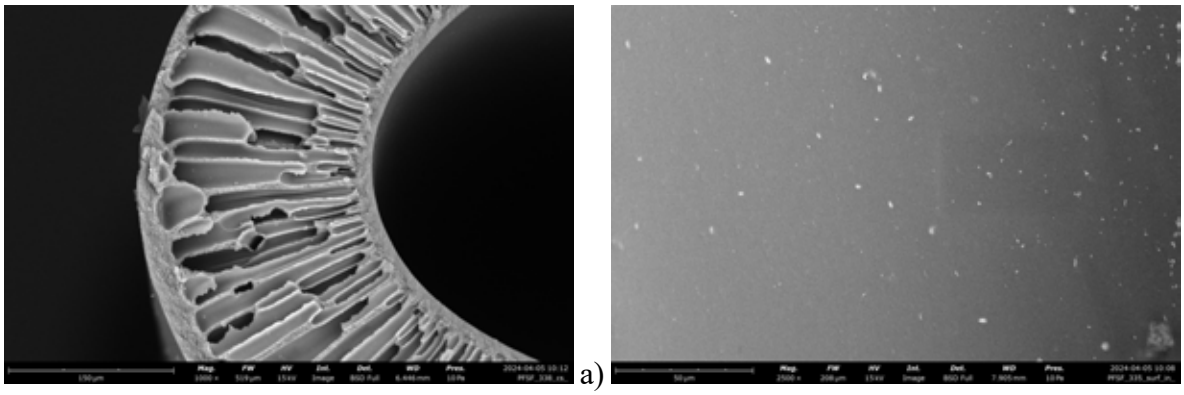


вода **этанол** **изопропанол** **бутанол**

Рис.1. Изображения, полученные при осаждении 25 масс.% раствора ПФСФ в НМП различными осадителями; толщина слоя полимерного раствора составляла около 300 мкм; контакт полимерного раствора с осадителем справа

В таблице 1 представлены данные по зависимости скорости осаждения от выбранного осадителя. Скорость движения фронта осаждения для воды составляет 4,4 мкм/с, что практически в 2 раза быстрее, чем для этанола, в 3 раза быстрее, чем для изопропанола и в 5 раз – чем для бутанола. По данным из таблицы 1 можно сделать вывод, что чем меньше скорость движения фронта осаждения, тем меньше образуется пальцевидных макропустот, структура поддерживающего слоя ассиметричной мембраны становится более губчатой. Также по данным скорости осаждения можно определить время осаждения мембраны определенной/заданной толщины. Данный параметр имеет большое значение в процессе получения половолоконных мембран, где необходимо знать время, которое понадобится для осаждения стенки полого волокна, прежде чем получаемое полое волокно начнет собираться (наматываться) на приемный барабан

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения скола поперечного сечения и внешней поверхности половолоконной мембраны из ПФСФ, полученной с использованием воды в качестве внутреннего осадителя. Можно отметить, что морфология полученной мембраны соответствует морфологии, изображённой на рис. 1, при использовании воды в качестве осадителя.



а) б)

Рис.2. СЭМ-изображение а) скола поперечного сечения и б) внешней поверхности половолоконной мембраны, полученной с использованием воды в качестве внутреннего осадителя

Выводы

В работе было исследовано влияние скорости осаждения полимерных растворов на основе ПФСФ на морфологию получаемых мембран. В качестве осадителей были исследованы вода, этанол, изопропанол и бутанол. Было установлено, что чем меньше скорость движения фронта осаждения, тем меньше образуется пальцевидных макропустот, структура поддерживающего слоя ассиметричной мембраны становится более губчатой. Была изготовлена половолоконная мембрана из ПФСФ, и с использованием метода сканирующей электронной микроскопии исследована ее морфология. Показано, что морфология полученной мембраны соответствует морфологии мембраны, полученной при исследовании кинетики осаждения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-79-00231, https://rscf.ru/project/25-79-00231/.

Список литературы

1. Matveev D.N., Borisov I.L., Grushevenko E.A., Vasilevsky V.P., Anokhina T.S., Volkov V.V. Hollow fiber PSF fine porous supports with ultrahigh permeance for composite membrane fabrication: Novel inert bore liquid (IBL) spinning technique // Separation and Purification Technology B. 2024. Vol. 330. Art. 125363.
2. Madaeni S.S., Badieh M.M.S., Vatanpour V. Effect of coating method on gas separation by PDMS/PES membrane // Polymer Engineering & Science. 2013. Vol. 53. №. 9. P. 1878-1885.
3. Dehban A., Kargari A., Ashtiani F. Z. Preparation and characterization of an antifouling poly (phenyl sulfone) ultrafiltration membrane by vapor-induced phase separation technique // Separation and Purification Technology. 2019. Vol. 212. P. 986-1000.
4. Feng F., Liang C.Z., Wu J., Weber M., Maletzko C., Zhang S., Chung T.S. Polyphenylsulfone (PPSU)-based copolymeric membranes: effects of chemical structure and content on gas permeation and separation // Polymers. 2021. Vol. 13(16). Art. 2745.
5. Yong W.F., Lee Z.K., Chung T.S., Weber M., Staudt C., Maletzko C. Blends of a polymer of intrinsic microporosity and partially sulfonated polyphenylenesulfone for gas separation // ChemSusChem. 2016. Vol. 9(15). P. 1953-1962.
6. Anokhina T., Borisov I., Yushkin A., Vaganov G., Didenko A., Volkov A. Phase Separation within a Thin Layer of Polymer Solution as Prompt Technique to Predict Membrane Morphology and Transport Properties // Polymers. 2020. Vol. 12(12). Art. 2785.

Selection of the composition of dope solutions and spinning conditions for obtaining porous hollow fiber membranes from polyphenylene sulfone

Makzhanova D.T.,* Storchun A.R., Matveev D.N.

**Student*

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

E-mail: dinariya.mak@mail.ru

The properties of polymer membranes are directly related to their morphology. Therefore, in order to understand the processes occurring during the formation of membranes, it is necessary to consider the factors that determine the structure and, consequently, the properties of the membranes obtained. In this work, the effect of the rate of coagulation of polymer solutions based on polyphenylene sulfone (PPSU) on the morphology of the membranes was investigated. Water, ethanol, isopropanol and butanol were selected as coagulants. A hollow fiber membrane made of PPSU was made, and its morphology was studied using scanning electron microscopy.

Keywords: hollow fiber membranes, polyphenylene sulfone, membrane spinning, porous structure

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-223-226
УДК 544.478.1

Влияние металла (Fe, Co, Cu) на активность катализатора Me-FER в реакции разложения N_2O

Макова А.С.,[1,2*] Кустов Л.М.[1,2]

**Младший научный сотрудник*
[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» Москва, Россия
E-mail: makovaas@ioc.ac.ru

В работе изучена активность металлсодержащих цеолитных катализаторов Me-FER (где Me – Fe, Co и Cu*). Данные катализаторы были получены методом пропитки по влагоемкости растворами ацетилацетонатов соответствующих солей цеолита FER, синтезированного микроволново-гидротермальным способом. Были изучены физико-химические характеристики как исходного цеолита FER, так и приготовленных катализаторов Me-FER. Каталитические свойства полученных катализаторов были изучены в реакции разложения N_2O. Установлено, что катализатор Fe-FER продемонстрировал наилучшую активность в данной реакции.*

Ключевые слова: цеолит ферриерит, FER, микроволовый синтез, металл-цеолитный катализатор, Me-FER, закись азота N_2O

Закись азота (N_2O) – один из основных парниковых газов, вызывающий серьезные экологические проблемы [1]. N_2O обладает примерно в 300 раз более сильным парниковым эффектом, чем CO_2 [2]. К антропогенным источникам образования N_2O относят производство адипиновой и азотной кислот, промышленное производство удобрений, сжигание ископаемого топлива и биомассы. По прогнозам, к 2050 году антропогенные выбросы N_2O увеличатся почти вдвое, если не будут предложены эффективные стратегии по их снижению [3]. Каталитическое разложение N_2O до N_2 и O_2 считается одной из наиболее перспективных технологий снижения выбросов закиси азота благодаря своей простоте, низкой стоимости и высокой эффективности. Согласно литературным данным, высокую активность в данной реакции проявляют катализаторы, сочетающие в себе цеолит и активный металл [4].

В данной работе было изучено влияние активного металла (Me: Fe, Co, Cu) на эффективность металлсодержащего цеолитного катализатора Me-FER в реакции разложения N_2O. Выбор в качестве цеолитной составляющей цеолита со структурой ферриерита (FER) был сделан исходя из обзора литературы, поскольку катализаторы на его основе демонстрировали высокую активность в данной реакции в сравнении с другими цеолитсодержащими катализаторами [5].

Экспериментальная часть

Цеолит FER (SiO_2/Al_2O_3 = 20) был получен микроволново-гидротермальным методом за 8 ч при 190 °C [6]. Применение данного способа позволило значительно сократить время синтеза (от нескольких дней до нескольких часов) с сохранением высокого качества получаемого цеолита. Исходный гель имел следующий мольный состав: $1SiO_2{:}0.05Al_2O_3{:}0.6Na_2O{:}1.3$ЭДА$:35H_2O$.

Катализаторы Me-FER были получены методом пропитки по влагоемкости с использованием в качестве прекурсоров металлов Fe, Co, Cu растворы ацетилацетонатов Fe(III), Co (II) и Cu(II), соответственно. После пропитки материалы сушили при комнатной температуре в течение 12 ч, затем при 190 °C в течение 12 ч, далее прокаливали на воздухе при 550 °C в течение 5 ч. Количество нанесенного металла составляло 2.5 масс. %.

Реакцию разложения N_2O проводили на установке проточного типа при температуре 300-550 °C, атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 3000 $ч^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Исследование синтезированного цеолита FER методом рентгенофазового анализа подтвердило образование фазовочистого цеолитного материла (т.е. примесные фазы обнаружены не были). Согласно полученным результатам низкотемпературной адсорбции азота, образец FER обладал следующими текстурными характеристиками: общая площадь поверхности $S_{БЭТ}$ = 370 $м^2/г$, площадь поверхности микропор $S_{микро}$ = 339 $м^2/г$, общий объем пор $V_{\sum}$ = 0.197 $см^3/г$, объем микропор $V_{микро}$ = 0.132 $см^3/г$, объем мезопор $V_{мезо}$ = 0.065 $см^3/г$. При этом, в полученном образце доля мезопор ($V_{мезо}/V_{\sum}$) составляет 33 %, в то время как в образцах, полученным классическим гидротермальным методом, на долю мезопор приходится не более 15 %. Морфология частиц цеолита FER была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Частицы преимущественно представляют собой поликристаллы, состоящие из монокристаллов пластиноподобной формы; средняя длина частиц составляет 1-3 мкм. Мы считаем, что высокое значение доли мезопор может быть связано с большим количеством межкристаллических пустот, образованных в поликристаллах и между ними.

Приготовленные катализаторы Fe-FER, Co-FER и Cu-FER были изучены методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДА). Результаты представлены в таблице 1. Деконволюция спектров РФЭС катализатора Fe-FER показала, что на поверхности присутствуют виды Fe^{2+} и Fe^{3+} со значительным преобладанием видов Fe^{3+}, у катализатора Co-FER на поверхности присутствуют виды Co^{2+} и Co^{3+} с преобладанием видов Co^{2+}, у катализатора Cu-FER на поверхности присутствуют виды Cu^{+} и Cu^{2+} со значительным преобладанием видов Cu^{+}. Исследование методом ЭДА показало, что на поверхности катализаторов содержится от 1.64 до 1.95 масс. % активного металла (см. таблицу 1).

Таблица 1. Результаты исследований методов РФЭС и ЭДА для Me-FER катализаторов

Образец	РФЭС Соотношение Me^{x+} / Me^{y+} (% / %)	ЭДА Содержание Me (масс. %)
Fe-FER	Fe^{2+} / Fe^{3+} = 21 / 79	1.64
Co-FER	Co^{2+} / Co^{3+} = 65 / 35	1.76
Cu-FER	Cu^{+} / Cu^{2+} = 76 / 24	1.95

Результаты каталитических экспериментов по разложению N_2O на Me-FER катализаторах представлены на рисунке 1. Температура достижения 50%-ной конверсии N_2O (T_{50}) увеличивается в ряду Fe-FER< Co-FER < Cu-FER. Следовательно, наибольшую активность в данной реакции продемонстрировал образец Fe-FER, наименьшую – Cu-FER. Данные результаты могут быть объяснены с помощью механизмов реакций [7]. На катализаторах Cu-FER и Fe-FER разложение N_2O происходит по пути реакции с двумя активными центрами (по «двуцентровому механизму») на димерных участках M-O-M ($[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$ или $[HO\text{-}Fe\text{-}O\text{-}Fe\text{-}OH]^{2+}$). При этом, Fe-FER демонстрирует гораздо более

низкую кажущуюся энергию активации для этапа расщепления N-O, чем Cu-FER, и, следовательно, гораздо более высокую активность в разложении N_2O. Содержащиеся в катализаторе Fe-FER иные виды Fe, например изолированные ионы Fe(III) или иные олигомерные виды (помимо димерных), проявляют меньшую активность в данной реакции, а оксид Fe_2O_3 является неактивным. Напротив, разложение N_2O на Co- FER происходит на изолированных участках Co^{2+} и протекает по пути «одноцентровой» реакции. В этом случае все формы Co^{2+} демонстрируют практически одинаковую активность. Также на результаты эксперимента будет влиять количество активной фазы, которая напрямую зависит о количества нанесенного активного металла на цеолит.

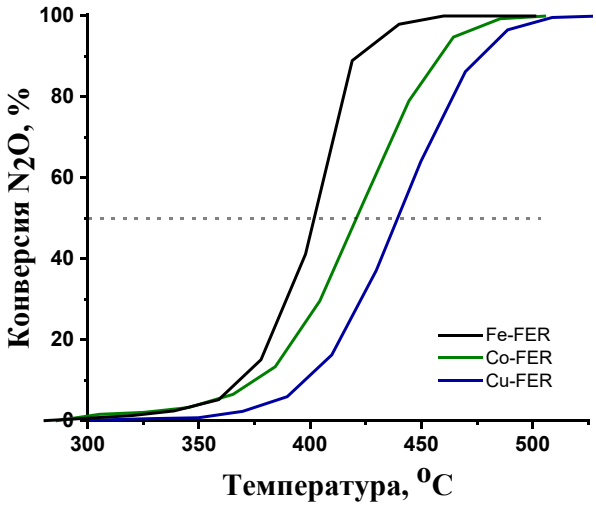


Рис. 1. Зависимости конверсии N_2O от температуры для катализаторов Me-FER

Выводы

Таким образом, в работе была изучена активность катализаторов Me-FER (Me = Fe, Co, Cu). Применяемый цеолит FER был получен микроволново-гидротермальным методом, что позволило значительно сократить время синтеза и получить фазовочистый продукт с развитой поверхностью. Катализаторы Me-FER, полученные методом пропитки по влагоемкости, были изучены методом ЭДА и РФЭС. Установлено, что на поверхности катализаторов содержится от 1.64 до 1.95 масс. % активного металла. При этом, согласно представленным в литературе источникам, на активность катализатора в реакции разложения N_2O влияет не только количество металла, но и от вида фазы этих металлов. В катализаторах Cu-FER и Fe-FER разложение N_2O с наибольшей скоростью протекает преимущественно на димерных участках M-O-M, а в катализаторе Co-FER наивысшую скорость реакции демонстрируют все видах Co^{2+}. В результате каталитических испытаний было установлено, что образец Fe-FER продемонстрировал наибольшую активность в реакции разложения N_2O, а катализатор Cu-FER – наименьшую.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).

Список литературы

1. Zemlianskii P., Morozov D., Kapustin G., Davshan N., Kalmykov K., Chernyshev V., Kustov A., Kustov L. The influence of the synthesis route and microwave activation on the $CuFe_2O_4$ spinel mixed oxide catalysts activity in N_2O decomposition // Ceram Int. 2024. Vol. 50. P. 34081–34090.

2. Makova A., Tkachenko O., Kapustin G., Leonov A., Kalmykov K., Pribytkov P., Kustov A., Ter-Akopyan M., Kustov L. Influence of the Ferrierite Zeolite Synthesis Method on Physicochemical and Catalytic Characteristics in the N_2O Decomposition Reaction // Arabian J. Sci. Eng. 2026. Vol. 51. P. 1391–1400.
3. Zhang T., Qiu Y., Liu G., Chen J., Peng Y., Liu B., Li J. Nature of active Fe species and reaction mechanism over high-efficiency Fe/CHA catalysts in catalytic decomposition of N_2O // J. Catal. 2020. Vol. 392. P. 322–335.
4. Jíša K., Nováková J., Schwarze M., Vondrová A., Sklenák S., Sobalik Z. Role of the Fe-zeolite structure and iron state in the N_2O decomposition: Comparison of Fe-FER, Fe-BEA, and Fe-MFI catalysts // J. Catal.2009. Vol. 262. P. 27–34.
5. Sobalik Z., Novakova J., Dedecek J., Sathu N.K., Tabor E., Sazama P., Stastny P., Wichterlova B. Tailoring of Fe-ferrierite for N_2O decomposition: On the decisive role of framework Al distribution for catalytic activity of Fe species in Fe-ferrierite // Microporous Mesoporous Mater. 2011. Vol. 146. P. 172–183.
6. Makova A.S., Timofeeva M.N., Tkachenko O.P., Panchenko V.N., Leonov A. V., Kapustin G.I., Davshan N.A., Kalmykov K.B., Kustov A.L., Ter-Akopyan M.N., Kustov L.M. Effect of microwave irradiation on the synthesis of zeolite with ferrierite structure: Study of acid and catalytic properties // Colloids Surf., A. 2024. Vol. 703. Art. 135321.
7. Lin F., Andana T., Wu Y., Szanyi J., Wang Y., Gao F. Catalytic site requirements for N_2O decomposition on Cu-, Co-, and Fe-SSZ-13 zeolites // J. Catal.2021. Vol. 401. P. 70–80.

Effect of metal (Fe, Co, Cu) on the activity of the Me-FER catalyst in the N_2O decomposition reaction

Makova A.S.,[1,2*] Kustov L.M.[1,2]
**Junior researcher*
[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[2]National University of Science and Technology 'MISIS', Moscow, Russia
E-mail: makovaas@ioc.ac.ru

The activity of metal-containing zeolite catalysts Me-FER (where Me is Fe, Co, and Cu) was investigated. These catalysts were obtained by incipient wetness method with solutions of acetylacetonate salts of the corresponding metals of FER zeolite synthesized by microwave hydrothermal method. The physicochemical characteristics of both the initial FER zeolite and the prepared Me-FER catalysts were studied. Investigation of the catalytic properties of the obtained materials in the N_2O decomposition reaction showed that the Fe-FER catalyst demonstrated the best activity in this reaction.

Keywords: ferrierite zeolite, FER, microwave synthesis, metal-zeolite catalyst, Me-FER, N_2O

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-227-231
УДК 544.35.03

Объёмно-упругие свойства тройных растворов вода–ацетонитрил–диметилформамид

Малышева А.Е., Абрамович А.И.
** Студентка, 4 курс специалитета*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: annamaly04@mail.ru

Измерены скорость ультразвука и плотность тройных растворов вода–ацетонитрил–диметилформамид при фиксированной концентрации ацетонитрила 0.055 м. д. при температуре 20°C. Рассчитаны молярный объем и адиабатическая сжимаемость. Проведено сравнение указанных свойств с аналогичными свойствами родительских систем вода–ацетонитрил и вода–диметилформамид. Обнаружено, что концентрационные зависимости плотности, скорости ультразвука, адиабатической сжимаемости для тройной системы качественно похожи на аналогичные зависимости для бинарной системы вода–диметилформамид, но особенности на этих кривых в тройной системе наблюдаются при более высоких концентрациях. Показано, что максимальной стабильности растворы достигают при концентрации диметилформамида, равной 0.22.

Ключевые слова: водные растворы неэлектролитов, водные тернарные растворы, межмолекулярные взаимодействия, структура растворов, скорость ультразвука, плотность, адиабатическая сжимаемость, коэффициент объемного теплового расширения.

Многокомпонентные смешанные растворители на основе органических амидов и нитрилов широко применяются в химической технологии, фармацевтическом синтезе, экстракционных процессах и физико-химическом анализе. В частности, системы, содержащие воду, ацетонитрил (АЦН) и диметилформамид (ДМФА), обладают выраженной полярностью, специфическими сольватационными эффектами и способностью к образованию водородных связей, что определяет их растворяющую способность. Для корректного описания процессов в таких растворах важным является изучение объемно-упругих характеристик, отражающих особенности межмолекулярного взаимодействия и структурной организации растворов.

Существует достаточно большое количество работ по исследованию тройных водных систем, в которых одним из компонентов является алканол, молекулы которого взаимодействуют между собой за счет водородных связей также, как и молекулы воды [1-3]. В [4] была изучена система растворов вода–диметилформамид–ацетон при двух фиксированных концентрациях ацетона 0.04 и 0.10, в которой реализуются другие типы межмолекулярных взаимодействий. Было обнаружено, что добавление в бинарный раствор вода–диметилформамид третьего компонента (ацетон) приводит к более быстрому разрушению структуры воды – инверсионная точка $x^{\beta s}{}_{inv}$ уменьшается от 0.05 для бинарной системы вода–диметилформамид [5] до 0.015 для тройной.

Несмотря на наличие значительного числа исследований бинарных систем вода–ДМФА [5-9], вода–АЦН [10-12], а также нескольких работ по системе АЦН–ДМФА [13], сведения о совместном поведении компонентов в тройной системе отсутствуют.

Поэтому в данной работе мы изучили систему тройных растворов вода–ДМФА–АЦН при фиксированной концентрации АЦН, равной 0.055 м. д. Концентрация 0.055 – это особая точка в бинарной системе вода–АЦН, в которой одновременно наблюдаются минимум на изотермах адиабатической сжимаемости β_S и их инверсия, т.е. $x^{\beta s}_{inv} = x^{\beta s}_{min}$ [10]. В других бинарных системах эти концентрации обычно различаются, а именно $x^{\beta s}_{inv} < x^{\beta s}_{min}$. Так в системе вода–ДМФА $x^{\beta s}_{inv} = 0.05$, $x^{\beta s}_{min} = 0.2$ [5].

Экспериментальная часть

При температуре 20 °С были измерены скорость ультразвука и плотность растворов при фиксированной концентрации АЦН, равной 0.055 м. д., концентрация ДМФА x_2 изменялась от 0 до 0.945 м. д. Скорость ультразвука v измерялась импульсным методом на частоте 5.5 МГц, точность измерений ± 0.1 м/с; плотность ρ – пикнометрическим методом с точностью ± 0.0005 г/см^3. Измерения проводились в водном ультратермостате марки U-10, точность термостатирования составляла ± 0.05 ºС. Для приготовления растворов использовали АЦН и ДМФА марки «хч» и дважды дистиллированную воду.

Были рассчитаны молярный объем V_m:

$$V_m = (x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3)/\rho,$$

где M_1, M_2 и M_3 – молярные массы воды, ДМФ и АЦН соответственно, x_1, x_2 и x_3 – их концентрации, выраженные в мольных долях;

адиабатическая сжимаемость β_S:

$$\beta_S = 1/v^2\rho = V_m/Mv^2.$$

Результаты и их обсуждение

Проанализированы концентрационные зависимости изученных параметров $\rho(x_2)$, $v(x_2)$, $\beta_S(x_2)$, которые представлены на рис. 1 и 2. Для сравнения на этих же рисунках представлены аналогичные концентрационные зависимости для родительской бинарной системы вода–ДМФА, взятые из работы [5].

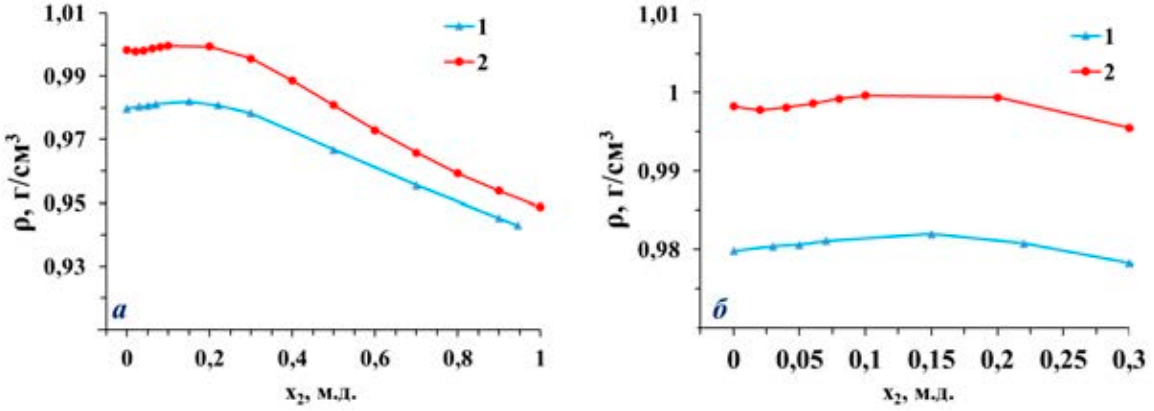


Рис. 1. Зависимость плотности ρ растворов вода–0.055АЦН–ДМФА (кривая 1) и вода–ДМФА (кривая 2) [5] от концентрации ДМФА x_2 при температуре 20 °С

Из рис. 1 видно, что на изотерме $\rho(x_2)$ для растворов вода–0.055АЦН–ДМФА наблюдается небольшой максимум в районе $x_2 = 0.15$. При $x_2 = 0.3$ происходит практически линейное уменьшение плотности с небольшим изменением наклона кривых $\rho(x)$ вблизи $x_2 = 0.8$. Аналогичное поведение $\rho(x)$ наблюдается и в родительской системе

растворов вода–ДМФА, отличающееся только наличием минимума вблизи концентрации 0.02 ДМФА, затем плотность проходит через максимум при 0.1 ДМФА [5], т.е. в тройной системе максимальная плотность достигается при более высокой концентрации ДМФА. В другой родительской системе растворов вода–АЦН происходит плавное уменьшение плотности с изменением наклона кривых вблизи концентрации 0.4 АЦН; в области концентраций 0.1–0.4 АЦН температурный градиент плотности $\partial\rho/\partial T$ растворов заметно меньше, чем при более высоких концентрациях [10]. В растворах АЦН–ДМФА при изменении концентрации плотность изменяется практически линейно, показывая слабое отклонение от идеальности [13].

Концентрационная зависимость скорости ультразвука $v(x_2)$ проходит через широкий максимум при $x_2 = 0.22$ (рис. 2*а*). При x_2 0.3 скорость ультразвука линейно уменьшается с небольшим изменением наклона кривых $v(x_2)$ при $x_2 = 0.8$. В растворах вода-ДМФА максимум скорости ультразвука наблюдается при концентрации 0.2 ДМФА (рис. 2*а*), а точка инверсии изотерм скорости ультразвука $x^v_{inv} = 0.06$ [5], в растворах вода–АЦН – $x^v_{inv} = x^v_{max} = 0.06$ [10].

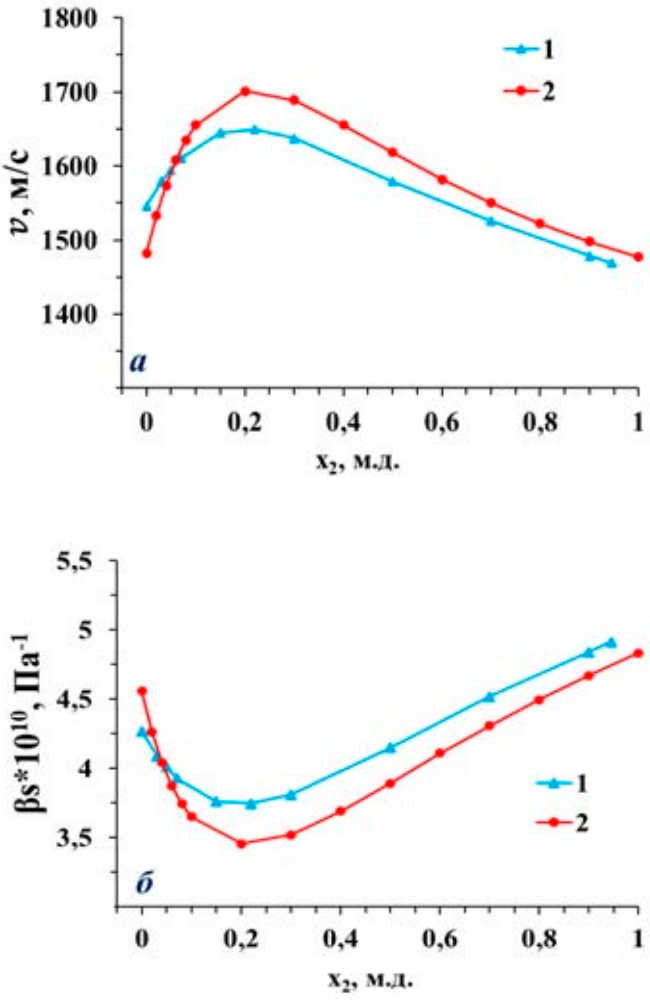


Рис. 2. Зависимость скорости ультразвука (*а*) и адиабатической сжимаемости (*б*) растворов вода – 0.055АЦН–ДМФА (кривая 1) и вода–ДМФА (кривая 2) [5] от концентрации ДМФА (x_2) при температуре 20 °С

На изотермах адиабатической сжимаемости $\beta_S(x_2)$ наблюдается минимум при $x_2 = 0.22$ для растворов вода–0.055АЦН–ДМФА и при $x_2 = 0.2$ вода–ДМФА (рис. 2*б*). Отметим, что в каждой из систем $x^{\beta s}{}_{min} = x^{v}{}_{max}$, и в тройной системе они выше, чем в бинарной. В растворах вода–ДМФА $x^{\beta s}{}_{inv} = 0.05$ [5], в растворах вода–АЦН $x^{\beta s}{}_{inv} = x^{\beta s}{}_{min} = 0.055$ [10]. при x_2 0.8 определяется дипольными взаимодействиями молекул ДМФА и АЦН (дипольные моменты равны 3.8 и 3.9 D соответственно).

Выводы

Обобщая полученные экспериментальные данные, можно заключить, что зависимости $\rho(x_2)$, $v(x_2)$, $\beta_S(x_2)$ для тройной системы вода–АЦН–ДМФ качественно похожи на аналогичные зависимости для бинарной системы вода–ДМФ. Добавление 0.055 АЦН в раствор вода–ДМФ несколько увеличивает концентрации, при которых наблюдаются особенности изученных свойств, следовательно поведение макроскопических свойств тройных растворов не сводится к простой суперпозиции свойств, наблюдаемых в бинарных системах. Обнаруженная нелинейность зависимостей $\rho(x_2)$, $v(x_2)$, $\beta_S(x_2)$ свидетельствует о наличии специфических межмолекулярных взаимодействий между молекулами компонентов системы и об изменении структуры растворов. Так, уменьшение адиабатической сжимаемости в области концентраций $0 < x_2 < 0.22$ и ее минимум при $x_2 = 0.22$ (рис. 2*б*) указывает на максимальную стабилизацию и упрочнение структуры при этой концентрации. Этот вывод согласуется с результатами работы [8], в которой методом молекулярной динамики было показано, что в растворах вода–ДМФ наибольшую стабильность демонстрирует смесь с $x_{ДМФА} = 0.25$. Для более подробного описания структуры растворов необходимо изучение указанных свойств при других температурах.

Работа выполнена в рамках темы «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов» (121031300090-2).

Список литературы

1. Dakar G.M., Grineva O.V. The adiabatic compressibility, viscosity and structural characteristics of the water-isopropanol-methyl ethyl ketone system // Russ. J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 76(11). P. 1764-1967.
2. Grineva O.V., Abramovich A.I. The special features of the structure of water-alcohol-ketone solutions in water rich region // Russ. J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 76(7). P. 1024–1026.
3. Lanshina L.V., Dakar G.M. Molecular light scattering by clathrate-like structures in the water-2-butanol-acetone system // Russ. J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 77. P. 948-953.
4. Муртазалиев Е.А., Абрамович А.И. Объёмные и упругие свойства в богатой водой области тройных растворов вода–диметилформамид–ацетон // Научные чтения Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Выпуск 1. Лунинские чтения 12 февраля 2025 г. Сборник статей. М.: КДУ, 2025. С. 172-176.
5. Komudzińska M., Tyczyńska M., Jóźwiak M., Burakowski A., Gliński J. Volumetric, acoustic and thermal properties of aqueous N,N-dimethylformamide system. Effect of temperature and composition // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 300. Art. 112321.
6. Visser C. de, Perron G., Desnoyers J.E., Heuvelsland W.J.M., Somsen G. Volumes and heat capacities of mixtures of N,N-dimethylformamide and water at 298.15K // Chem. Eng. Data. 1977. Vol. 22. P. 74-79.
7. García B., Alcalde R., Leal J.M., Matos J.S.. Solute−Solvent Interactions in Amide−Water Mixed Solvents // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101(40). P. 7991–7997.
8. Wang J., Gao W., Zhong H., Liang C., Chen H., Lüdemann H., Chen L. Intradiffusion and structure of DMF–water mixtures // RSC Adv. 2016. Vol. 6(88). P. 85603–85611.

9. Yang B., Lang H., Liu Z., Wang S., Men Z., Sun C. Three stages of hydrogen bonding network in DMF–water solutions // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 324. Art. 114996.
10. Абрамович А.И., Ланшина Л.В. Анализ структуры водных растворов ацетонитрила на основе изучения объемно-упругих свойств // ЖФХ. 2014. Т. 88(5). С. 815-821.
11. Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E. Y. Volumetric Properties of Dilute Solutions of Water in Acetone between 288.15 and 318.15 K // J. Sol. Chem. 2008. Vol. 37(9). P. 1261-1270.
12. Bakó I., Pálinkás G., Megyes T., Grósz T., Dore J. Structural investigation of water–acetonitrile mixtures: neutron diffraction study vs simulations // J. Mol. Liq. 2006. Vol. 125(2-3). P. 174–180.
13. Nain A. K. Densities and volumetric properties of (acetonitrile + amide) binary mixtures // J. Chem. Thermodyn. 2006. Vol. 38(11). P. 1362–1370.

Volumetric elastic properties of water–acetonitrile–dimethylformamide ternary solutions

Malysheva A.E., Abramovich A.I.
Student, 4th year specialist's program
M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: annamaly04@mail.ru

The ultrasound velocity and density of ternary solutions of water–acetonitrile–dimethylformamide were measured at a fixed acetonitrile concentration of 0.055 mole fractions at a temperature of 20°C. The molar volume and adiabatic compressibility were calculated. These properties were compared with those of the parent systems water–acetonitrile and water–dimethylformamide. It was found that the concentration dependences of density, ultrasound velocity, and adiabatic compressibility for the ternary system are qualitatively similar to those for the water– dimethylformamide system, but the specific features on these curves in the ternary system are observed at higher concentrations. It was shown that the solutions achieve maximum stability at a dimethylformamide concentration of 0.22.

Keywords: aqueous solutions of non-electrolytes, aqueous ternary solutions, intermolecular interactions, solution structure, ultrasound velocity, density, adiabatic compressibility, coefficient of volumetric thermal expansion

.

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-232-235
УДК 544.6

Синтез и исследование электрокаталитических свойств Mo_2C

Мартынова Н.А.,* Кузнецова Н.Н.

**Младший научный сотрудник*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: martynovana@my.msu.ru

Актуальной задачей на данный момент является получение дешёвых электрокатализаторов, не содержащих драгоценных металлов, например, для получения водорода. В работе синтезированы и охарактеризованы образцы Mo_2C@C методами высокотемпературного отжига и искрового плазменного спекания. Апробирована методика исследования кинетики электрохимических реакции методом вращающегося дискового электрода на полученных образцах. Синтезированные материалы карбида молибдена представляют интерес для дальнейшего изучения электрокаталитических процессов: при плотности тока 10 мА/см^2 тафелевские наклоны кривых катодного выделения водорода составили 50 мВ/дек, сравнимые с литературными данными.

Ключевые слова: карбид молибдена, катодное выделение водорода, метод вращающегося дискового электрода

Карбид молибдена Mo_2C вызывает интерес исследователей всего мира как высокоэффективный материал для электрокатализа, например, в реакции выделения водорода (англ. HER) как перспективный способ получения водорода, который может быть использован в топливных элементах как экологически чистый источник энергии.
Карбиды металлов по своей электрокаталитической активности достаточно близко приближаются к катализаторам группы платины. Из-за невысокой стоимости, хорошей электропроводности, химической стабильности и каталитической активности карбид молибдена Mo_2C является одним из наиболее перспективных электрокатализаторов, не содержащих драгоценных металлов.
Целью данной работы является синтез Mo_2C методами высокотемпературного отжига и искрового плазменного спекания, исследование состава и структуры полученных образцов и изучение электрокаталитических свойств полученных образцов. При этом необходимо разработать методику съемки электрокаталитических свойств с помощью метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ).

Экспериментальная часть

Методом искрового плазменного спекания были получены образцы карбида молибдена Mo_2C из навесок молибдена и углерода. Спекание проводилось при температуре 1400°C в течение 10 минут. Состав полученных образцов подтверждали методом рентгенофазового анализа (РФА).

Электрохимические измерения

Для съемки электрохимических характеристик полученных материалов готовили электродные композиции из образца карбида молибдена, углеродного материала и связующего для водных растворов PTFE, материалы брали в различных соотношениях

по массе и тщательно растирали в агатовой ступке. В процессе подготовки электродных композиций соотношения веществ варьировались с целью найти оптимальный состав электрода: для отсутствия отслоения образца от электрода, для воспроизводимости измерений при вращении. Оптимальным явились следующие соотношения активного вещества : C : PTFE = 70%:15%:15% по массе. Полученную смесь с помощью микродозатора наносили на поверхность рабочего электрода. Объём порции составлял 10 мкл для ВДЭ (с диаметром d = 3 мм). На заключительной стадии наносили и высушивали при 100 ˚C и 120 ˚C порцию 0,05 % раствора Nafion в изопропаноле (10 мкл для d = 3 мм). При температуре 100 ˚C отслоения образца не происходило. Иономер наносили с целью более надёжной фиксации композиции на электроде.

Полученные образцы были исследованы методом циклической вольтамперометрии с использованием метода вращающегося дискового электрода. Сначала были измерены линейные зависимости тока от потенциала для определения условий, при которых происходит реакция катодного выделения водорода. Далее из полученных данных (I, E) построили тафелевские зависимости в координатах (lg (кинетический ток); перенапряжение) для образцов, из которых и определили электрокаталитическую активность MoO_2 и Mo_2C.

Съемка вольтамперограмм с линейной разверткой (LSV режим) с нанесенных на рабочий электрод RDE (Pt, d = 3 мм) образцов Mo_2C в электролите состава 0.2 M H_2SO_4 (pH = 0.398). Электрохимические измерения проводили при 25°C в трёхэлектродной ячейке с неразделёнными пространствами. Вспомогательным электродом служила Pt проволока с видимой площадью поверхности ~1 $см^2$, электродом сравнения – хлорсеребряный Ag/AgCl. Съемка осуществлена со скоростью развёртки потенциала 10 мВ/с и с частотой вращения рабочего электрода 2000 об/мин. После подключения всех приборов регистрировали несколько циклов ЦВА (до получения стабильной кривой) в интервале потенциалов [−1.5 В; +2.5 В] до достижения предельного диффузионного тока. Получены воспроизводимые результаты после нескольких циклов съемки (отслоение образца после 10 циклов не происходит). Циклическую вольамперометрию проводили с использованием потенциостата-гальваностата Р-40Х (Россия).

Результаты и их обсуждение

Для образцов, полученных высокотемпературным отжигом в печи, РФА не показал наличие фазы карбида молибдена, а была получена фаза оксида молибдена MoO_2, которая тоже представляет интерес для электрохимических измерений: на ее основе формировать электрокатализаторы композитных составов с металлами. Фазу Mo_2C удалось получить методом искрового плазменного спекания при 1400 ˚C, в образце присутствует вторая фаза MoO_2 по данным РФА (рис. 1).

В процессе подготовки электродных композиций соотношения веществ варьировались с целью найти оптимальный состав электрода: для отсутствия отслоения образца от электрода, для воспроизводимости измерений при вращении. Оптимальным явились следующие соотношения: активное вещество : C : PTFE = 70%:15%:15% по массе. Полученную смесь с помощью микродозатора наносили на поверхность рабочего электрода. Тафелевские наклоны кривых катодного выделения водорода приведены на рис. 2.

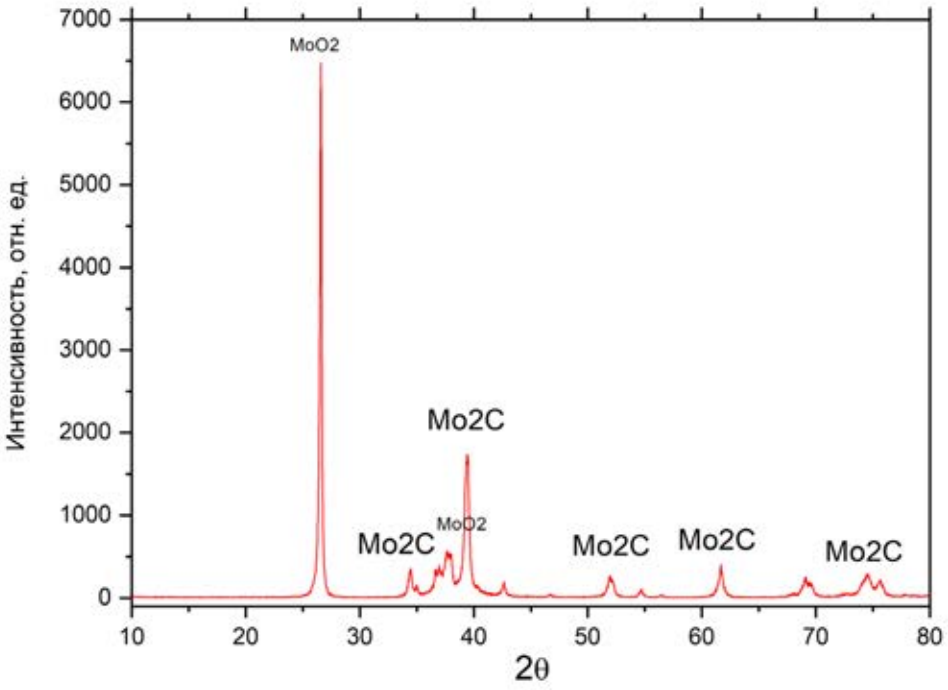


Рис. 1. Рентгенограмма образца Mo_2C, полученного методом искрового плазменного спекания при 1400 ˚C

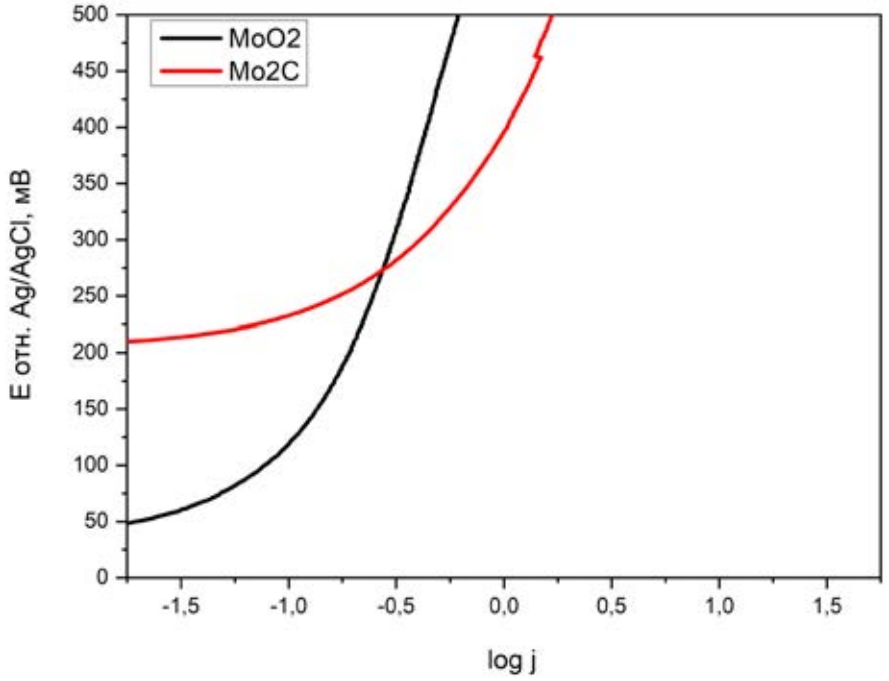


Рис. 2. Тафелевские наклоны кривых катодного выделения водорода

Значение тафелевского наклона изменяется при дальнейшем увеличении перенапряжения. Из тафелевских зависимостей начальные потенциалы выделения водорода (до отклонения от линейной области) можно оценить примерно в 50 мВ/дек и 210 мВ/дек для образцов MoO_2 и Mo_2C, соответственно. В дальнейшем планируется изучать разные стадии и механизмы выделения водорода на разных композитных материалах на основе Mo_2C.

Выводы

- Синтезированы образцы MoO_2 и Mo_2C методами высокотемпературного отжига и искрового плазменного спекания. Полученные материалы охарактеризованы методом рентгенофазового анализа и электрохимическими методами.
- Проведена оценка электрохимической активности образцов MoO_2 и Mo_2C в кислой среде, в процессе исследования реакции катодного выделения водорода. Изучены тафелевские зависимости
- При плотности тока 10 мА/см2 тафелевские наклоны кривых катодного выделения водорода составили 50 мВ/дек и 210 мВ/дек для образцов MoO_2 и Mo_2C, соответственно, что сравнимо с литературными данными для электрокатализаторов на основе Mo_2C.
- Данные материалы представляют интерес для дальнейшего изучения электрокаталитических процессов. Выделение водорода в данном случае может быть на основе механизма Фольмера – Гейровского.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова (регистрационный номер АААА-А21-121011990019-4) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Synthesis and study of electrocatalytic properties of Mo_2C

Martynova N.A.,* Kuznetsova N.N.

**Junior Researcher*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: martynovana@my.msu.ru

Current challenge is the production of low-cost, precious metal-free electrocatalysts, for hydrogen production. In this study, Mo2C@C samples were synthesized using high-temperature annealing and spark plasma sintering and characterized. A rotating disk electrode technique was used to study kinetics of the electrochemical reaction onto obtained samples. The synthesized molybdenum carbide materials are perspective for further study of electrocatalytic processes: at a current density of 10 mA/cm^2, the Tafel slope of curve of hydrogen evolution reaction was 50 mV/dec, comparable to published data.

Keywords: molybdenum carbide, hydrogen evolution reaction, rotating disk electrode method

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-236-239
УДК 678

Применение диизононилфталата в пластизолях

Мартынова Т.А.,* Чалов К.В., Луговой Ю.В., Долуда В.Ю.

**Студент, 2 курс магистратуры*
Тверской государственный технический университет,
химико-технологический факультет, Тверь, Россия
E-mail: tschalov_k@mail.ru

В данной работе исследовались пигментные пасты на основе диизононилфтала и их возможность использования для приготовления пластизоля. Исследовалось влияние состава пигментной пасты на качественные показатели. Была проведена оценка следующих важных показателей: вязкость, плотность, степень перетира, а также цветовые характеристики. Приготовленные пасты сравнивались с эталонными образцами, выпускаемыми в промышленности.

Ключевые слова: диизононилфталат, пигментная паста, полимеры, пластизоль, реологические свойства

Пигментные пасты, являясь высокоэффективными дисперсиями красящих веществ, предоставляют широкие возможности для колорирования текстиля и полимерных композиций, обеспечивая необходимую укрывистость. Основная функция пасты — обеспечить равномерное распределение цвета в готовом изделии, а также позволить вводить декоративные и защитные эффекты через различные виды пигментов и добавок. Пигментная паста для пластизоля представляет собой суспензию пигмента в связующем материале, чаще всего смолоподобного или термопластичного компонента, которая добавляется в состав полимера до начала или вовремя желирования. В процессе желирования паста должна хорошо диспергироваться в расплавленном носителе, не образуя комков и не приводя к локальным различиям в цвете. Важную роль играет и совместимость пигментов с базовым полимером, поскольку несовместимость может вызвать расслоение, изменение текучести и ухудшение свойств изделия [1].

Влияние паст на пластизоль связано с распределением пигмента и физико-химическими свойствами самой пасты. Неравномерное распределение может привести к оптическим дефектам и неоднородному цвету по сечению изделия. Плотность цвета влияет на тепловую нагрузку в зоне переработки и может изменять скорость нагрева и время плавления. Пигменты с высокой теплопоглощаемостью или особенностями поверхности могут изменять смачиваемость и степень расслоения пластизоля [2]. Все эти параметры определяют не только внешний вид изделия, но и технологические параметры переработки, стабильность процесса и долговечность готовой продукции.

Важной составляющей в процессе получения пигментной пасты является точное соблюдение методики приготовления. Процесс включает взвешивание точного количества всех компонентов от общей массы согласно рецептуре и критически важным является порядок загрузки в бисерную мельницу: подготавливается оборудование (загрузка бисера менее чем наполовину объема и подключение охлаждения); вводится жидкая основа и функциональные добавки для создания гомогенной преддисперсии; перемешивание в течение не менее пяти минут. Чтобы избежать комкования, пигмент

вводится порционно, после чего наступает ключевой этап диспергирования в мельнице, длящийся 2–3 часа, что необходимо для достижения высокой степени измельчения частиц и обеспечения насыщенного, оптически однородного цвета конечного продукта.
Гомогенность дисперсии пигмента в пластификаторе является определяющим фактором качества пигментной пасты. Обеспечение высокой степени диспергирования минимизирует агломерацию частиц, а также предотвращает нежелательную миграцию пигмента. Таким образом, критическим условием является строгое соблюдение заданной рецептуры и параметров механической обработки на стадии измельчения.
Целью работы было приготовление пигментных паст на основе диизононилфтала, исследование их физико-химических параметров и оценка возможности их использования для приготовления пластизоля.

Экспериментальная часть

Процесс приготовления образца пигментной пасты начинался с точного расчета массы компонентов согласно процентному содержанию (диизононилфталат – 87 %, пигмент – 10 %, функциональные добавки – около 2 %), диапазон варьирования компонентов ±10 %. В первую очередь вводилась жидкая основа (диизононилфталат) и функциональные добавки, после чего осуществляется перемешивание в течение пяти минут для получения гомогенной преддисперсии. Пигмент добавлялся в 3 порции и диспергировался в мельнице 2–3 часа.
Измерение вязкости пасты проводилось с использованием роторного вискозиметра Brookfield, которые позволяют охарактеризовать поведение пасты в широком диапазоне скоростей. Анализ проводился при стандартной температуре 23 °C, а также при рабочей температуре переработки.
Плотность пасты и готовой композиции оценивались пикномометрическим методом, основаным на прямом определении массы заданного объема пигментной пасты при определенной температуре. Для анализа использовался металлический пикнометр. Плотность важна для расчётов объёмной загрузки пигмента и влияния расплавления в матрице. Оценка плотности позволяют предсказывать поведение пасты в процессе переработки и сопоставлять её с характеристиками базового полимера.
Степень перетира пигментной пасты оценивалдась с помощью гриндометра на горизонтальной поверхности: образец наносился в глубокий паз, разглаживался скребком, а при освещении определялась первая видимая точка с частицами, выраженная в микрометрах.
Для оценки цветовых характеристик (оттенок, насыщенность, светлость и однородность, отсутствие пятен) и физических свойств поверхности, включая гладкость покрытия, отсутствие дефектов (трещин, отслоений, вздутий) и видимой зернистости, а также общей степени укрывистости использовался органолептический метод. Паста вводилась в пластизоль (50 г) для сравнения с эталоном и создавалась гомогенная окрашенная масса. После достижения гомогенности, окрашенный пластизоль наносился на флизелиновую основу с использованием ракеля. Затем образцы подвергались термической обработке (отверждению): они помещались в сушильный шкаф при температуре 210 °C, где выдерживался ровно 1 минуту. Этот процесс обеспечивал желатинизацию полимерной матрицы и формирование стабильной, прочной пленки. После охлаждения отвержденных образцов до комнатной температуры проводилось их детальное визуальное сравнение на белой стандартной поверхности.

Результаты и их обсуждение

Были изготовлены серии пигментных паст, включающий в себя пластификатор, пигмент и функциональные добавки. Для каждой пасты измерялись характеристики в течении месяца. На рисунке представлены данные по вязкости, полученные в ходе серии измерений пасты с красным органическим пигментом в течении месяца.

Сразу после приготовления пигментная паста находится в состоянии некоторой нестабильности: частицы пигмента агрегированы, а диспергирующие агенты и вода лишь начинают процесс их разделения.
Резкое падение вязкости на второй – четвертый день обусловлено активным перераспределением и дальнейшим диспергированием частиц пигмента, когда диспергатор эффективнее стабилизирует их, а пластификатор лучше проникает между ними, способствуя разрушению первичных агрегатов и более свободному движению частиц.
Постепенное возрастание вязкости в последующие дни связано с набуханием пигмента и поверхностной адсорбцией диспергирующих агентов и загустителей, которые со временем достигают своего максимума, стабилизируя систему и повышая общую вязкость.

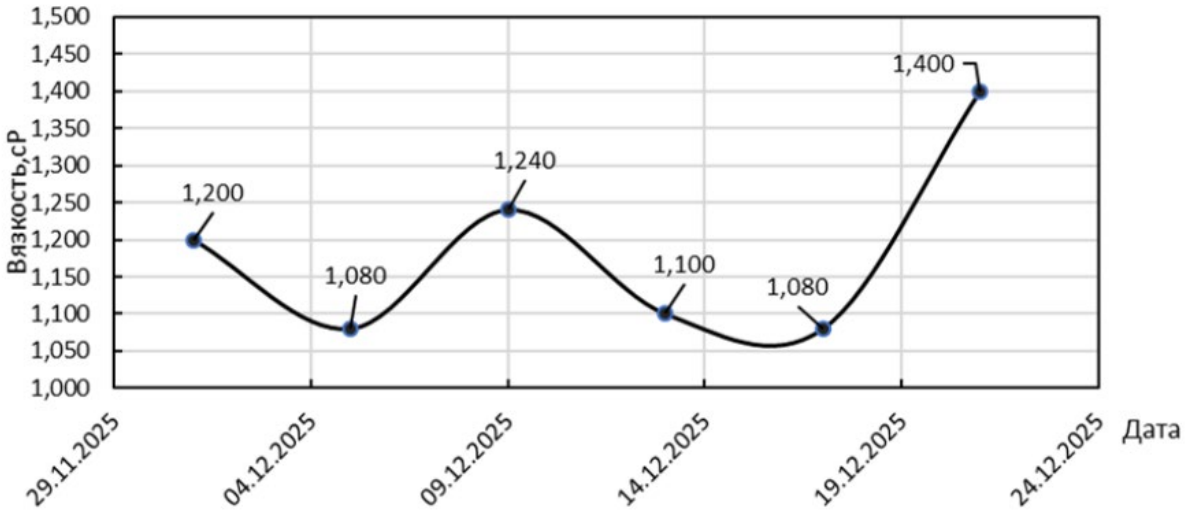


Рис. 1. Изменение вязкости пигментной пасты во времени

Визуальный осмотр образца пластизоля с пигментной пастой показал полное отсутствие миграции цвета. Это означает, что пигмент стабилен, не диффундирует в матрицу материала и не влияет на его состав, сохраняя исходные свойства. Кроме того, покрытие равномерное, без дефектов, что подтверждает однородное распределение пигмента (см. рис.2).
В качестве контрольных образцов использовались пигментные пасты промышленных производителей для сравнения, что подтвердило стабильность окрашивающего слоя и однородность нанесения, однако, при сравнении было зафиксировано различие в цвете.

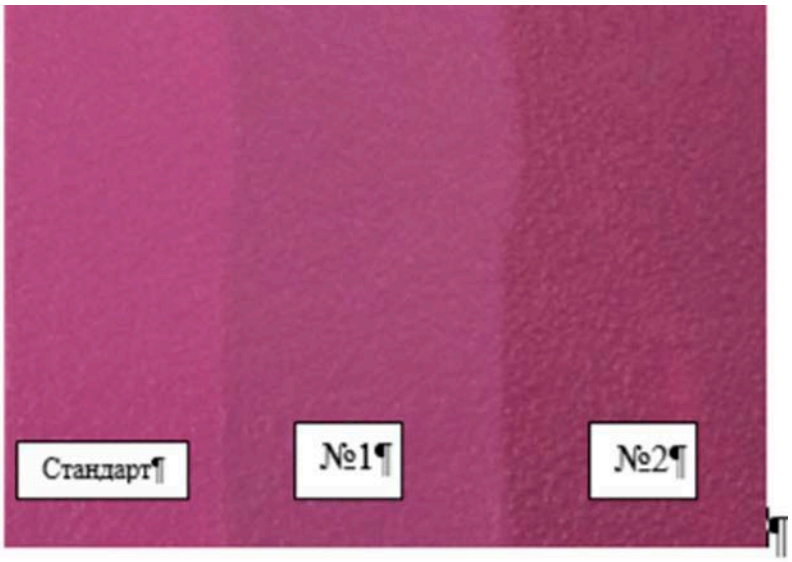


Рис. 2. Сравнение экспериментальных образцов с эталонным образцом

По результатам измерений, экспериментальные образцы продемонстрировали почти полное соответствие установленным нормативам по всем измеряемым физическим параметрам (вязкость, плотность, перетир и сухой остаток).

Выводы

Получены серии пигментных паст, включающий в себя пластификатор, пигмент и функциональные добавки. Полученные образцы показали стабильность пигмента его однородное распределение.

Список литературы

1. Arrieta M.P., Samper M.D., Jiménez-López M., Aldas M., López J. Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC // Industrial Crops and Products. 2017. Vol. 99. P. 196-204.

2. Brostow W., Lu X., Osmanson A.T. Nontoxic bio-plasticizers for PVC as replacements for conventional toxic plasticizers // Polymer Testing. 2018. Vol. 69. P. 63-70.

Use of diisononyl phthalate in plastisols

Martynova T.A.,* Chalov K.V., Lugovoy Yu.V., Doluda V.Yu.

**Masters's student, 2th year*

Tver State Technical University, Department of Chemical Engineering, Tver, Russia

E-mail: tschalov_k@mail.ru

This study examined diisononyl phthalate-based pigment pastes and their potential for use in plastisol production. The influence of pigment paste composition on quality parameters was examined. Key parameters such as viscosity, density, grinding degree, and color characteristics were assessed. The resulting pastes were compared with industrially produced reference samples.

Keywords: diisononyl phthalate, pigment paste, polymers, plastisol, rheological properties

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-240-245
УДК 544.47

Оптимизация метода синтеза перовскитного катализатора на основе $LaCo_{(1-x)}M_xO_3$ (M = Mn, Fe, Ni)

Матвиевич Д.В.,[1*] Баева Г.Н.,[2] Парамошин И.В.,[2] Машковский И.С.,[2] Стахеев А.Ю.[2]

**Студент*
[1]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
[2]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: dmatvievich@edu.hse.ru

Оптимальным методом синтеза перовскитных катализаторов на основе кобальтита лантана ($LaCoO_3$) является метод Печини, который отличается лёгкостью в применении, не требует высоких температур и даёт возможность точно регулировать итоговую стехиометрию катализатора. Основная цель данной работы заключалась в оптимизации метода Печини для получения серии перовскитых катализаторов с общей формулой $LaCo_{(1-x)}M_xO_3$ (M = Mn, Fe, Ni), где x = 0.3, 0.7 и 1. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, СЭМ-ЭДА и H_2-ТПВ. Анализ полученных результатов позволил определить оптимальную температуру проведения синтеза Печини в зависимости от природы металла-модификатора.

Ключевые слова: метод Печини, золь-гель синтез, катализатор, $LaCoO_3$, рентгенофазовый анализ, СЭМ-ЭДА, ТПВ

В области гетерогенного катализа катализаторы на основе благородных металлов находят широкое применение благодаря высокой эффективности при решении ключевых технологических задач [1]. Наиболее часто их используют в процессах окисления летучих органических соединений, гидрирования олефинов и восстановления оксидов азота. Однако высокая стоимость таких систем требует развития конкурентоспособных альтернатив, не менее эффективных и при этом экономически более выгодных. Перспективными кандидатами являются перовскитные каталитические системы.

Кобальтит лантана ($LaCoO_3$) и его структурные производные являются наиболее изученным и хорошо зарекомендовавшим себя классом перовскитных структур в гетерогенном катализе [2-4]. В качестве главного преимущества $LaCoO_3$ можно выделить высокую подвижность решёточного кислорода, стабилизирующую каталитические процессы, а также термическую устойчивость, что делает его пригодным для применения в высокотемпературных каталитических системах. Дополнительным преимуществом $LaCoO_3$ является возможность направленной модификации кристаллической решётки посредством замещения кобальта на переходные металлы с близкими ионными радиусами [5,6]. Такая модификация позволяет тонко регулировать физико-химические свойства катализатора.

Следует подчеркнуть, что выбор метода синтеза оказывает существенное влияние на морфологию, структуру и стехиометрию получаемого материала. Существующие

методы синтеза перовскитных структур на основе $LaCoO_3$ имеют ряд ограничений [7]. Традиционные золь-гель методы трудно адаптировать к промышленным масштабам в силу их чувствительности к влажности среды. Метод твердофазного синтеза характеризуется высокой энергоёмкостью вследствие необходимости длительного механического перемалывания прекурсоров и последующей термической обработки при экстремально высоких температурах, сопровождаемой значительным износом технологического оборудования. Метод Печини, лёгший в основу этой работы, лишен указанных недостатков, поскольку демонстрирует устойчивость к воздействию атмосферной влажности и не требует экстремально высоких температур синтеза. К его основным достоинствам можно отнести стехиометрический контроль над структурой получаемых кристаллитов, минимальные требования к оборудованию и быстроту проведения реакции для получения готового катализатора.

В настоящей работе были получены перовскиты с общей структурной формулой $LaCo_{(1-x)}M_xO_3$, где x = 0, 0.3, 0.7, 1 и M = Mn, Fe, Ni, для которых были определены оптимальные условия проведения синтеза Печини в зависимости от природы металла-модификатора.

Экспериментальная часть

Для синтеза перовскитных структур были использованы нитраты металлов в форме кристаллогидратов ($La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $Mn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$), а также одноводная лимонная кислота ($C_6H_8O_7{\cdot}H_2O$) и этиленгликоль ($C_2H_4(OH)_2$).

Навески кристаллогидратов были помещены в термостойкий химический стакан объёмом 250 мл, где к ним была добавлена дистиллированная H_2O. Отдельно растворяли навеску лимонной кислоты. Смесь нитратов перемешивалась при 600 об/мин до полного растворения. Смесь нагревали до 135 °C, после чего добавляли этиленгликоль и раствор лимонной кислоты. По прошествии 15 минут тёмно-бурую смесь, из которой к тому моменту перестал выделяться бурый газ (NO_2) снимали с мешалки и помещали в сушильный шкаф, нагретый до 140 °C, где оставляли на ночь. Далее, просушенная бурая смола была перемолота в фарфоровой и прокалена в муфельной печи (СНОЛ 6-12, Россия) в фарфоровом тигле в течение 12 часов. Прокаливание проводилось при варьировании температуры от 450 °C до 950 °C.

Структуру полученных перовскитных структур изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной спектроскопии с приставкой для энергодисперсионного анализа (СЭМ-ЭДА) и температурно-программируемого восстановления водородом (H_2-ТПВ). Методика проведения РФА приведена в работе [8]. Исследование катализаторов методом H_2-ТПВ проводили с помощью полуавтоматической проточной установки «УСГА-101» (ООО «Унисит», Россия), снабженной детектором по теплопроводности. Методика проведения анализа приведена в [8]. Исследование элементного состава синтезированных катализаторов методом СЭМ-ЭДА проводили с использованием системы микроанализа Bruker Quantax 400 с детектором XFlash 6|60 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Данный аналитический метод элементного анализа твёрдого вещества, базируется на анализе энергии эмиссии его рентгеновского спектра. С помощью пучка электронов атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская уникальное для каждого химического элемента характеристическое рентгеновское излучение.

Результаты и их обсуждение

Результаты РФА для образцов, прокалённых при 950 °C, представлены на рис. 1.

Исходя из данных РФА, оптимальная температура для получения чистой перовскитной фазы составила 950 °C. В случае образцов с частичным замещением кобальта состав полученных структур точно совпал с расчётным составом. Дифрактограммы образцов с

полным замещением кобальта находятся в хорошем согласии с дифрактограммами сравнения из открытых баз данных. Результаты восстановления образцов методом H_2-ТПВ представлены на рис. 2.

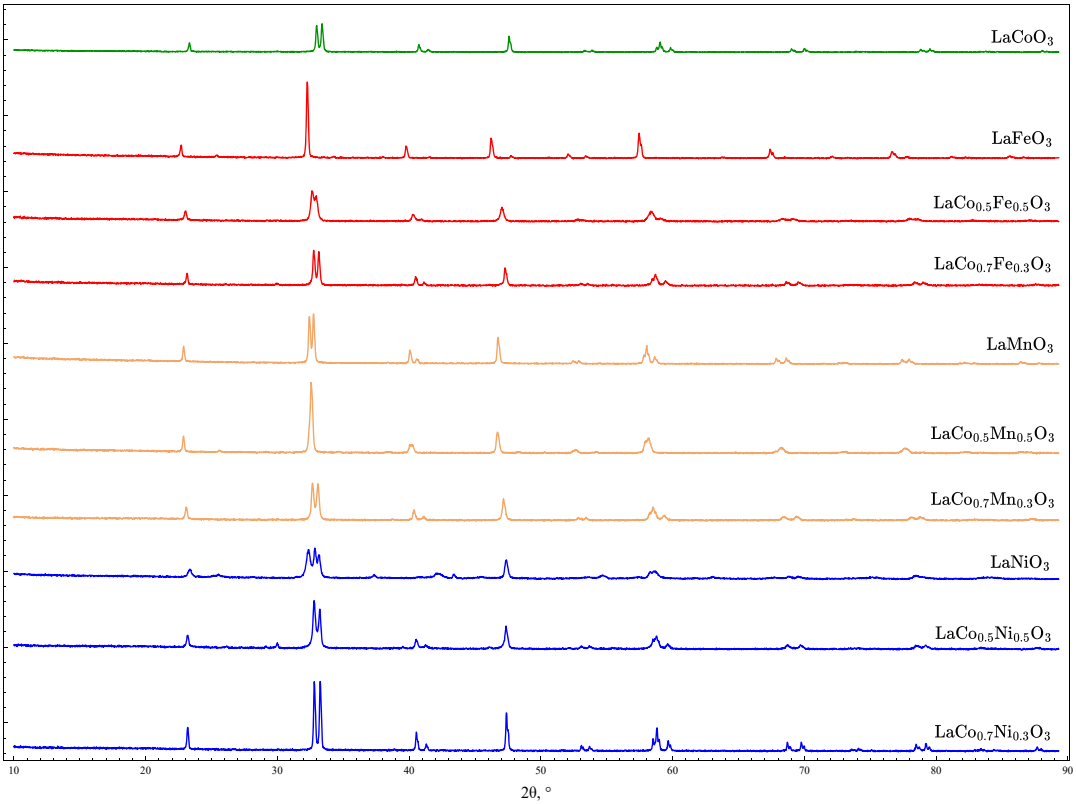


Рис. 1. Рентгенофазовые диаграммы образцов, прокаленных при 950 °С

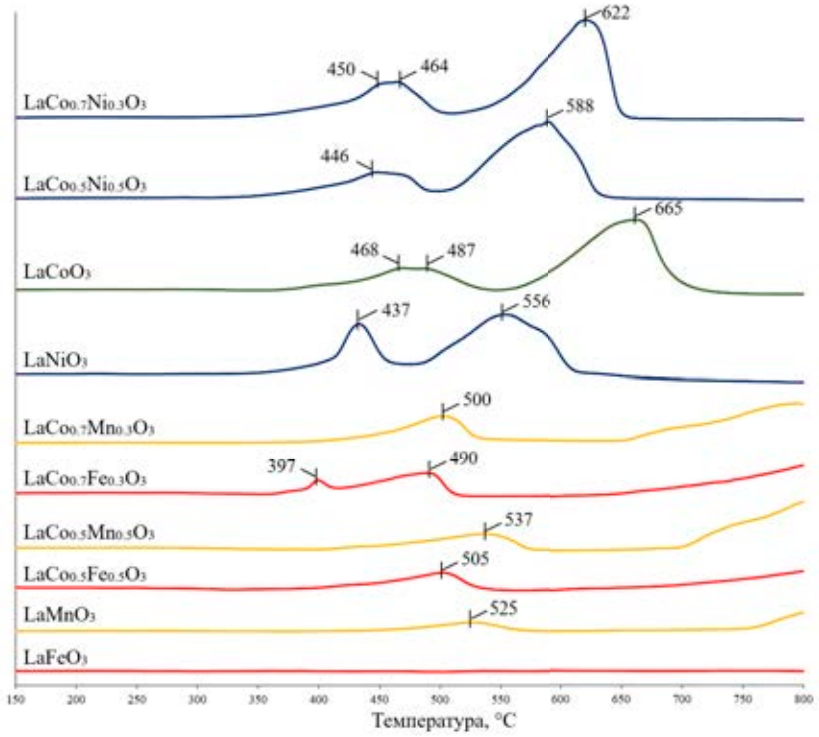


Рис. 2. Результаты восстановления образцов методом H_2-ТПВ

Максимальное поглощение H_2 наблюдается для образцов $LaCo_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ и $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$. Образцы, содержащие Fe и Mn не показали высокой интенсивности восстановления. $LaFeO_3$ в условиях H_2-ТПВ не восстанавливаются вовсе, что подтверждается литературными данными [9]. Это обусловлено тем, что в структуре $LaFeO_3$ лишь частично содержатся катионы Fe^{4+}, легковосстанавливаемые в низкотемпературном (< 800 °C) диапазоне. Более стабильные катионы Fe^{3+} склонны к сохранению стабильной перовскитной решётки совместно с La^{3+}, в связи с чем добиться их восстановления сложно [10]. Образцы, содержащие 100, 50 и 30 % Mn не достигли своего конечного пика восстановления, что также хорошо согласуется с литературой [11]. Причина неполного восстановления марганца при 800 °C может быть обусловлена низкой электроотрицательностью металла: Mn = 1.55 < Fe = 1.83 < Co = 1.88 < Ni = 1.91 (по шкале Полинга) [12].

Результаты ЭДА-СЭМ образцов $LaCoO_3$, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$ и $LaNiO_3$, прокалённых при 950 °C представлены на рис. 3–6. Исходя из полученных изображений элементного состава поверхности перовскитов, можно наблюдать равномерное распределение элементов по всей площади, что свидетельствует о получении чистых и гомогенных структур.

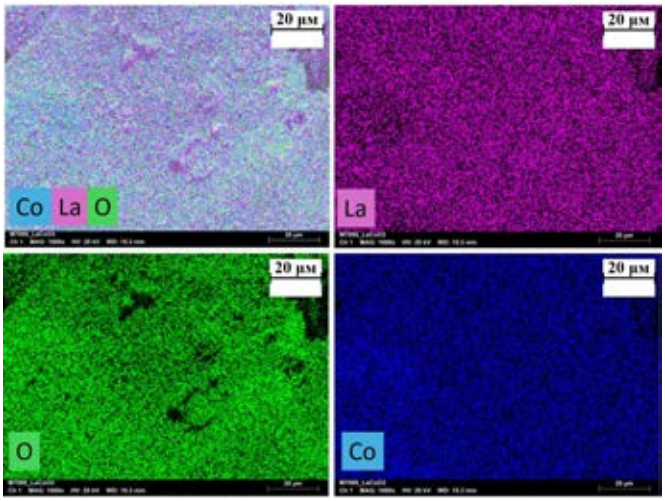


Рис. 3. Результаты ЭДА картирования $LaCoO_3$

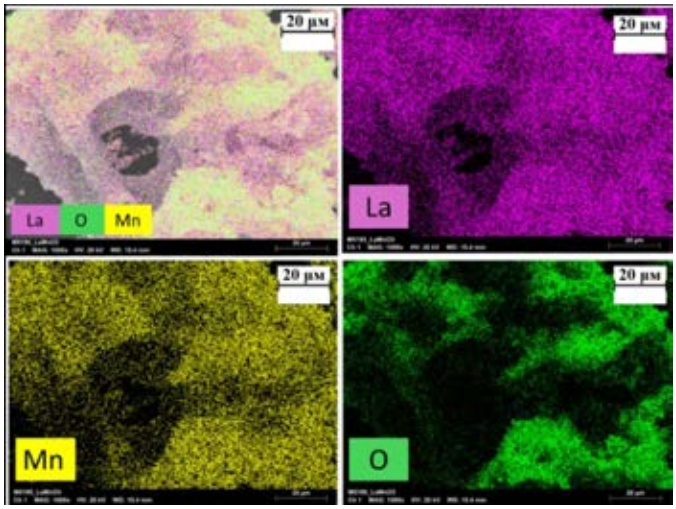


Рис. 4. Результаты ЭДА картирования $LaMnO_3$

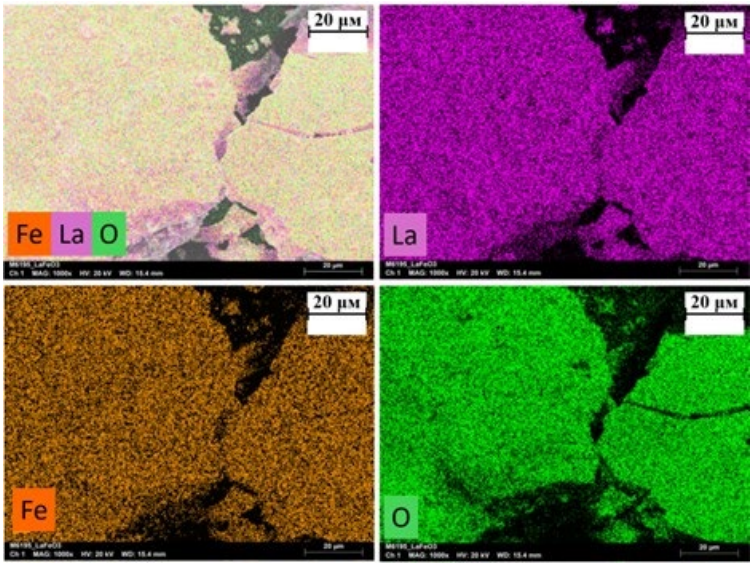


Рис. 5. Результаты ЭДА картирования $LaFeO_3$

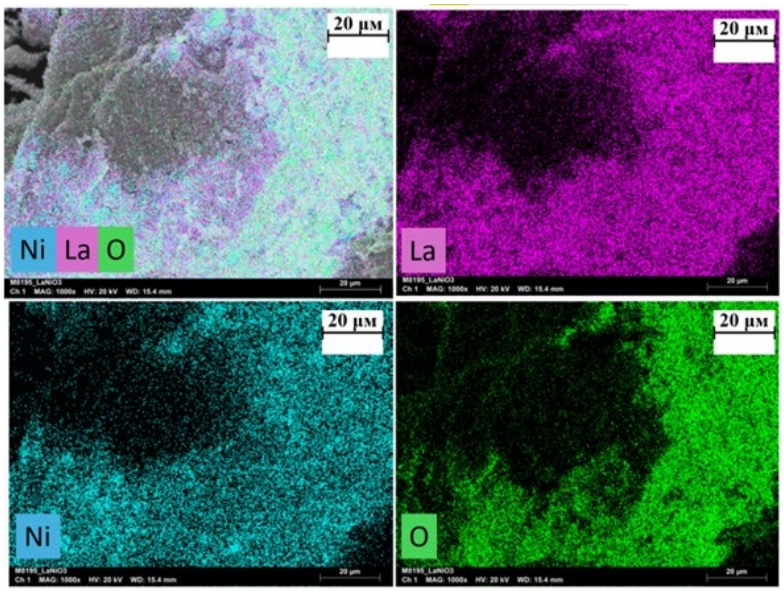


Рис. 6. Результаты ЭДА картирования $LaNiO_3$

Выводы

Оптимизированным методом Печини была получена серия перовскитных структур на основе кобальтита лантана с различным соотношением Co : M. Были определены условия прокаливания, позволяющие получить равномерное распределение элементов. Комплексная характеризация полученных катализаторов методами физико-химического анализа позволила определить их морфологию и состав.

Список литературы:

1. Gyrdymova Yu. V. et al. Acetylene semi-hydrogenation: recent advances // Rus. Chem. Rev. 2025. Vol. 94(8). Art. RCR5182.
2. Yamada Y. и др. $LaCoO_3$ acting as an efficient and robust catalyst for photocatalytic water oxidation with persulfate // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14(16). P. 5753-5760.
3. Yigit N. et al. Preferential CO oxidation (PROX) on $LaCoO_3$–based catalysts: Effect of cobalt oxidation state on selectivity // J. Catal. 2025. Vol. 443. Art. 115973.

4. Royer S. et al. Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality // Chem. Rev. 2014. Vol. 114(20). P. 10292–10368.
5. Zhang J. et al. Structural modification of $LaCoO_3$ perovskite for oxidation reactions: The synergistic effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} co-substitution on phase formation and catalytic performance // Appl. Catal. B. 2015. Vol. 172–173. P. 18–26.
6. Fedorovskiy A.E. et al. The Role of Goldschmidt's Tolerance Factor in the Formation of A_2BX_6 Double Halide Perovskites and its Optimal Range // Small Methods. 2020. Vol. 4(5). Art. 1900426.
7. Athayde D.D. et al. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods // Ceram. Int. 2016. Vol. 42(6). P. 6555–6571.
8. Рассолов А.В. и др. Формирование изолированных моноатомных центров Pd1 на поверхности биметаллических Pd–Ag/Al_2O_3 -катализаторов // Кинет. и катал. 2020. Т. 61(5). С. 676–686.
9. Roseno K.T.C. et al. Investigation of $LaCoO_3$, $LaFeO_3$ and $LaCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of methane // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41(40). P. 18178–18192.
10. Ciambelli P. et al. $AFeO_3$ (A=La, Nd, Sm) and $LaFe_{1-x}Mg_xO_3$ perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties // Appl. Catal. B. 2001. Vol. 29(4). P. 239–250.
11. Zhang C. et al. $LaMnO_3$ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene // Appl. Catal. B. 2014. Vol. 148–149. P. 490–498.
12. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data / Ed. Lide D. R., CRC Press. Boca Raton, Fla.: CRC, Taylor & Francis, 2006.

Optimization of the Synthesis Method for Perovskite Catalysts Based on $LaCo_{(1-x)}M_xO_3$ (M = Mn, Fe, Ni)

Matvievich D.V.,[1]* Baeva G.N.,[2] Paramoshin I.V.,[2] Mashkovsky I.S.,[2] Stakheev A.Yu.[2]

**Student*

[1]*National Research University "Higher School of Economics",Moscow, Russia*

[2]*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

E-mail: dmatvievich@edu.hse.ru

The optimal method for synthesizing perovskite catalysts based on lanthanum cobaltite ($LaCoO_3$) is the Pechini method, which is easy to apply, does not require high temperatures, and allows precise control of the catalyst's stoichiometry. The main objective of this work was to optimize the Pechini method for obtaining a series of perovskite catalysts with the general formula $LaCo_{(1-x)}M_xO_3$ (M = Mn, Fe, Ni), where x = 0.3, 0.7, and 1. The obtained samples were characterized using XRD, SEM-EDS, and H_2-TPR methods. Analysis of the obtained results allowed determining the optimal temperature for conducting the Pechini synthesis depending on the nature of the metal modifier.

Keywords: method Pechini, perovskite, catalyst, sol-gel synthesis, $LaCoO_3$, XRD, SEM-EDX, TPR

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-246-251
УДК 544.18+539.196.3

Структура кластеров $(MeCN \cdot PhCl)_n$ n=1–4 (расчеты методом теории функционала плотности)

Мисатюк Ф.С.,* Богдан Т.В., Фирсов Д.А., Абрамович А.И.

**Студент, 5 курс специалитета*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: cod.000@yandex.ru

Методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/cc-pVDZ-D3 исследована структура и энергия образования смешанных молекулярных кластеров $(MeCN \cdot PhCl)_n$ при n=1–4 в системе ацетонитрил–хлорбензол. Рассчитанные энергии сопоставлены с данными по кластерам $(MeCN)_m$ и $(PhCl)_m$ (m = 2, 4, 6, 8). Показано, что абсолютное значение удельной энергии связи возрастает с увеличением размера кластера. Установлено, что взаимодействие между молекулами одного сорта (PhCl…PhCl и MeCN…MeCN) предпочтительнее взаимодействия PhCl…MeCN. Полученные данные о строении кластеров могут быть использованы для интерпретации концентрационных зависимостей физико-химических свойств растворов ацетонитрил-хлорбензол.

Ключевые слова: ацетонитрил, хлорбензол, кластеры, метод теории функционала плотности B3LYP/cc-pvdz с дисперсионной поправкой Гримме D3

Исследование молекулярных взаимодействий, определяющих локальную структуру жидкостей, является актуальной задачей. Особый интерес представляют растворы, компоненты которых существенно различаются по размерам, полярности, дипольному моменту и способности к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, например, как растворы ацетонитрил–хлорбензол. Специфические взаимодействия приводят к образованию молекулярных агломератов в жидкой фазе. Определение их строения является сложной задачей, решить которую могут помочь квантовохимические расчеты геометрии и энергии. Ранее проведенные нами расчеты строения гомо- и гетеромолекулярных кластеров из молекул хлорбензола, ацетонитрила и воды, позволили выявить энергетически наиболее выгодное взаимное расположение молекул, которое с большой долей вероятности будет реализовано и в жидкой фазе [1, 2].

Для хлорбензола (PhCl) в конденсированном состоянии характерен комплекс специфических невалентных взаимодействий (π-π-стэкинг, C–H…π, Cl…π, галогенные связи Cl…Cl), а для ацетонитрила (MeCN) – донорно-акцепторные взаимодействия и слабые водородные связи, в которых нитрильная группа (–C≡N) выступает в качестве акцептора протона. Например, для MeCN характерно образование циклических кластеров [1, 3], в то время как для PhCl образование циклических структур не характерно [2, 4]. Существование агломератов в растворах ацетонитрил–хлорбензол подтверждается методом молекулярно-динамического моделирования [5], а также нетривиальными концентрационными зависимостями физико-химических свойств [6, 7]. На концентрационных зависимостях коэффициентов молекулярного рассеяния света в системах бинарных растворах ацетонитрила с хлорбензолом и дихлорбензолом обнаружен максимум в эквимолярной области [7, 8], что однозначно указывает на

максимальную степень неоднородности в этой области концентраций. Предполагается, что здесь наиболее отчётливо проявляется конкуренция гомо- и гетеромолекулярных взаимодействий, а, следовательно, могут образовываться агломераты различной природы, размера, структуры, кроме того, максимальна вероятность образования смешанных агломератов. Поэтому в данной работе мы изучили строение кластеров в бинарной системе ацетонитрил–хлорбензол с соотношением компонентов 1:1. Выявление характера пространственной организации кластеров, их размеров и устойчивости в данном концентрационном диапазоне является ключом к пониманию микроструктуры растворов.

В данной работе методом теории функционала плотности (ТФП) (в приближении B3LYP/cc-pVDZ-D3) исследованы структура и энергия образования смешанных молекулярных кластеров в растворах ацетонитрил–хлорбензол с соотношением компонентов 1:1, $(MeCN \cdot PhCl)_n$ при n=1–4. Цель работы – определение вероятных структур кластеров в растворе, выявление предпочтительных типов межмолекулярных контактов и установление тенденций изменения энергии кластеризации с ростом размера кластера.

Расчетная часть

Расчеты кластеров $(MeCN \cdot PhCl)_n$, n=1–4, выполнены методом ТФП с функционалом B3LYP в базисе cc-pvdz, с использованием дисперсионной поправки Гримме D3 [9] в программном пакете Firefly [10], который частично основан на GAMESS. [11] Для модели молекул MeCN и PhCl использовали стандартные параметры программы Chemcraft [12], применявшейся для построения начальных геометрических конфигураций. Димеры состава MeCN·PhCl строили из предварительно оптимизированных молекул ацетонитрила и хлорбензола. Кластеры $(MeCN \cdot PhCl)_{n+1}$ строили путем добавления молекул MeCN и PhCl к предшествующему по числу молекул кластеру $(MeCN \cdot PhCl)_n$. При создании начальной конфигурации кластеров исходили из предположения о том, что молекулы предпочитают антипараллельную или перпендикулярную ориентации, как получено при расчете строения кластеров из молекул MeCN и PhCl [1, 2, 4]. Поскольку для жидкой фазы важна возможность реализации клатратоподобных структур, то в качестве исходных для n = 3 были построены циклические конфигурации.

Результаты и их обсуждение

Рассчитанные энергии кластеров приведены в таблице. На рис. 1 показаны оптимизированные геометрии кластеров $(MeCN \cdot PhCl)_n$ (n=1–4).

Таблица. Рассчитанные энергии образования кластеров $(MeCN \cdot PhCl)_n$ (n=1–4)

n	Обозначение кластера на рис. 1	Энергия образования, кДж/моль	Число молекул в кластере, m	Удельная энергия образования кластера (в расчете на одну молекулу), кДж/моль
1	**1А**	-19.7	2	-9.8
	1Б	-2.97	2	-1.4
2	**2**	-81.00	4	-20.3
3	**3А**	-106.6	6	-17.8
	3Б	-59.4	6	-9.9
	3В	-53.7	6	-9.0
	3Г	-45.3	6	-7.5
4	**4**	-237.9	8	-29.7

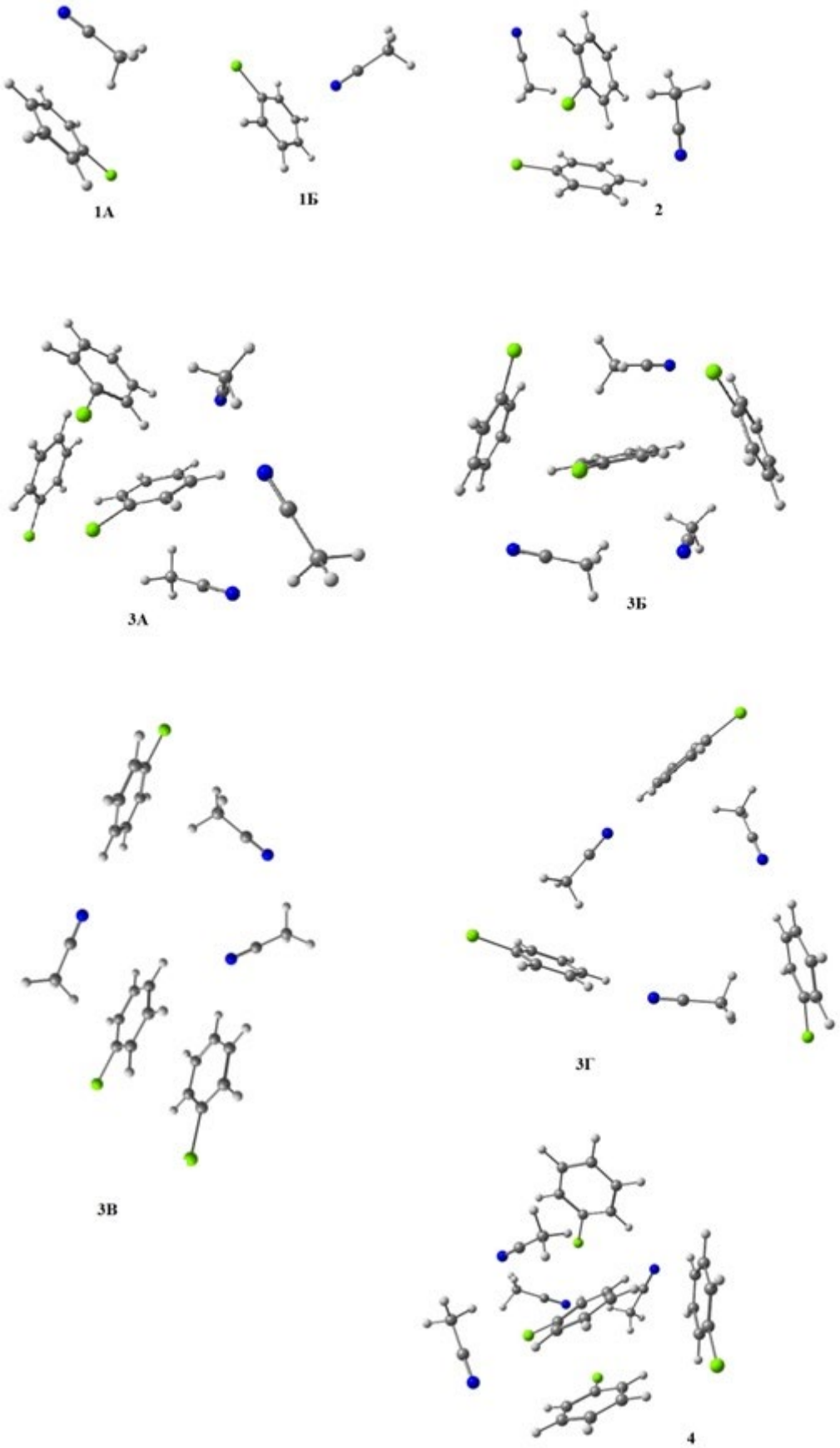


Рис.1. Расположение молекул в кластерах $(MeCN \cdot PhCl)_n$ при n=1–4.
Обозначения кластеров совпадает с таблицей.

Получено, что для кластера из двух различных молекул (MeCN·PhCl) расположение с антипараллельным направлением дипольных моментов является энергетически выгодной конфигурацией, по сравнению с перпендикулярным расположением молекул. Ранее такой же вывод был сделан для кластеров из двух молекул одного сорта [1, 2].

В кластере $(MeCN·PhCl)_2$ расположение молекул ацетонитрила, как и в случае рис. **1А** — антипараллельное, однако одна из молекул хлорбензола находится между этими молекулами ацетонитрила, и ее дипольный момент составляет угол 90° с молекулами ацетонитрила. Вторая молекула хлорбензола располагается примерно перпендикулярно к первой, для нее с двумя молекулами ацетонитрила реализуются контакты по схеме "голова-хвост". Таким образом, в данном случае перпендикулярное расположение молекул PhCl (не выгодное для изолированного димера $(PhCl)_2$) в кластере $(MeCN·PhCl)_2$ стабилизировано присутствием молекул MeCN.

Для кластеров $(MeCN·PhCl)_3$ в качестве начального приближения были построены три циклических варианта геометрии согласно по схемам: $(MeCN)_3$-$(PhCl)_3$ (**А**), $(MeCN)_2$-$(PhCl)_2$-MeCN-PhCl (**В**), $(MeCN-PhCl)_3$ (**Г**), а также с пятичленным циклом и молекулой хлорбензола в центре (**Б**). Из всех конечных геометрий исходную циклическую симметричную структуру сохранил лишь кластер **Г**, однако его образование наименее энергетически выгодно. Кластер **3А** также как и **3Б**, можно рассматривать как 5-членный цикл, образованный молекулами MeCN и PhCl, в центре которого находится молекула хлорбензола. В данном кластере гомомолекулярные контакты (хлорбензол…хлорбензол) оказались более предпочтительными, чем гетеромолекулярные (хлорбензол…ацетонитрил). В кластере **3Б**, который находится выше по энергии, чем кластер **3А**, перпендикулярные контакты между молекулами хлорбензола стабилизированы окружением из молекул ацетонитрила, как это мы наблюдаем для кластера **2.**

В кластере $(MeCN·PhCl)_4$ реализуются различные виды взаимного расположения молекул. Кластеры **2**, **3А** и **4** (см. рис. 1 и табл.) имеют энергию намного ниже прочих кластеров за счет компактной организации молекул и выгодной геометрии контактов.

Из зависимостей удельной энергии кластера от его размера (рис. 2) построенных с учетом результатов работ [2, 4], видно, что энергия кластеров из молекул одного сорта $(MeCN)_m$, $(PhCl)_m$ оказывается ниже, чем энергия смешанных кластеров $(MeCN·PhCl)_n$, при n=m/2. При этом величины удельной энергии для наиболее энергетически выгодных смешанных кластеров при m = 2 и 4 по величине близки к кластерам чистого хлорбензола.

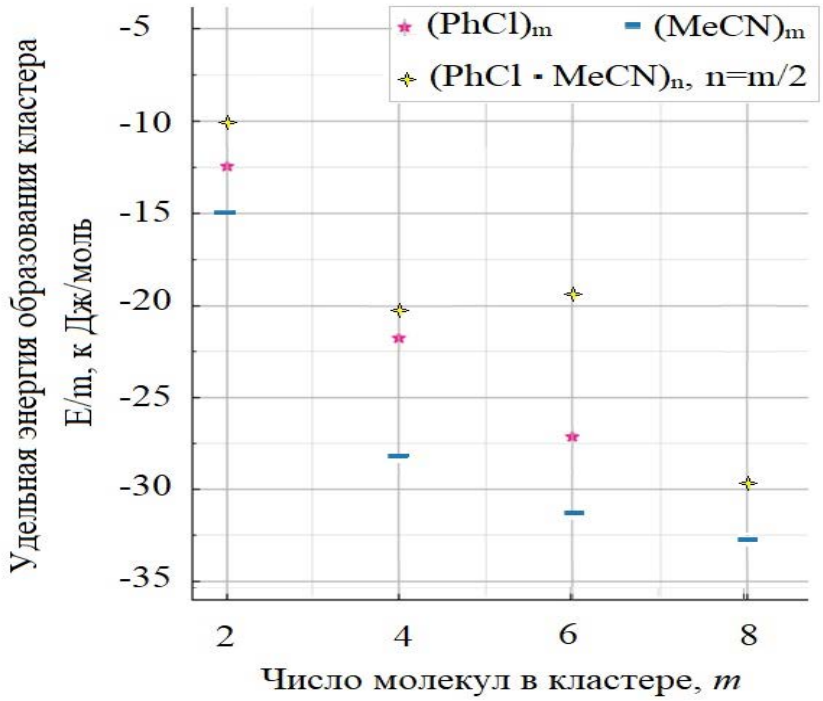


Рис. 2. Зависимость удельной энергии образования кластеров $(MeCN)_m$, $(PhCl)_m$ и $(MeCN \cdot PhCl)_n$ (n=m/2) от числа молекул в кластере. При данных *m* и *n* указана энергия для самого устойчивого кластера по данным работ [1-3] и настоящей работы.

Выводы

По результатам квантово-химических расчетов можно заключить, что в эквимолярной области растворов ацетонитрил-хлорбензол конкурируют два процесса: статистически более вероятное образование смешанных кластеров и энергетически более выгодная ассоциация молекул одного сорта, что приводит к максимальной степени неоднородности растворов с соотношением компонентов 1:1 [7].

Работа выполнена в рамках темы «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов» (121031300090-2).

Список литературы

1. Богдан Т.В., Фирсов Д.А., Черткова В.П., Абрамович А.И. Расчет строения кластеров $(CH_3CN)_n$ и $(CH_3CN)_m \cdot H_2O$ методом теории функционала плотности // Журнал структурной химии. 2024. Т. 65(11). Art. 134865.
2. Богдан, Т. В., Мисатюк, Ф. С., Фирсов, Д. А., & Абрамович, А. И. Расчет строения кластеров в жидком хлорбензоле $(PhCl)_n$ (n=2-6) методом теории функционала плотности // Журнал структурной химии. 2025. Т. 66(12). Art. 158008.
3. Nigam S., Majumder C. Growth pattern and electronic properties of acetonitrile clusters: A density functional study // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 128. Art. 214307.
4. Богдан Т.В., Мисатюк Ф.С., Фирсов Д.А., Абрамович А.И. Молекулярные агломераты в системе ацетонитрил-хлорбензол (расчеты методом теории функционала плотности) // // Научные чтения Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Выпуск 1. Лунинские чтения 12 февраля 2025 г. Сборник статей. М.: КДУ, 2025. С. 156-159.

5. Алексеев Е.С., Богдан Т.В. Структура жидкого хлорбензола в интервале температур 293-363 // Журнал структурной химии. 2016. № 6. С. 1202–1210.
6. Rohini V., Kesavasamy R., Priya G. M. Molecular Interaction Studies of Acetonitrile with chlorobenzene and bromobenzene in a non-polar solvent at 303, 308 and 313 K // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. Vol. 10(9). P. 24165-24172.
7. Абрамович А.И., Исрафилова К., Ланшина Л.В. Надмолекулярная организация в системах растворов ацетонитрил-хлорбензол, ацетонитрил-о-дихлорбензол // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции с международным участием “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам”. Иваново, 2015. С. 110.
8. Абрамович А.И., Алексеев Е.С., Богдан Т.В. Структура и физико-химические свойства растворов ацетонитрил-о-дихлорбензол // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1628-1637.
9. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. // J. Chem. Phys. 2010. Vol.132(15). Art. 154104.
10. Granovsky A.A. Firefly. Version 8. http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
11. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347-1363.
12. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. https://www.chemcraftprog.com

Structure of the clusters $(MeCN \cdot PhCl)_n$, n=1-4 (Density Functional Theory Calculations)

Misatyuk F.S.,* Bogdan T.V., Firsov D.A., Abramovich A.I.

**Student, 5th year*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: cod.000@yandex.ru

The structure and binding energy of mixed molecular clusters $(MeCN \cdot PhCl)_n$ (n=1–4) in the acetonitrile–chlorobenzene system were studied using density functional theory at the B3LYP/cc-pVDZ-D3 level of theory. The calculated energies were compared with data for $(MeCN)_m$ and $(PhCl)_m$ clusters (m=2, 4, 6, 8). It is shown that the absolute value of the specific binding energy increases with the cluster size. It was found that the interaction between molecules of the same species (PhCl…PhCl and MeCN…MeCN) is preferable to the interaction of PhCl...MeCN. The obtained data on the cluster structure can be used to interpret the concentration dependencies of the physicochemical properties of acetonitrile–chlorobenzene solutions.

Keywords: acetonitrile, chlorobenzene, clusters, hydrogen bonds, halogen bonds, density functional theory B3LYP/cc-pvdz with Grimme's D3 dispersion correction

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-252-256
УДК 544.478.02:544.478.7

Pt-ZnO/SiO_2 для неокислительного дегидрирования пропана: влияние метода синтеза на каталитические свойства

Михайлюк Я. Б.,* Каплин И. Ю.

**Студент, 3 курс*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: mikhaylyuk.yab@gmail.com

Исследованы катализаторы Pt-ZnO/SiO_2, синтезированные на коммерческом и биоморфном кремнезёме, полученном из рисовой шелухи. Проведены структурные, текстурные и поверхностные исследования (СЭМ-ЭДА, БЭТ, РФЭС) и каталитические испытания в реакции дегидрирования пропана при 500 °C. Катализаторы показали высокую селективность. Падение активности связано с закоксовыванием. Модификация состава может повысить устойчивость систем при сохранении высокой селективности.

Ключевые слова: дегидрирование пропана, Pt-ZnO/SiO_2, метод пропитки, оксид цинка, диоксид кремния, рисовая шелуха, СЭМ-ЭДА, БЭТ, РФЭС

Мировой спрос на углеводороды, включая пропилен [1], растёт вслед за увеличением добычи сланцевого газа. Поэтому эффективное использование ресурсов становится важнейшей задачей устойчивой энергетики. Пропилен – ключевое сырьё для производства полипропилена, изопропанола, акрилонитрила, ацетона и других соединений [2]. Перспективным прямым способом получения пропилена является неокислительное дегидрирование пропана. В промышленности по-прежнему широко применяют платино- и хромсодержащие катализаторы: они демонстрируют высокую активность и удовлетворительную селективность. Однако использование хрома связано с экологическими и токсикологическими рисками из-за возможного присутствия соединений Cr(VI) [3], поэтому активно разрабатывают более экологичные каталитические системы [4-6]. Среди таких подходов особый интерес представляет разработка цинксодержащих катализаторов, поскольку Zn рассматривают как доступную, дешёвую и менее токсичную альтернативу хрому.

В случае платиновых систем ключевой проблемой остаётся термическая стабильность: для предотвращения спекания частиц Pt при T 500 °C ведут поиск более устойчивых носителей и способов стабилизации активной фазы. Так, Pt–Zn-кластеры, стабилизированные в цеолите силикалит-1, демонстрируют селективность около 99,3 % и сохраняют устойчивость вплоть до 13 000 мин протекания реакции [7]. Катализаторы Zn/SiO_2 также обеспечивают селективность выше 95 %, что связывают с присутствием тетраэдрически координированных ионов Zn^{2+}, локализованных в трёхчленных силоксановых кольцах [8]. Диоксид кремния можно получать из золы рисовой шелухи: такой кремнезём содержит на поверхности высокую концентрацию силанольных и силоксановых групп, обеспечивающих эффективную хемосорбцию ионов Zn^{2+} и их закрепление на поверхности [9]. Вдобавок, использование биоморфного кремнезёма,

полученного из возобновляемого сырья, решает задачу утилизации агропромышленных отходов и соответствует принципам «зелёной» химии.

В данной работе предложены катализаторы состава Pt–ZnO/SiO_2, приготовленные на базе коммерческого и биоморфного кремнезёма, полученного из рисовой шелухи. Для этих материалов был применён комплекс физико-химических методов, а также проведены каталитические испытания, что позволило провести анализ «структура–свойство» и выявить ключевые факторы, определяющие активность и селективность в реакции неокислительного дегидрирования пропана.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов использовали $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ч. («Sigma-Aldrich», Хорватия), рисовую шелуху (ООО «Рисовые высокие технологии», Россия), коммерческий SiO_2 о.с.ч. («BASF», Германия), фиксанал для приготовления раствора H_2PtCl_6 с концентрацией платины 7.52 мг/мл («Реахим», Россия). Биоморфный SiO_2 получали прокаливанием рисовой шелухи на воздухе при 600 °C в течение 5 ч. Катализаторы 1%Zn1% Pt/98% SiO_2 синтезировали методом пропитки носителя раствором H_2PtCl_6 с последующей сушкой и прокаливанием при 600 °C в течение 5 ч.

Катализатор, содержащий биоморфный диоксид кремния, будет обозначаться Bio, а система на основе коммерческого SiO_2 – Prom.

Текстурные и морфологические особенности полученных оксидных систем изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с энергодисперсионным микроанализом (ЭДА). В рамках исследования использовали следующие методы и приборы: СЭМ-ЭДА – JSM 6390LA (Jeol Ltd, Япония) и JEM 2100F-UHR (Jeol Ltd, Япония), низкотемпературная N_2-адсорбция/десорбция – Autosorb 1 (Quantachrome, США), РФЭС – Axis Ultra DLD, ПЭМ – JEOL JEM-2100, каталитические испытания – установка УЛКат-1 (“УНИСИТ”), анализ продуктов – газовый хроматограф Кристалл 5000.2.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены карты распределения платины по поверхности катализаторов. Для образца Prom характерно преимущественно равномерное распределение Pt. Напротив, для образца Bio на картах фиксируются области повышенной интенсивности, что свидетельствует о локальной концентрации платины в отдельных участках поверхности. По данным ЭДА было рассчитано массовое содержание элементов. Для образца Prom полученные значения концентрации Pt близки к расчётным, тогда как для образца Bio они оказались завышенными, что связано с вкладом участков, обогащённых платиной. При этом содержание цинка в обоих катализаторах близко к заданному при синтезе.

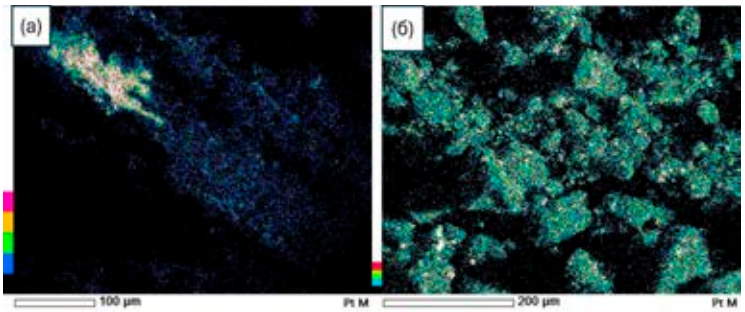


Рис. 1. Карты распределения платины на образцах (а) – Bio, (б) – Prom.

Значения удельной площади поверхности составили 107 ± 11 м²/г и 345 ± 35 м²/г для образцов Bio и Prom соответсвенно, что указывает на существенно более развитую поверхность коммерческого кремнезёма по сравнению с биоморфным носителем. Такое

различие потенциально влияет на степень диспергирования нанесённых компонентов и доступность активных центров.

На рис. 2 приведены РФЭ спектры Pt4*f*-электронов (примерно 70–80 эВ). Для обоих образцов регистрируется характерный спин-орбитальный дублет платины. Суммарный фиттинг разложен на несколько компонент, соответствующих различным химическим состояниям Pt: компоненты с меньшей энергией связи обычно относят к металлической платине, тогда как компоненты, смещённые в область более высоких энергий связи, соответствуют электронодефицитным центрам $Pt^{\delta+}$. Состав поверхностного слоя и соотношение платины в различных степенях окисления на поверхности представлены в табл. 1 и 2.

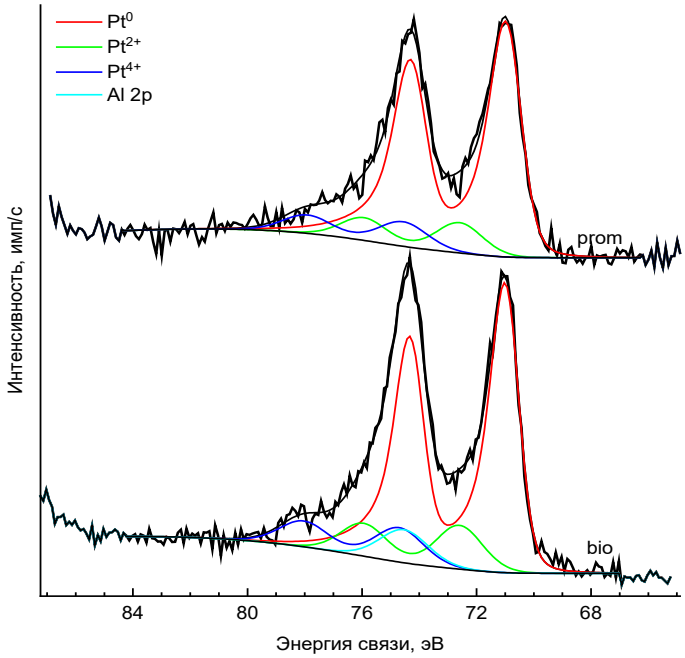


Рис. 2. Спектры РФЭС высокого разрешения $Pr4f_{7/2}$ электронов

Уменьшенная доля металлов в поверхностном слое по сравнению с расчётным содержанием в катализаторе может быть обусловлена как ограниченной глубиной зондирования РФЭС, либо их локализацией в менее доступных для анализа участках пористой структуры. Тем не менее, из данных табл. 1 следует, что для образца Bio поверхностная концентрация Zn выше, чем для Prom. Это может свидетельствовать о более выраженной поверхностной локализации цинксодержащих центров на биоморфном SiO_2 и, как следствие, о большей вероятности их контакта с частицами платины. Такое распределение согласуется с предположением об усиленном взаимодействии компонентов, которое потенциально способно влиять на электронное состояние платины и, в конечном итоге, на селективность и стабильность катализатора в реакции дегидрирования пропана. Кроме того, по данным РФЭС в поверхностном слое образца Bio обнаружен калий, что вероятно связано с присутствием зольных примесей, образовавшихся при сгорании растительного сырья при получении биоморфного SiO_2.

Таблица 1. Концентрации элементов на поверхности исследованных образцов (мас. %), рассчитанные по РФЭС спектрам высокого разрешения.

Образец	Zn	O	C	K	Si	Pt	Al
Bio	1.30	50.45	7.60	1.33	38.42	0.71	0.20
Prom	0.62	52.03	7.41	–	39.53	0.41	–

По данным табл. 2 в обоих образцах спектр Pt 4*f* корректно описывается набором компонент, соответствующих Pt^0, Pt^{2+} и Pt^{4+}, с близкими значениями энергий связи. Практически одинаковые энергии связи, соответсвующие отдельным компонентам спектра, для двух катализаторов указывают на сходную природу химических состояний платины. При этом различается распределение долей компонентов. В образце Prom доля металлической платины выше, тогда как для Bio отмечается повышенный вклад окисленных форм. Такое смещение в сторону более электронодефицитных состояний платины в случае Bio можно интерпретировать как признак более сильного взаимодействия Pt с кислородсодержащими центрами носителя и/или цинксодержащей фазой.

Таблица 2. Энергии связи $Pt4f_{7/2}$-компонента и доли атомов платины ν в различных состояниях на поверхности исследованных образцов по данным РФЭС.

Образец	E_b, эВ			ν, %		
	Pt^0	Pt^{+2}	Pt^{+4}	Pt^0	Pt^{+2}	Pt^{+4}
$PtZn/SiO_2$-bio	71.0	72.6	74.7	74	14	12
$PtZn/SiO_2$-prom	71.0	72.6	74.6	79	11	10

В каталитических испытаниях (рис. 3) образец Prom демонстрирует высокую селективность по пропилену при низкой конверсии пропана, изменяющейся в пределах 1.5–0.6 %. Такой характер работы может указывать на ограниченное число доступных активных центров (или их меньшую эффективность в активации C–H-связей пропана), при этом побочные превращения подавлены, что и обеспечивает повышенную селективность к целевому продукту.

Образец Bio также характеризуется повышенной селективностью по пропилену, однако отличается принципиально иным профилем активности: фиксируется высокая начальная конверсия пропана, которая затем резко снижается и к 180 мин достигает 1.5%. Несмотря на меньшую удельную площадь поверхности и отмеченную по СЭМ неоднородность распределения Pt, биоморфный катализатор, очевидно, содержит центры повышенной активности. Это может быть связано (*i*) с присутствием зольных примесей, способных модифицировать кислотно-основные свойства поверхности и/или электронное состояние активных металлов, а также (*ii*) с более выраженным взаимодействием компонентов Zn–Pt, на что косвенно указывают данные РФЭС.

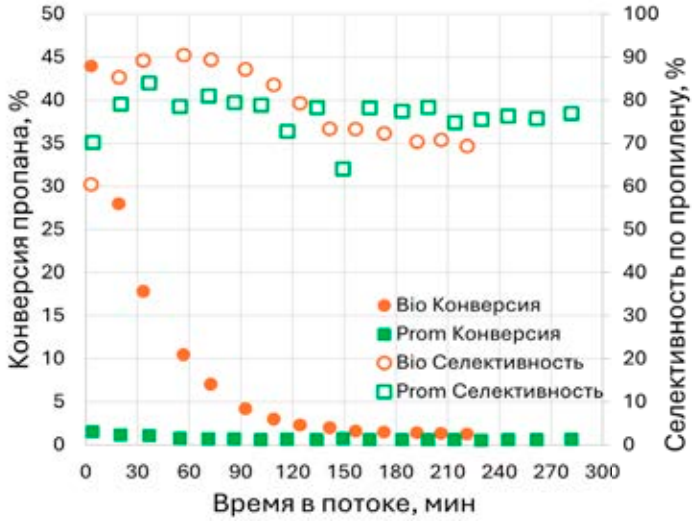


Рис. 3. Зависимости конверсии пропана и селективности по пропилену от времени в потоке для полученных катализаторов для азотно-пропановой газовой смеси при 550 °C.

Выводы

Снижение активности со временем, наиболее выраженное для катализатора Bio, вызвано коксообразованием. Перспективным направлением дальнейших исследований является модификация состава и/или поверхности катализаторов, направленная на повышение устойчивости к закоксованию при сохранении высокой активности и селективности (например, оптимизация соотношения Pt/Zn, введение структурных промоторов или регулирование свойств носителя).

Авторы благодарят Программу развития Московского университета за возможность анализа систем методом РФЭС. Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А21-121011990019-4.

Список литературы

1. Chen S. et al. Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies // Chem. Soc. Rev. 2021. Vol. 50(5). P. 3315–3354.
2. Sattler J.J.H.B. et al. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides // Chem. Rev. 2014. Vol. 114(20). P. 10613–10653.
3. Zhu Y. et al. Lattice-Confined Sn (IV/II) Stabilizing Raft-Like Pt Clusters: High Selectivity and Durability in Propane Dehydrogenation // ACS Catal. 2017. Vol. 7(10). P. 6973–6978.
4. Rodemerck U. et al. Influence of the kind of VOx structures in VOx/MCM-41 on activity, selectivity and stability in dehydrogenation of propane and isobutane // J. Catal. 2017. Vol. 352. P. 256–263.
5. Sattler J.J.H.B. et al. Platinum-Promoted Ga/Al_2O_3 as Highly Active, Selective, and Stable Catalyst for the Dehydrogenation of Propane // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53(35). P. 9251–9256.
6. Chen C. et al. ZnO Nanoclusters Supported on Dealuminated Zeolite β as a Novel Catalyst for Direct Dehydrogenation of Propane to Propylene // ChemCatChem. 2019. Vol. 11(2). P. 868–877.
7. Sun Q. et al. Subnanometer Bimetallic Platinum–Zinc Clusters in Zeolites for Propane Dehydrogenation // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. Vol. 132(44). P. 19618–19627.
8. Schweitzer N.M. et al. Propylene Hydrogenation and Propane Dehydrogenation by a Single-Site Zn2+ on Silica Catalyst // ACS Catal. 2014. Vol. 4(4). P. 1091–1098.
9. Nayak P.P., Datta A.K. Synthesis of SiO_2-Nanoparticles from Rice Husk Ash and its Comparison with Commercial Amorphous Silica through Material Characterization // Silicon. 2021. Vol. 13(4). P. 1209–1214.

Pt-ZnO/SiO_2 for non-oxidative dehydrogenation of propane: the effect of the synthesis method on catalytic properties.

Mikhaylyuk Ya.,* Kaplin I.

**Studen,t 3rd year*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: mikhaylyuk.yab@gmail.com

Pt-ZnO/SiO_2 catalysts synthesized on commercial and biomorphic silica derived from rice husk were investigated. Structural, textural, and surface analyses (SEM, EDS, BET, XPS, TPR-H_2), as well as catalytic tests in propane dehydrogenation at 500 °C, were performed. The catalysts exhibited high selectivity, while the decrease in activity was attributed to coke formation. Modification of the catalyst composition may enhance stability while maintaining high selectivity.

Keywords: propane dehydrogenation, Pt-ZnO/SiO_2, impregnation method, zinc oxide, silica, rice husk, SEM, EDS, BET, XPS, TPR-H_2

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-257-262
УДК 544.473’478

Сравнение структурных и каталитических свойств объемного и нанесенного катализаторов на основе $CaSnO_3$ в прямом дегидрировании этана

Мишанин И.И.,[1*] Мащенко Н.В.,[1] Богдан Т.В.,[2,1] Федосеев Т.В.,[1] Азаров К.В.,[1] Богдан В.И.[1]

*****Старший научный сотрудник*
[1]*Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
E-mail: mishanin@ioc.ac.ru

Проведено прямое дегидрирование этана с использованием объемного $CaSnO_3$ и нанесенного $Pt/CaSnO_3/Al_2O_3$ катализаторов при 500-700°C и атмосферном давлении. Нанесённый катализатор $Pt/CaSnO_3/Al_2O_3$ проявляет высокую селективность по этилену (84%) при 700°C, в то время как объёмный катализатор $CaSnO_3$ быстро дезактивируется. На основе данных СЭМ и РФА о структуре катализаторов дана интерпретация полученных каталитических результатов. Установлено, что носитель γ-Al_2O_3 обеспечивает стабилизацию частиц катализатора в мелкодисперсном состоянии, препятствуя их укрупнению в ходе высокотемпературной реакции, что позволяет сохранить большее число активных центров, ответственных за селективное отщепление водорода.

Ключевые слова: прямое дегидрирование этана, этилен, катализатор $CaSnO_3$, катализатор $Pt/CaSnO_3/Al_2O_3$, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопмя

.

Этилен является одним из ключевых продуктов нефтехимического синтеза, используемым для производства крупнотоннажных полимеров и других ценных соединений. Традиционным методом получения этилена остаётся паровой крекинг — высокотемпературный процесс, характеризующийся высокими энергозатратами. В последние десятилетия благодаря развитию добычи сланцевого газа значительно возросла доступность этана как альтернативного сырья. В связи с этим прямое каталитическое дегидрирование этана (ДЭ) в этилен привлекает внимание как более экономичный и экологичный процесс по сравнению с паровым крекингом [1]. В каталитическом дегидрировании этана наиболее распространенными и эффективными системами традиционно являются катализаторы на основе платины или хрома. Однако применение этих систем сопряжено с существенными недостатками: высокая стоимость платины и токсичность соединений хрома. Кроме того, монометаллические платиновые катализаторы склонны к быстрому закоксовыванию при высоких температурах [1-2]. Это стимулируют разработку более доступных, экологичных и стабильных каталитических систем. Особый интерес в этом отношении представляют каталитические системы на основе олова. Даже монометаллические оловянные системы, например, Sn/SiO_2, демонстрируют высокую активность в дегидрировании алканов

(конверсия пропана до 40%) и исключительную селективность по олефинам (85%) при 600°C [3, 4].

Ранее нами был исследован катализатор станнат кальция в конверсии этанола и изопропанола в сверхкритических условиях [5, 6]. Установлено, что основной процесс, протекающий на поверхности $CaSnO_3$ в данных реакциях, — это дегидрирование. После этого была предпринята попытка использовать объёмную систему $CaSnO_3$ в качестве прекурсора восстановленного олова в реакции катализатора дегидрирования этана [7, 8]. В станнате кальция атомы Ca и Sn распределены равномерно, что решает проблему равномерного распределения активных центров. Однако полученная система, несмотря на высокую начальную активность, продемонстрировала выраженную дезактивацию в ходе реакции. Предположительно, потеря активности связана с образованием крупных частиц Sn^0 в восстановительной атмосфере при высокой температуре.

Известно, что важную роль в стабилизации активных центров катализатора играет носитель. γ-Al_2O_3 благодаря высокой удельной поверхности и термической стабильности остаётся одним из наиболее распространённых материалов для катализаторов дегидрирования [9, 10].

В настоящей работе проведено сравнение каталитических свойств объемного $CaSnO_3$ и нанесенного на γ-Al_2O_3 Pt/$CaSnO_3$ катализаторов.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора

Для получения объемного $CaSnO_3$ и нанесенного Pt/$CaSnO_3$/Al_2O_3 катализаторов использовали водные растворы солей металлов: $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ и нитрат $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Объемный станнат кальция $CaSnO_3$ был получен методом соосаждения из растворов солей, стехиометрическое соотношение металлов Ca:Sn = 1:1. Общая концентрация ионов металлов составляла 1.1 М. При постоянном интенсивном перемешивании к этому раствору медленно, по каплям, добавляли 3.4 М раствор NaOH. Образующийся мелкодисперсный осадок $CaSn(OH)_6$ продолжали перемешивать в течение 1 часа, после чего суспензию выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре. Полученный осадок многократно (не менее 5 раз) промывали дистиллированной водой и снова отстаивали в течение суток. Очищенный продукт сушили при 120°C в течение 8 часов с последующим прокаливанием для получения целевого станната.

Нанесенный катализатор готовили методом пропитки носителя (γ-Al_2O_3) раствором солей олова и кальция. Полученный образец многократно (не менее 5 раз) промывали разбавленным раствором аммиака и затем сушили при комнатной температуре в течение суток, а потом при 120°C в течение 8 часов с последующим прокаливанием при 500°C. После прокаливания образец пропитывали рассчитанным количеством H_2PtCl_6, затем обрабатывали в воздухе при 500°C в течение 4 ч и непосредственно перед реакцией в водороде в течение 2 часов при 650°C.

Исследование каталитической активности

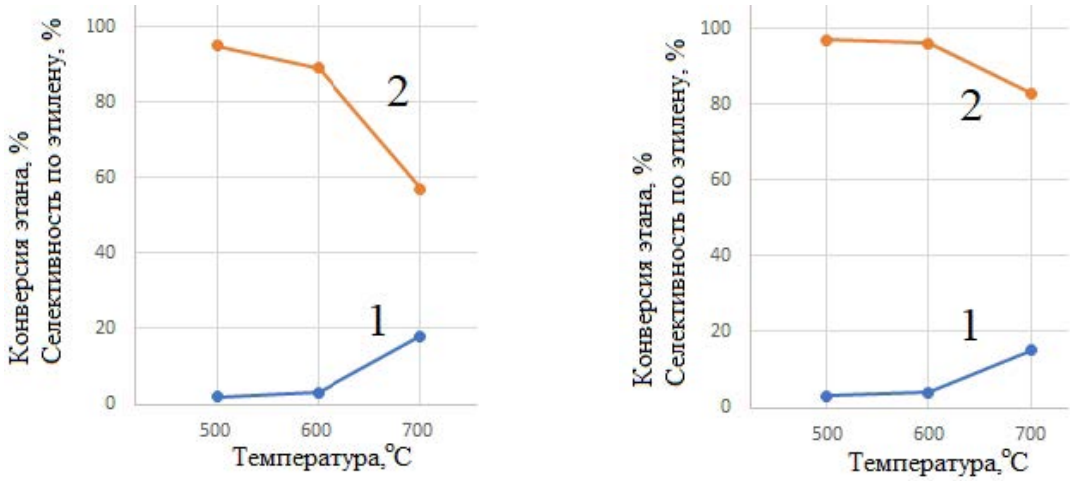
Каталитический эксперимент проводили на проточной установке с использованием реактора из нержавеющей стали при температурах 500, 600 и 700°C. Навеску катализатора (0.3 г) помещали в центральную часть реактора, остальной объем заполняли кварцевым песком. В качестве реакционной среды использовали чистый этан. Объемная скорость подачи этана составляла 30 мл/мин. Состав продуктов реакции анализировали с помощью двух газовых хроматографов ЛХМ-80 с детекторами по теплопроводности. Для разделения углеводородов использовали колонку PoraPak Q, для анализа водорода — колонку с цеолитом CaA (5Å).

Для исследования структуры катализаторов использовали методы рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). РФА проводили на дифрактометре D/Max-2500 ("Rigaku", Япония) с использованием CuKα-излучения.

Микрофотографии СЭМ получали на электронном микроскопе Regulus 8230 ("Hitachi", Япония) с полевой эмиссией (FE-SEM). Съемку проводили в режимах регистрации обратно рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Оптимизацию аналитических измерений проводили в соответствии с ранее описанной методикой [11].

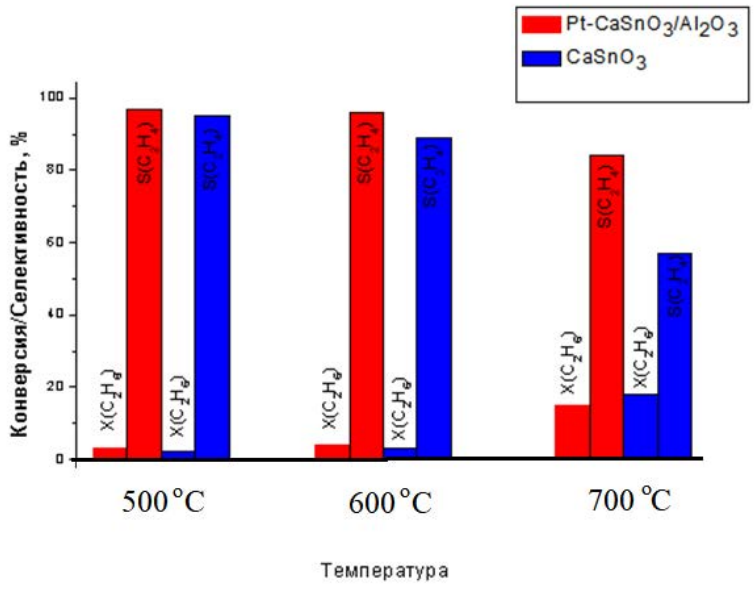
Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены сравнительные каталитические данные для объемного $CaSnO_3$ и нанесенного $Pt/CaSnO_3/Al_2O_3$. При 500–600 °C каталитические системы ведут себя практически одинаково, конверсия этана на уровне 4-5%, селективность по этилену – 90% и выше. При 700°C для обоих катализаторов увеличивается конверсия до 15-18%, при этом селективность по этилену заметно снижается для объемного образца, тогда как для нанесенного катализатора она остается на выском уровне (84 % для нанесенного против против 57% для объемного).



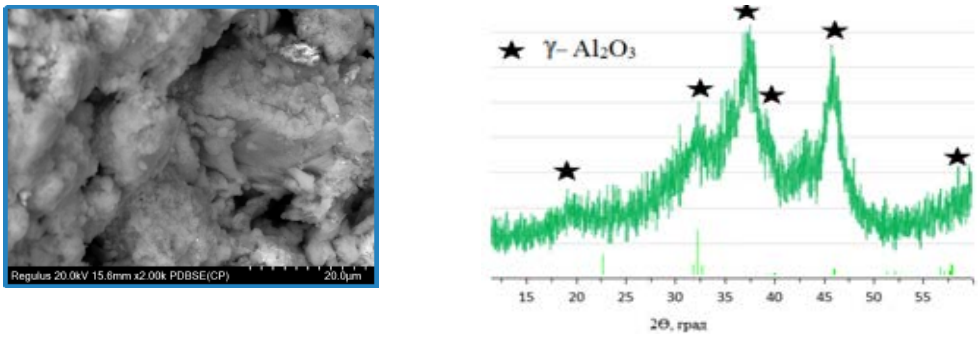
1 – конверсия этана; 2 – селективность по этилену

а *б*

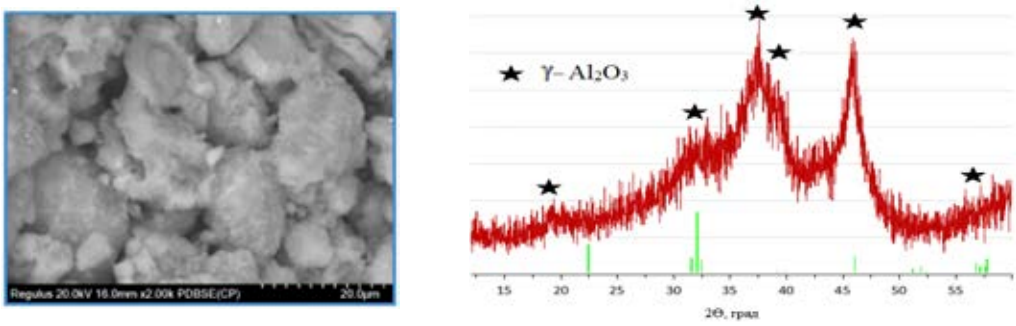


в

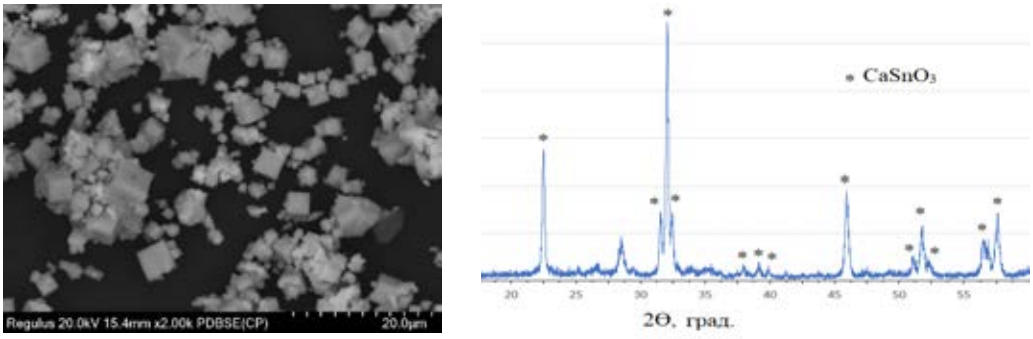
Рис. 1. Результаты каталитического эксперимента m_{cat} = 300 мг, $v(C_2H_6)$ = 30 мл/мин, после 60 мин эксперимента: а) катализатор объемный $CaSnO_3$; б) катализатор $Pt/CaSnO_3/Al_2O_3$; в) сравнение конверсии этана (X) и селективности по этилену (S).



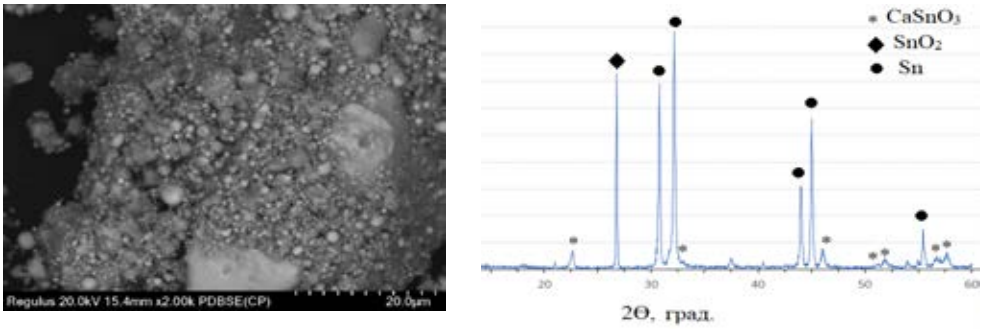
а



б



в



г

Рис. 2. Микрофотографии СЭМ и дифрактограммы: а) $Pt/CaSnO_3/Al_2O_3$ до катализа; б) $Pt/CaSnO_3/Al_2O_3$ после катализа; в) $CaSnO_3$ до катализа; г) $CaSnO_3$ после катализа. На рис. а и б показаны штрих-дифрактограмма станната кальция. Интенсивность рефлексов на дифрактограммах приведена в относительных единицах.

Для интерпретации каталитических результатов проанализируем данные о структуре катализаторов до и после реакции (рис. 2). Микрофотографии СЭМ нанесенной системы до и после реакции практически не отличаются. На дифрактограммах нанесенного катализатора не заметно появления новых кристаллических фаз после реакции, что свидетельствует о стабильности нанесенного катализатора (рис. 2, *а, б*).

Объемный образец до реакции представляет собой микрокубические кристаллы $CaSnO_3$ с примесями аморфной фазы (рис. 2, *в*), а после реакции морфология образца кардинально меняется: появляются частицы сферической формы (рис. 2, *г*). Их образование можно объяснить тем, что в условиях реакции олово восстанавливается до металлического состояния и находится в расплавленном виде, а после охлаждения застывает в виде сферических частиц. Данные РФА подтверждают это предположение: катализатор после реакции состоит в основном из металлического олова, а рефлексы от фазы $CaSnO_3$ малоинтенсивные.

Каталитические результаты, демонстрирующие при 700 °C высокую селективность по этилену катализатора $Pt/CaSnO_3/Al_2O_3$ по сравнению с объёмным $CaSnO_3$, можно связать с эффектом от нанесения активной фазы на высокодисперсный носитель γ- Al_2O_3. По всей видимости, носитель обеспечивает стабилизацию частиц станната кальция в ультрадисперсном состоянии и препятствует восстановлению олова до металлического состояния в ходе реакции, что позволяет сохранить большее число активных центров, ответственных за селективное отщепление водорода.

Выводы

Таким образом, нанесенная на Al_2O_3 каталитическая система на основе станната кальция проявляет высокую селективность (84%) в прямом дегидрировании этана при 700°C, значительно превосходя объемный $CaSnO_3$ (57%) при близких значениях конверсии. Стабилизирующее действие носителя γ-Al_2O_3 подавляет укрупнение частиц катализатора и восстановление олова — ключевую причину дезактивации объемного аналога.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73- 00196, https://rscf.ru/project/24-73-00196/.

Список литературы

1. Saito H., Sekine Ya. Catalytic conversion of ethane to valuable products through non-oxidative dehydrogenation and dehydroaromatization // RSC Adv. 2020 Vol. 10. P. 21427-21453.

2. Iglesias-Juez A., Beale A.M., Maaijen K., Weng T.Ch., Glatzel P., Weckhuysen B.M. A combined in situ time-resolved UV–Vis, Raman and high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy study on the deactivation behavior of Pt and Pt-single bond Sn propane dehydrogenation catalysts under industrial reaction conditions // J. Catal. 2010. Vol. 276. скибаР. 268-279.

3. Wang H., Huang H., Bashir K., Li C. Isolated Sn on mesoporous silica as a highly stable and selective catalyst for the propane dehydrogenation// Appl. Catal. A: Gen. 2020. Vol. 590. Art. 117291.

4. Wang G., Zhang H., Wang H., Zhu Q., Li C., Shan H. The role of metallic Sn species in catalytic dehydrogenation of propane: Active component rather than only promoter // J. Catal. 2016. Vol. 344. P. 606-614.

5. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Мащенко Н.В., Ткаченко О.П., Богдан В.И. Станнаты кальция и магния в каталитической конверсии изопропилового спирта в сверхкритических условиях// Изв. АН. Сер. Хим. 2024. Т. 73. С. 1165-1175.
6. Bogdan T.V., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. Conversion of ethanol over calcium stannate catalyst under supercritical conditions// Mendeleev Commun. 2024. Vol. 34. P. 218-221.
7. Мишанин И.И., Богдан Т.В., Мащенко Н.В., Азаров К.В., Федосеев Т.В., Богдан В.И. Дегидрирование этана в присутствии $CaSnO_3$ в качестве прекурсора катализатора // Кинетика и катализ. 2025. Т. 66. С. 41-47.
8. Мишанин И.И., Богдан Т.В., Мащенко Н.В., Федосеев Т.В., Богдан В.И. Сравнение прямого и окислительного вариантов дегидрирования этана на катализаторе станнате кальция // Научные чтения Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Выпуск 1. Лунинские чтения 12 февраля 2025 г. Сборник статей. М.: КДУ, 2025. С. 164-166.
9. Pham H.N., Sattler J.J.H.B., Weckhuysen B.M., Datye A.K. Role of Sn in the Regeneration of Pt/γ-Al_2O_3 Light Alkane Dehydrogenation Catalysts // ACS Catal. 2016. Vol. 6. № 4. P. 2257-2264.
10. Yu C., Ge Q., Xu H., Li W. Effects of Ce addition on the Pt-Sn/γ-Al_2O_3 catalyst for propane dehydrogenation to propylene// Appl. Catal. A: Gen. 2006. Vol. 315. P. 58-67.
11. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 648-685.

Comparison of structural and catalytic properties bulk and deposited $CaSnO_3$-based catalysts in direct ethane dehydrogenation

Mishanin I.I.,[1*] Mashchenko N.V.,[1] Bogdan T.V.,[2,1] Fedoseev T.V.,[1] Azarov K.V.,[1] Bogdan V.I.[1]

**Senior researcher*

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[2] M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: mishanin@ioc.ac.ru

Direct dehydrogenation of ethane was performed using bulk CaSnO3 and deposited Pt/$CaSnO_3$/Al_2O_3 catalysts at 500-700°C and atmospheric pressure. The applied Pt/CaSnO3/Al_2O_3 catalyst exhibits high selectivity for ethylene (84%) at 700°C, while the bulk $CaSnO_3$ catalyst is rapidly deactivated. Based on the SEM and XRD data on the structure of the catalysts, the interpretation of the obtained catalytic results is given. It has been established that the γ-Al_2O_3 carrier provides stabilization of the catalyst particles in a finely dispersed state, preventing their enlargement during a high-temperature reaction, which makes it possible to preserve a larger number of active sites responsible for selective hydrogen cleavage.

Keywords: direct ethane dehydrogenation, ethylene, catalyst $CaSnO_3$, Pt/$CaSnO_3$/Al_2O_3, XRD, SEM

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-263-267
УДК 544.1

Идентификация структуры продукта присоединения диоксида углерода к флуфенамовой кислоте на основе данных спектроскопии ядерного магнитного резонанса

Мололина А.А.,[1*] Опарин Р.Д.[1], Белов К.В.[1], Дышин А.А.[1], Крестьянинов М.А.[1], Киселев М.Г.[1], Ходов И.А.[1,2]

**Студент, 5 курс специалитета*
[1] Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

[2]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: maa@isc-ras.ru

При взаимодействии флуфенамовой кислоты (ФФК) со сверхкритическим диоксидом углерода, было обнаружено новое соединение, отличающееся по своим спектральным характеристикам от исходного. Чтобы подтвердить и установить структуру получившегося соединения была проведена серия экспериментов в дейтерированном диметилсульфоксиде. Основываясь на полученных одно- (^{1}H, ^{13}C) и двумерных (^{1}H-^{13}C HSQC, ^{1}H-^{13}C HMBC, ^{1}H-^{1}H TOCSY, ^{1}H-^{1}H NOESY) спектральных ЯМР данных, получилось установить, что в результате взаимодействия флуфенамовой кислоты и диоксида углерода на антраниловом фрагменте ФФК образуется сложный эфирный фрагмент С–О–С. Таким образом, в ходе исследования была проведена характеристика химической структуры нового соединения.
Ключевые слова: флуфенамовая кислота, сверхкритический диоксид углерода, квантово- химические расчеты, спектроскопия ЯМР, спектроскопия ИК

Флуфенамовая кислота (ФФК) является представителем группы фенаматов, однако её клиническое использование ограничено из-за низкой растворимости в воде и ряда побочных эффектов. Для улучшения фармакологических свойств ФФК, в частности увеличения растворимости и биодоступности, активно применяются методы микронизации с использованием сверхкритических флюидных технологий. При этом в качестве среды используется сверхкритический диоксид углерода.

Однако при обработке активных фармацевтических ингредиентов в сверхкритических средах необходимо тщательно контролировать их химическую и пространственную структуру, поскольку изменение термодинамических параметров может приводить к нежелательным химическим превращениям. В ходе проведённых исследований было обнаружено, что при взаимодействии флуфенамовой кислоты с сверхкритическом CO_2 ($скCO_2$) в насыщенном растворе происходит химическая реакция, продукт которой существенно отличается по своим спектральным характеристикам от исходного соединения.

Таким образом, целью настоящего исследования является установление структуры продукта реакции флуфенамовой кислоты с диоксидом углерода на основе комплексного анализа данных ЯМР-спектроскопии и квантово-химического моделирования.

Экспериментальная часть

Жидкая фракция образца (V = 0.1 мл) была отобрана из реактора и помещена в ЯМР ампулу (Wilmad, OD = 5 мм). В ампулу был добавлен растворитель (V = 0.35 мл) –

дейтерированный ангидрированный диметилсульфоксид (Sigma-Aldrich, CAS № 2206-27-1). Для регистрации ЯМР спектров использовался спектрометр Bruker Avance III 500, оснащенный 5 мм Bruker TBI probe. Постоянная температура (25 °C) поддерживалась на протяжении всех ЯМР экспериментов с помощью блоков температурного контроля BVT 3000 и BCU 05. Для ускоренного получения информации из 2D ЯМР экспериментов, была использована “супер последовательность” NOAH, позволяющая проводить «одновременную» регистрацию нескольких экспериментов [1]. Обработка результатов эксперимента NOAH позволила получить спектры: ^{1}H-^{13}C HSQC, ^{1}H-^{13}C HMBC, ^{1}H-^{1}H COSY, ^{1}H-^{1}H NOESY.

Результаты и их обсуждение

Для определения и подтверждения химической структуры нового соединения, являющегося продуктом химической реакции флуфенамовой кислоты с диоксидом углерода, была проведена расшифровка ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектров в ДМСО-д$_6$. Отметим, что на спектрах наблюдаются сигналы, принадлежащие как атомам ФФК, так и нового соединения (Obj). Данный факт существенно усложнил интерпретацию и описание экспериментальных данных, в связи с чем все последующие результаты приведены в контексте сравнения спектров Obj и ФФК в ДМСО-д$_6$, для удобства выделения интересующих резонансных сигналов. Расшифровка ЯМР спектров ФФК в ДМСО-д$_6$ была проведена ранее и представлена в литературе [2]. Анализ и сравнение спектров ^{1}H ЯМР (рис. 1) позволил выявить резонансные сигналы соответствующих атомам водорода флуфенамовой кислоты, которые не претерпевали существенных изменений химического сдвига в смеси с объектом исследования. В области слабого поля расположены сигналы OH (13.28 ppm) и NH (9.83 ppm) групп ФФК, кроме того, хорошо различимы сигналы протонов H6 (8.01 ppm) и H7/9/10 (7.52 ppm) ФФК. Явным отличие в приведенных на рис. 1 спектрах является интенсивный резонансный сигнал при 8.52 ppm. При ближайшем рассмотрении было обнаружено, что данный резонансный сигнал имеет два ярко выраженных вклада на 8.59 ppm и 8.57 ppm. По положению и характерной форме линий, данные сигналы были отнесены к NH и OH группам объекта исследования соответственно. Последующий анализ показал, что в области от 6 до 7.5 ppm расположены 3 характерных резонансных сигналов ароматических протонов ФФК (H5; H8/12; H11) [2].

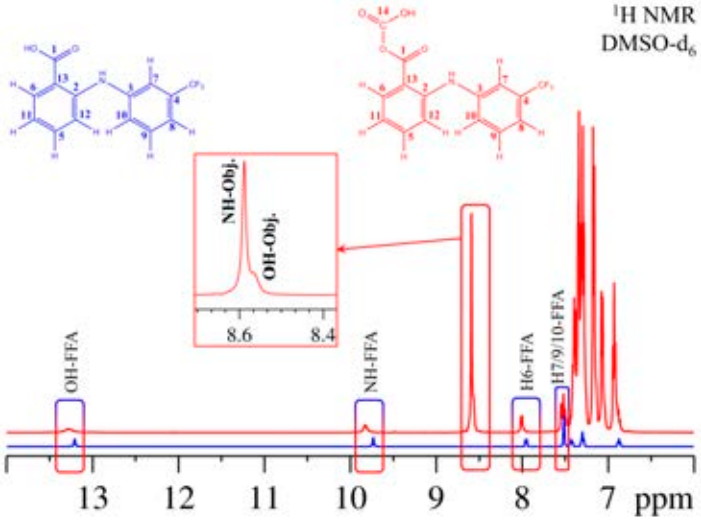


Рис. 1. ^{1}H ЯМР спектр исследуемого образца в ДМСО-д$_6$ (красная линия) и спектр флуфенамовой кислоты в ДМСО-д$_6$ (синяя линия)

Для дальнейшего анализа структуры был проанализирован фрагмент ^{1}H ЯМР спектра в диапазоне от 6.65 ppm до 7.75 ppm (рис. 2). В этом частотном диапазоне расположены интенсивные резонансные сигналы атомов водорода циклических фрагментов исследуемого объекта. Первичное отнесение сигналов соответствующим группам атомов выполнено на основе информации о тонкой структуре. Так триплетные сигналы при 7.39 ppm (^{3}J = 8.02 Hz), 7.29 ppm (^{3}J = 7.49 Hz) и 6.93 ppm (^{3}J = 7.17 Hz) могут относиться к атомам водорода H9, H5 и H11, в произвольном порядке. В тоже время дуплетные сигналы при 7.17 ppm (^{2}J = 8.18 Hz) и 7.07 ppm (^{2}J = 6.98 Hz) могут относиться к атомам H12, H6 и H8. Вместе с тем интенсивность сигналов, также позволила получить определенную информацию о количестве резонансных сигналов в определенном частотном диапазоне, что позволило исключить влияние эффектов перекрывания сигналов ФФК и Obj.

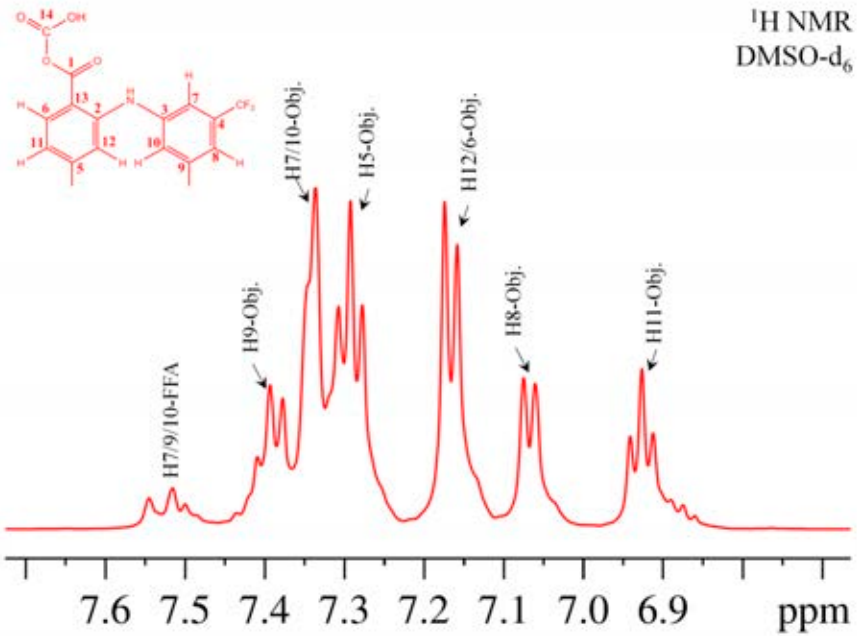


Рис. 2. Фрагмент ^{1}H ЯМР спектра исследуемого образца в ДМСО-д$_6$

Полученная информация служила отправной точкой для более детального отнесения, для которого были задействованы данные спектров ^{13}C (рис. 3), ^{1}H-^{13}C HSQC и ^{1}H-^{13}C HMBC (рис. 4).

На спектре ^{13}C ЯМР также наблюдались сигналы, относящиеся как к ФФК, так и к Obj. Отметим, что сигналы на спектре ^{13}C ЯМР для ФФК также не претерпевали существенных изменений, в связи с чем их выявление не составляло труда (рис. 3 – синяя линия). В то время как спектральная картина для исследуемого объекта значительно отличалась.

Анализ 2D ЯМР спектров подтвердил ранее выдвинутые предположения об отнесении резонансных сигналов: действительно, два «новых» резонансных сигнала на ^{1}H ЯМР спектре при 8.59 ppm и 8.57 ppm относятся к протонам NH и OH групп объекта исследования, поскольку не формируют кросс-пика на спектре ^{1}H-^{13}C HSQC. Вместе с тем, на спектре наблюдается весьма однозначное разделение кросс-пиков по интенсивностям, так более интенсивные сигналы относятся к взаимодействиям внутри молекул объекта исследования (рис. 4а – синие обозначения), а менее интенсивные – к ФФК (рис. 4а – красные обозначения).

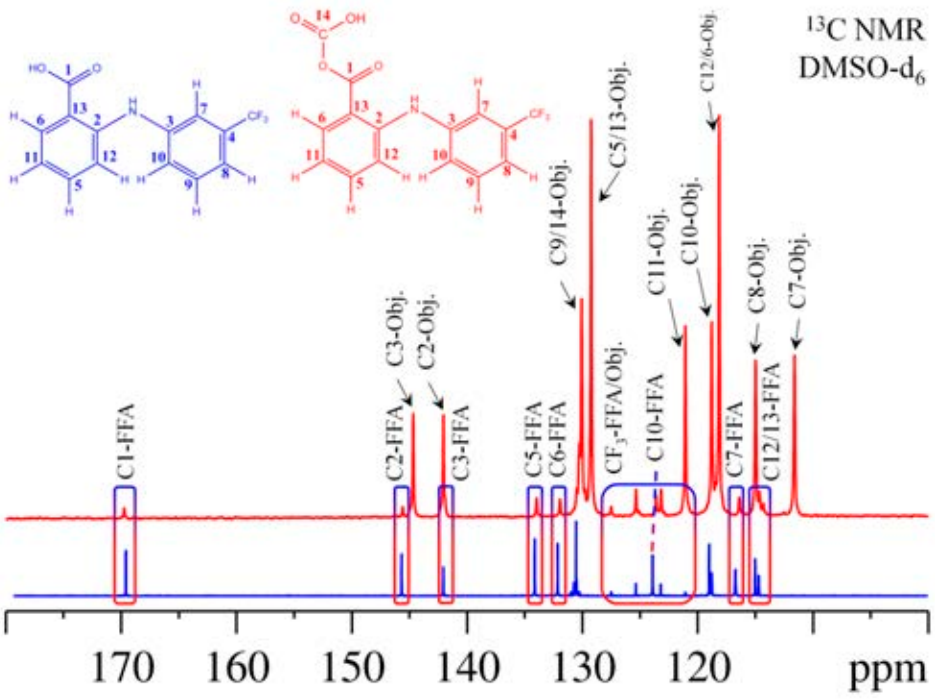
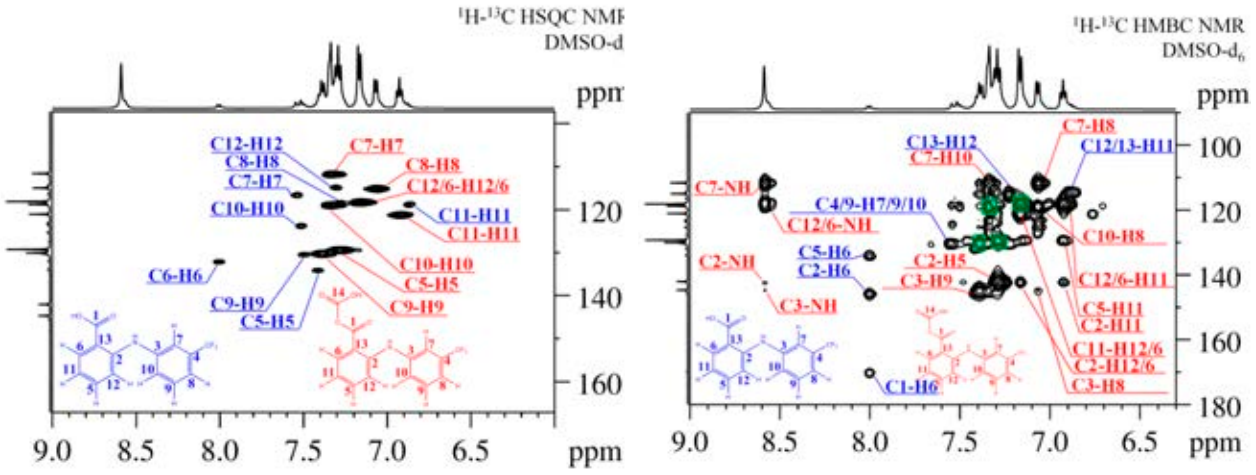


Рис. 3. ^{13}C ЯМР спектр исследуемого образца в ДМСО-д$_6$ (красная линия) и спектр флуфенамовой кислоты в ДМСО-д$_6$ (синяя линия).



а б

Рис. 4. (а) ^{1}H-^{13}C HSQC, (б) ^{1}H-^{13}C HMBC ЯМР спектры исследуемого вещества в ДМСО-д$_6$. Кросс-пики соответствующие взаимодействиям водорода и углерода в структуре FFA (синий) и Obj. (красный). Зеленым обозначены остаточные сигналы HSQC.

Выводы

Таким образом, анализ спектров ^{1}H-^{13}C HSQC позволил провести первичное отнесение сигналов углерода на спектре ^{13}C ЯМР, связанных с атомами водорода одной химической связью (C7, C8, C12/6, C11, C10, C5 и C9). Однако, для окончательного подтверждения полученного отнесения необходимо провести анализ данных ^{1}H-^{13}C HMBC спектра. (Рисунок 4b). Полученные результаты подтверждают и значительно

дополняют ранее обсуждаемые предположения. На спектре ^{13}C ЯМР в области слабого поля расположены два интенсивных сигнала, принадлежащие атомам углерода C3 и C2, причем, с атомом углерода C3 связан протон H8, находящиеся в одном цикле, в то время как с C2 связаны протоны H12/6, H5 и H11 – также относящиеся к одному циклическому фрагменту. Аналогичные рассуждения были применены к остальным кросс-пикам на спектре ^{1}H-^{13}C HMBC, что позволило восстановить структуру исследуемого объекта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00257-П.

Список литературы

1. Kupce E., Claridge T.D.W. NOAH: NMR Supersequences for Small Molecule Analysis and Structure Elucidation // Angew. Chem. 2017. Vol. 56. P. 11779-11783.
2. Khodov I.A., Belov K.V., Krestyaninov M.A., Dyshin A.A., Kiselev M.G. Investigation of the Spatial Structure of Flufenamic Acid in Supercritical Carbon Dioxide Media via 2D NOESY // Materials 2023. Vol.16(4). Art. 1524.

Identification of the Structure of the Carbon Dioxide Addition Product to Flufenamic Acid Based on Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Mololina A.A.,[1*] Oparin R.D.[1], Belov K.V.[1], Dyshin A.A.[1], Krestyaninov M.A.[1], Kiselev M.G.[1], Khodov I.A.[1,2]

*Student, 5th-year

[1]G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
[2]N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia
E-mail: maa@isc-ras.ru

When flufenamic acid (FFA) interacted with supercritical carbon dioxide (scCO2), a new compound was discovered that differed in its spectral characteristics from the original compound. To confirm and establish the structure of the resulting compound, a series of experiments were conducted in deuterated dimethyl sulfoxide. Based on the obtained one-dimensional (^{1}H, ^{13}C) and two-dimensional (^{1}H-^{13}C HSQC, ^{1}H-^{13}C HMBC, ^{1}H-^{1}H TOCSY, ^{1}H-^{1}H NOESY) NMR spectral data, it was established that the interaction of flufenamic acid and carbon dioxide results in the formation of a C–O–C ester fragment at the anthranilate moiety of FFA. Thus, the chemical structure of the new compound was characterized during the study.

Keywords: flufenamic acid, supercritical carbon dioxide, quantum chemical calculation, NMR spectroscopy, IR spectroscopy

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-268-271
УДК 544.478:546.92:546.73:549.67

Влияние условий синтеза на активность PtCo/ZSM в селективном окислении CO в присутствии водорода

Монина Т.С.,[1*] Гараева А.Т.,[1] Кротова И.Н.,[1] Удалова О.В.,[2] Дворяк С.В.,[1] Шилина М.И.[1]

**Студент*
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: monina.ts.@mail.ru

В работе получены высокоэффективные катализаторы PtCo/ZSM с низким содержанием Pt для селективного окисления CO в избытке водорода (CO-PROX). Катализаторы синтезировали с использованием цеолитов разной морфологии из разных прекурсоров платины $(NH_4)_2PtCl_6$ и полиядерного комплекса ацетата платины $Pt_9(CH_3COO)_{23}$. Порядок введения металлов варьировали. Взаимодействие катионов кобальта и платины на поверхности цеолитов создает новые активные каталитические центры и предотвращает агрегацию платины. Наибольшую активность проявляет биметаллический образец на основе ацетатного комплекса Pt.

Ключевые слова: катализ, окисление, монооксид углерода, водород, очистка, цеолиты, ацетатный комплекс платины, кобальт

Разработка катализаторов селективного окисления CO в присутствии водорода (CO-PROX) остается актуальной задачей в рамках решения проблемы очистки водорода от примесей CO для применения в топливных элементах [1]. Одним из путей повышения эффективности катализаторов CO-PROX является использование биметаллических систем, включающих платину и переходный металл, среди которых наиболее интересен кобальт из-за его высокой активности [2] и сильного синергетического эффекта с платиной [3]. Перспективно для синтеза образцов использование цеолита в силу особенностей строения. Целью данной работы явилась разработка катализатора с малым содержанием платины на основе цеолитов ZSM-5 и ZSM-23, модифицированных ионами платины и кобальта, для получения высокой активности при относительно низких температурах.

Экспериментальная часть

Характеристики исходных цеолитов ZSM-5 и ZSM-23 представлены в Таблице 1. Водородную форму цеолита ZSM-5 получали прокаливанием исходного цеолита при 550 °C в токе воздуха 8 ч. Синтез образцов осуществляли методом пропитки по влагоемкости. Металлы вводили последовательно. В качестве прекурсоров платины использовали $(NH_4)_2PtCl_6$ и многоядерный комплекс $Pt_9(CH_3COO)_{23}$, известный как «платиновая синь», синтезированный, как описано в [4]. Когда применяли «платиновую синь», цеолиты пропитывали раствором ацетатного комплекса платины в ледяной уксусной кислоте с последующей сушкой и термообработкой при 300 °C, образцы обозначали Pt(S). В случае использования гексахлороплатината аммония, цеолиты

пропитывали водным раствором $(NH_4)_2PtCl_6$ с последующей сушкой и прокалкой при 120 и 450 ºС в токе воздуха, после чего восстанавливали в водороде при 170 ºС 3 ч, в обозначении образцов использовали Pt(N). Кобальт вводили из водного раствора $Co(CH_3COO)_2$ с сушкой и прокалкой при 120 ºС 8 ч и при 450 ºС 3 ч в токе воздуха. Порядок введения металлов варьировали. При использовании цеолита ZSM-5 в названии указывали Z-5, при использовании ZSM-23 – Z-23. Цифры в названии образцов катализаторов соответствуют содержанию металла (масс.%), рассчитанному на 1 г цеолита. Содержание Pt (0.2 % масс.) и кобальта (2.5 % масс.) контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Все катализаторы хранили на воздухе и активировали перед каталитическими испытаниями путем нагревания в течение 1 часа при температуре 370 °С в He.

Таблица 1. Характеристики исходных цеолитов

Тип цеолита	Фирма-изготовитель	Мольное отнош. SiO_2/Al_2O_3	Катионная форма	Площадь поверхности, $м^2/г$
ZSM-5	Zeolyst	55	Аммиачная	420
ZSM-23	Нижегородские сорбенты	84	Водородная	320

Исследование поверхности катализаторов методом СЭМ проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6000 NeoScope (“JEOL”, Япония) со встроенным рентгеновским анализатором EX-230 для энергодисперсионного анализа (ЭДА). Изображения регистрировали в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 10–15 кВ. Режим детектирования сигнала – SEI (изображение во вторичных электронах). Для анализа образцов методом РФЭС использовали спектрометр «Axis Ultra DLD» («Kratos Analytical», Великобритания) с энергией пропускания анализатора 160 и 40 эВ. Исследования методом Фурье ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИК ДО) проводились на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 в диапазоне 6000–900 $см^{-1}$, снабженном приставкой диффузного отражения. Образцы предварительн термовакуумировали. Каталитическое окисление осуществляли в проточном режиме в кварцевом реакторе при температурах 50–250 °С и атмосферном давлении циклами нагревания–охлаждения (2–4 цикла) с использованием исходной газовой смеси $CO:O_2:H_2:He$ = 1:1:49:49 (% об.). Состав газовой смеси на выходе из реактора анализировали с помощью хроматографа Crystal 2000, оснащенного детектором по теплопроводности. Для оценки каталитической активности образцов использовали конверсию CO при температурах 70 и 150 ºС (X_{70} и $X_{150,}$ %), максимальную конверсию CO (X_{max}, %) и температуру ее достижения (T_{max}, ºС), а также интервал поддержания 100 % конверсии CO (ΔT_{100} °С).

Результаты и их обсуждение

По данным сканирующей электронной микроскопии в синтезированных образцах платина и кобальт равномерно распределены по поверхности образцов, что говорит о возможности их контакта. По данным РФЭС электронное состояние платины и кобальта изменяется в биметаллическом образце по сравнению с монометаллическими аналогами, что свидетельствует о взаимодействии металлов на поверхности биметаллических композитов. По данным ИК-спектроскопии ДО адсорбированного монооксида углерода дисперсность платины увеличивается в присутствии ионов кобальта на поверхности цеолитов.

Синтезированные катализаторы активны в реакции CO-PROX. Температурные зависимости конверсии CO носят экстремальный характер, проходя через максимум. Наблюдаемое снижение конверсии CO при дальнейшем повышении температуры связано с протеканием побочной реакции окисления водорода. Каталитические

характеристики (X_{70}, X_{150}, X_{max}, T_{50}, T_{max}) для моно- и биметаллических цеолитов с разными прекурсорами Pt и цеолитов разной морфологии приведены в таблицах 2, 3.

Таблица 2. Конверсия CO при 150 °C (X_{150}), максимальная конверсия CO (X_{max}) и температура ее достижения (T_{max}) для монометаллических образцов

Катализатор	X_{150}, %	X_{max}, %	T_{max}, °C
0.2Pt(N)/Z-23	26	62	210
0.2Pt(N)/Z-5	27	65	210
0.2Pt(S)/Z-5	35	77	190
2.5Co/Z-23	35	78	210
2.5Co/Z-5	36	79	210

Как видно из приведенных данных, на всех монометаллических катализаторах вне зависимости от применяемого цеолита 100 % конверсии CO не достигается. Среди Pt-содержащих образцов наиболее активен катализатор на основе ацетатного комплекса платины, на котором максимальная конверсия CO наблюдается при меньшей температуре. Совместное введение платины и кобальта на поверхность цеолитов приводит к существенному возрастанию каталитической активности. В зависимости от состава катализаторов окисление CO со 100 % конверсией происходит в широком диапазоне температур 70–130 °C. Наблюдаемый синергизм каталитического действия Pt и Co обусловлен взаимодействием металлов на поверхности и в каналах цеолита.

Таблица 3. Состав образцов, порядок введения металла и каталитические характеристики образцов CoPt/Z в CO-PROX

Катализатор	Порядок введения	X_{70}*, %	T_{50}*, °C	X_{max}, %	T_{max}, °C	ΔT_{100}
Pt(N)/Co/Z-23	1-Co, 2-Pt	9	107	98	130	-
Co/Pt(N)/Z-23	1-Pt, 2-Co	10	102	92	130	-
Pt(N)/Co/Z-5	1-Co, 2-Pt	21	78	100	110	110-130
Co/Pt(N)/Z-5	1-Pt, 2-Co	22	77	100	100	100-130
Pt(S)/Co/Z-5	1-Co, 2-Pt	48	71	100	**70**	**70-110**
Co/Pt(S)/Z-5**	1-Pt, 2-Co	32	77	100	70	70-90

*первый цикл, стадия нагревания; ** данные работы [5]

Из данных таблицы 3 видно, что катализаторы на основе цеолита ZSM-5 проявляют большую активность по сравнению с аналогичными образцами на основе ZSM-23, 100% конверсия CO на которых не достигается. ZSM-5 обладает структурой прямых и аксиальных каналов в отличие от цеолита ZSM-23, имеющего только прямые каналы. Кроме того, используемые носители отличаются содержанием атомов Al в каркасе цеолита (таблица 1), и, следовательно, кислотными свойствами.

Природа прекурсора платины оказывает значительное влияние на каталитическую активность, что показано на основе цеолита ZSM-5. Биметаллические образцы, полученные из ацетатного комплекса Pt, позволяют достичь 100 % конверсии CO при более низких температурах по сравнению с катализаторами, приготовленными с использованием гексахлорплатината аммония. На образцах Pt(S)/Co/Z-5 100% конверсия CO достигается при 70 °C в сравнении с 110 °C для Pt(N)/Co/Z-5, а температурный интервал сохранения 100 % конверсии CO расширен на 40 °C в более низкотемпературную область по сравнению с Pt(N)/Co/Z-5 и составляет 70–110 °C.

Кроме того, порядок введения катионов металла также влияет на каталитическую активность и зависит от используемого прекурсора платины. В случае $(NH_4)_2PtCl_6$ биметаллические композиты, полученные с разной последовательностью введения

металлов, проявляют близкую каталитическую активность. Однако при использовании ацетатного комплекса платины порядок введения компонентов оказывается важен. Из таблицы 3 видно, что катализатор Pt(S)/Co/Z-5, приготовленный введением платины на поверхность ZSM-5, предварительно модифицированную ионами кобальта, обеспечивает наиболее широкий температурный интервал 100% конверсии CO (ΔT_{100}) 70–110 °C в низкотемпературной области.

Выводы

Варьирование прекурсоров платины, использование цеолитов разной морфологии и оптимизация условий синтеза позволили получить активные Pt-Co катализаторы с малым содержанием Pt (0.2 % масс.) для селективного окисления CO в избытке водорода. Наибольшую эффективность в реакции CO-PROX проявляет каталитическая система 0.2Pt(S)/2.5Co/Z-5, синтезированная на основе ацетатного комплекса платины, обеспечивающая 100 % конверсию CO при низких температурах в интервале 70–110 °C, что сравнимо с известными Pt катализаторами с большим содержанием платины.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ, в рамках государственного задания МГУ (№ АААА-А21-121011590090-7). Авторы выражают благодарность Столярову И.П., Черкашиной Н.В. за синтез ацетатного комплекса платины.

Список литературы

1. Liu J., Hensley A.J.R., Giannakakis G., Therrien A.J., Sukkar A., Schilling A.C., Groden K., Ulumuddin N., Hannagan R.T., Ouyang M. Developing single-site Pt catalysts for the preferential oxidation of CO: A surface science and first principlesguided approach // Appl. Catal. B-Environ. 2021. Vol. 284. P. 119716-119724.
2. Royer, S., Duprez, D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides // ChemCatChem. 2011. Vol. 3. P. 24-65.
3. Nuñez N.E., Bideberripe H.P., Mizrahi M., Ramallo-López J.M., Casella M.L., Siri G.J. CO selective oxidation using Co promoted Pt/γ-Al_2O_3 catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. P. 19005–19013.
4. Cherkashina N.V., Kochubey D.I., Kanazhevskiy V.V., Zaikovskii V.I., Ivanov V.K., Markov A.A., Klyagina A.P., Dobrokhotova Z.V., Kozitsyna N.Y., Baranovsky I.B. Platinum acetate blue: Synthesis and characterization // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. P. 8397-8406.
5. Shilina M., Krotova I., Nikolaev S., Cherkashina N., Stolarov I., Udalova O., Maksimov S., Rostovshchikova T. Advanced PtCo Catalysts Based on Platinum Acetate Blue for the Preferential CO Oxidation in H_2-Rich Mixture // Catalysts. 2024. Vol. 14. P. 484-502.

Influence of synthesis conditions on the activity of PtCo/ZSM in the preferential CO oxidation in H_2-rich mixture

Monina T.S.,[1*] Garaeva A.T.,[1] Krotova I.N.,[1] Udalova O.V.,[2] Dvoryak S.V.,[1] Shilina M.I.[1]

**Student*

[1] M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

[2] Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

E-mail: monina.ts@mail.ru

This work presents highly efficient PtCo/ZSM catalysts with a low Pt content for the preferential oxidation of CO in excess hydrogen (CO-PROX). The catalysts were synthesized using zeolites of varying morphologies from different platinum precursors: $(NH4)_2PtCl_6$ and polynuclear platinum acetate complex $Pt_9(CH_3COO)_{23}$. The order of metal introduction was varied. The interaction of cobalt and platinum cations on the zeolite surface creates new active catalytic sites and prevents platinum aggregation. The bimetallic sample based on the platinum acetate complex exhibited the highest activity.

Keywords: catalysis, CO oxidation, H_2, purification, zeolites, platinum acetate blue, cobalt

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-272-275
УДК 544.18

Применимость TD-DFT для расчета спектральных характеристик нейтральной формы хромофора зеленого флуоресцентного белка

Никитин К.Ю.,* Щербинин А.В.

**Студент, 4 курс специалитета*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: kirill.iu.nikitin@chemistry.msu.ru

В работе проведено сравнительное исследование характеристик одно- и двухфотонного поглощения $S_0 \rightarrow S_1$ нейтральной формы хромофора зеленого флуоресцентного белка в газовой фазе методами нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) с использованием семейства функционалов LC-BLYP(μ) с коррекцией на дальних расстояниях и двухэкспонентного базисного набора с добавлением диффузных функций на некоторых атомах. Показано, что не существует единого значения параметра смешивания μ, при котором удавалось бы добиться совпадения сразу нескольких спектральных характеристик (энергии возбуждения и силы одно- и двухфотонного поглощения) с эталонными литературными данными.

Ключевые слова: однофотонное поглощение, двухфотонное поглощение, нейтральная форма хромофора зеленого флуоресцентного белка, нестационарная теория функционала плотности

Двухфотонная спектроскопия находит широкое применение, в частности, в исследованиях биосистем на молекулярном уровне. С ее помощью можно получить достаточно четкое визуальное изображение глубоких слоев биологических тканей малоинвазивным путем. Значительный интерес к характеристикам двухфотонного поглощения вызвал появления в литературе большого количества теоретических работ, посвященных оценкам этих характеристик методами квантовой химии. Однако в этом случае возникают вопросы, связанные с выбором адекватного уровня теории, базисного набора и других параметров расчетной схемы. Работ, в которых проводилось бы систематическое исследование указанных проблем, достаточно мало.

Целью данной работы является анализ оценок энергии низшего вертикального возбуждения $S_0 \rightarrow S_1$, а также сил осцилляторов однофотонного и сил двухфотонного поглощения нейтральной формы хромофора зеленого флуоресцентного белка (GFP-n) в газовой фазе, получаемых методами TD-DFT на основе семейства функционалов LC-BLYP(μ) с коррекцией на дальних расстояниях и двухэкспонентного базисного набора с добавлением диффузных функций на некоторых атомах.

Методическая часть

Характерной чертой функционалов с коррекцией на дальних расстояниях, например, семейства LC-BLYP(μ), является выделение в потенциале межэлектронного отталкивания ближней и дальней области с помощью тождественного соотношения [1]:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1-\mathrm{erf}\,(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\mathrm{erf}\,(\mu r_{12})}{r_{12}},$$

где μ – параметр смешивания. Первое слагаемое используется для вычисления вклада ближней области в обменный потенциал по формулам теории функционала плотности, а

второе – для вычисления вклада дальней области по модифицированной формуле обменного интеграла в теории Хартри-Фока. В литературе имеется опыт применения указанной коррекции функционала на дальних расстояниях при описании, в частности, возбужденных состояний с переносом заряда (см., например, [2] и ссылки в ней).

Расчеты были выполнены в рамках модифицированного двухэкспонентного базисного набора aug(HNO)-cc-pVDZ с добавлением диффузных функций только на атомах, находящихся на периферии молекулы хромофора (рис. 1). Использование стандартного базиса aug-cc-pVDZ с диффузными функциями на всех атомах приводило к проблеме приближенной линейной зависимости (матрица перекрывания базиса имела 8 собственных значений меньше 10^{-5}), поэтому данный базис в расчетах не применялся. Найдено, что замена базиса aug-cc-pVDZ на aug(HNO)-cc-pVDZ приводит к различиям в оценке энергии перехода $S_0 \rightarrow S_1$ менее 1 %, а в силе осциллятора и силе двухфотонного поглощения менее 3 %.

В качестве эталонного метода для сравнения оценок спектральных величин в рамках метода TD-DFT с функционалом LC-BLYP(μ) был выбран приближенный метод связанных кластеров 2-ого порядка (CC2), использованный для аналогичной цели в работе [3]. Расчет силы двухфотонного поглощения был выполнен с помощью теории квадратичного отклика [4], реализованной в программном пакете GAMESS US [5,6] с использованием которого были выполнены все расчеты в данной работе.

Геометрия основного состояния хромофора (рис. 1) была взята из работы [3], в которой она была получена методом MP2 в базисном наборе def2-TZVPP.

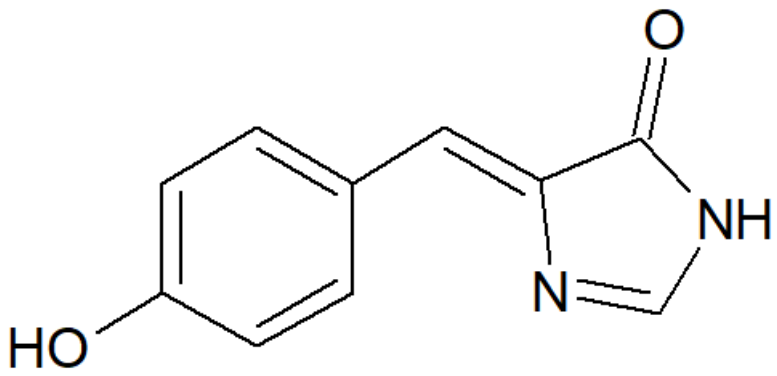


Рис. 1. Структура хромофора GFP-n.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены рассчитанные в данной работе энергии возбуждения и силы осциллятора перехода $S_0 \rightarrow S_1$ хромофора GFP-n. Видно, что удается добиться совпадения расчетных значений с эталонными литературными данными (CC2) [3], но при разных параметрах смешивания μ: ~0.3 и ~0.55, соответственно.

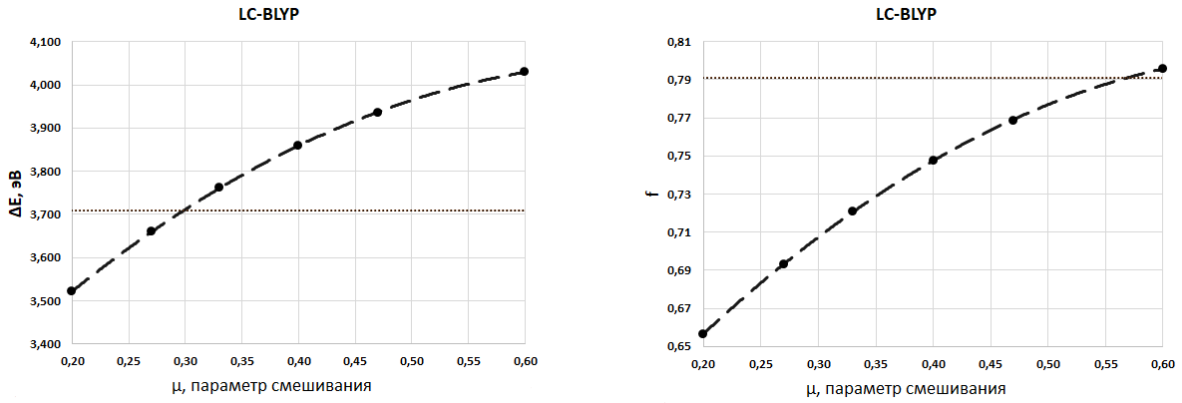


Рис. 2. Энергия возбуждения (слева) и сила осциллятора (справа) перехода $S_0 \rightarrow S_1$, полученная методом TD-LC-BLYP(μ) в зависимости от μ. Горизонтальная линия – эталонные данные (CC2).

На рис. 3 представлены отклонения силы двухфотонного перехода $S_0 \rightarrow S_1$, полученные методом TD-LC-BLYP(μ) в зависимости от параметра смешивания μ, от эталонного значения (CC2) [3]. Добиться совпадения рассчитанных значений с эталонным не удается ни при каких μ; минимальное отклонение наблюдается при $\mu \cong 0{,}4$.

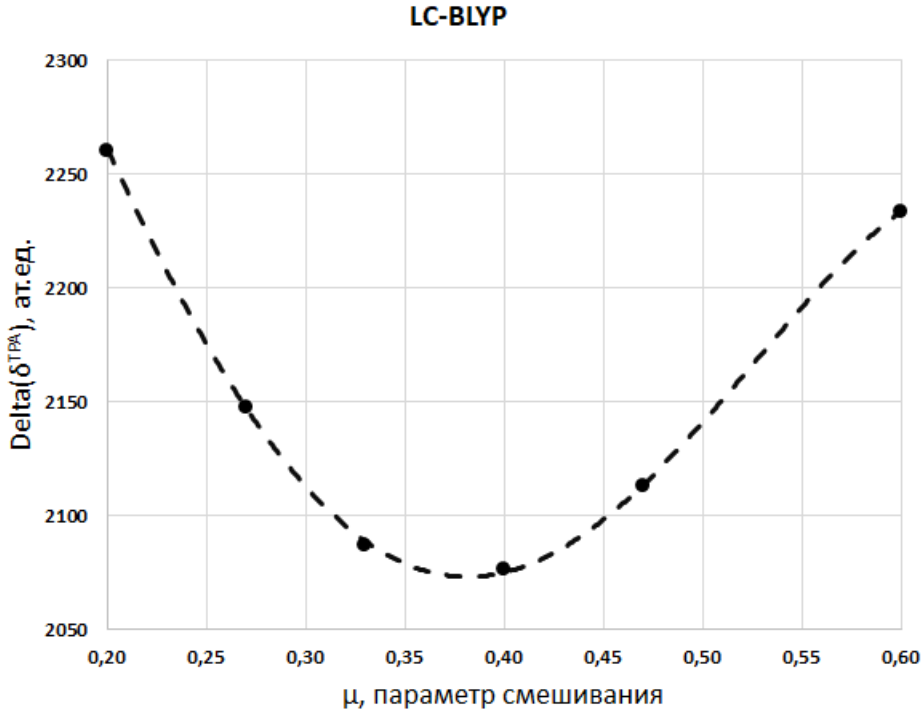


Рис. 3. Отклонение силы двухфотонного поглощения $S_0 \rightarrow S_1$, полученной методом TD-LC-BLYP(μ) в зависимости от параметра смешивания μ, от эталонного значения (CC2).

Выводы

На примере перехода $S_0 \rightarrow S_1$ хромофора GFP-n в газовой фазе показано, что не удается подобрать единого значения параметра смешивания в функционале LC-BLYP(μ), при котором можно добиться одновременного совпадения нескольких рассчитанных

спектральных характеристик (энергии возбуждения и силы одно- и двухфотонного поглощения) с имеющимися эталонными данными (CC2).

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер 121031300176-3, с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера RSC Tornado лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Список литературы

1. Tawada Y., Tsuneda T., Yanagisawa S., Yanai T., Hirao K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 120. P. 8425-8433.
2. Юренев П.В., Щербинин А.В., Степанов Н.Ф. Применимость методов TD-DFT для расчета электронного спектра поглощения гексаамминорутения (II) в водном растворе // Ж. физ. химии. 2010. Т. 84. С. 44-48.
3. Grabarek D., T. Andruniów. Assessment of Functionals for TDDFT Calculations of One- and Two-Photon Absorption Properties of Neutral and Anionic Fluorescent Proteins Chromophores // J. Chem. Theory Comput. 2019. Vol. 15. P. 490-508.
4. Zahariev F., Gordon M.S. Nonlinear response time-dependent density functional theory combined with the effective fragment potential method // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 140. Art. 18A523.
5. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. Jr. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347-1363.
6. Gordon M.S., Schmidt M.W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later, in Theory and Applications of Computational Chemistry / ed. Clifford E. Dykstra, Gernot Frenking, Kwang S. Kim, Gustavo E. Scuseria. Elsevier: Amsterdam, 2005. P. 1167-1189.

Applicability of TD-DFT to the calculation of spectral characteristics of the neutral form of the green fluorescent protein chromophore

Nikitin K.Yu.,* Scherbinin A.V.

**Student, 4-th year*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: kirill.iu.nikitin@chemistry.msu.ru

This paper presents a comparative study of the characteristics of one- and two-photon absorption $S_0 \rightarrow S_1$ of the neutral form of the green fluorescent protein chromophore in the gas phase using time-dependent density functional theory (TD-DFT) methods. The LC-BLYP(μ) family of functionals with long-range correction and a double-zeta basis set with the addition of diffuse functions on some atoms is used. It is shown that there is no single value of the mixing parameter μ that would allow several spectral characteristics (excitation energy and strength of one- and two-photon absorption) to coincide with the reference literature data.

Keywords: one-photon absorption, two-photon absorption, neutral form of the green fluorescent protein chromophore, time-dependent density functional theory

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-276-279
УДК 54.057:547-326

Получение и теоретическая оценка биологической активности сложных эфиров 3,5-динитробензойной кислоты

Норкина Д.Д.,* Путис С.М.

**Студент*
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), инженерно-технологический факультет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: sergey_mi79@mail.ru

На основании 3,5-динитробензойной кислоты были получены сложные эфиры методом кислотно-катализируемой этерификации с выходом от 32 до 90 %. Для полученных эфиров была выполнена оценка биологической активности с помощью программы PASS Online, а также молекулярное моделирование методом «молекулярного докинга» с использованием программы «SwissDock». Было выявлено, что синтезированные эфиры обладают выраженной противогрибковой активностью.

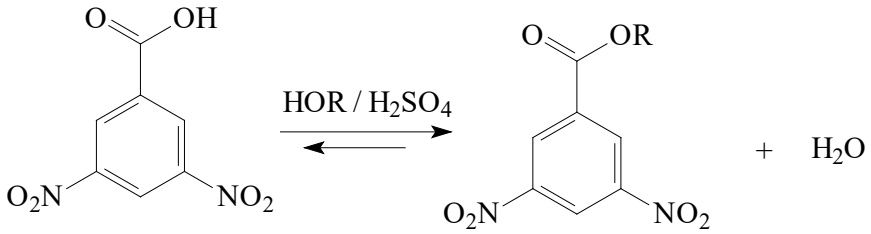
Ключевые слова: 3,5-динитробензойная кислота, сложные эфиры 3,5-динитробензойной кислоты, биологическая активность, этерификация

3,5-Динитробензойная кислота является важным строительным блоком (синтоном) и промежуточным продуктом в органическом синтезе для получения более сложных фармакологически активных соединений, в основном за счет наличия карбоксильной и нитрогрупп, которые можно модифицировать [1]. В настоящее время среди производных 3,5-динитробензойной кислоты (3,5-ДНБК) наибольший интерес представляют сложные эфиры, которые обладают ярко-выраженной биологической активностью. Было выявлено, что производные сложных эфиров 3,5-ДНБК проявляют высокую эффективность по отношению к грибковым инфекциям, вызванным штаммом рода Candida (в частности, *Candida albicans*) [2,3].

В данной работе представлен разработанный нами достаточно простой метод получения сложных эфиров из 3,5-ДНБК и алифатических спиртов, основанный на методе кислотно-катализируемой этерификации. Методами ЯМР и ИК спектроскопии подтверждена структура синтезированных соединений, а также выполнена оценка их биологической активности (при помощи программы «PASS online») и созданы визуализированные комплексы «мишень-лиганд» (с помощью метода «молекулярного докинга» в программе «SwissDock»).

Экспериментальная часть

Этерификацию спиртами 3,5-ДНБК проводили с использованием кислотного катализатора (концентрированная серная кислота). В связи с обратимостью этерификации, реакцию проводили в избытке соответствующего спирта. Соотношение спирта к 3,5-ДНБК составляло от 15 до 20 к 1 соответственно. Несмотря на то, что 3,5-ДНБК является более сильной кислотой (pKa около 2.85), чем незамещенная бензойная кислота, для ускорения реакции и связывания выделяющейся воды к реакционной массе добавляли каталитическое количество концентрированной серной кислоты (являющейся сильным водоотнимающим компонентом). Реакция протекала в условиях кипения спирта. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ. Схема реакции представлена на рис. 1.



R = CH_3, C_2H_5, н-C_3H_7, изо-C_3H_7, н-C_4H_9, изо-C_5H_{11}

Рис. 1. Схема этерификации 3,5-ДНБК

Несмотря на использование серной кислоты в качестве катализатора, добиться 100 %-ной конверсии не удалось даже при выдержке в течение 100 часов. Как правило, реакция протекала с 95-97 %-ной конверсией в течение 10-20 часов (в зависимости от используемого спирта). Следует отметить, что проведение этерификации трет-бутиловым спиртом в данных условиях не позволило получить соответствующий эфир даже в долях процента. Это обусловлено тем, что трет-бутиловый спирт при наличии серной кислоты приводит к образованию стабильного трет-бутильного катиона, который не реагирует с карбоновыми кислотами.

Выход эфиров составил от 32 % (для этилового эфира) до 90 % (для бутилового эфира). Чистоту и индивидуальность полученных соединений подтверждали методами ТСХ и элементным анализом, структуру – ЯМР (на ядрах ^1H и ^{13}C) и ИК-спектроскопией с применением приставки НПВО.

Результаты и их обсуждение

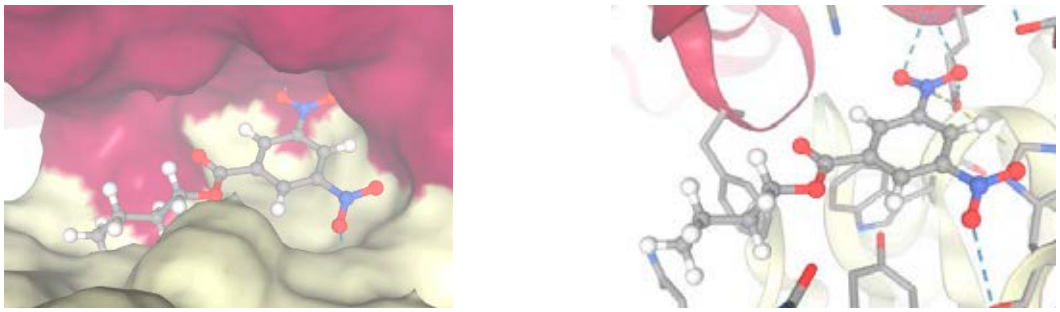
На следующем этапе нами была спрогнозирована оценка биологической активности синтезированных эфиров с помощь программного продукта PASS Online. Результаты прогноза представлены в виде таблицы 1.

Таблица 1. Биологическая активность синтезированных эфиров

Вещество	Pa	Pi	Активность
Метиловый эфир 3,5-ДНБК	0.941	0.002	Ингибитор убихинол-цитохром-С редуктазы
	0.917	0.003	Ингибитор фуразин-С орнитинестеразы
	0.921	0.004	Игибитор химозина
Этиловый эфир 3,5-ДНБК	0.955	0.002	Ингибитор монодегидроаскорбатредуктазы
	0.943	0.003	Ингибитор пролиламинопептидазы
	0.929	0.003	Ингибитор супероксиддисмутазы
н-Пропиловый эфир 3,5-ДНБК	0.932	0.003	Ингибитор убихинол-цитохром-С редуктазы
	0.919	0.002	Ингибитор лакказы
	0.907	0.004	Ингибитор супероксиддисмутазы
Изопропиловый эфир 3,5-ДНБК	0.933	0.003	Ингибитор убихинол-цитохром-С редуктазы
	0.925	0.002	Ингибитор бисфосфоглицерат фосфатазы
	0.903	0.002	Ингибитор арилдиалкилфосфатазы
н-Бутиловый эфир 3,5-ДНБК	0.942	0.001	Ингибитор поли(α-L-гулуронат)лиазы
	0.936	0.003	Ингибитор убихинол-цитохром-С редуктазы
	0.935	0.003	Ингибитор супероксиддисмутазы
Изоамиловый эфир 3,5-ДНБК	0.933	0.003	Ингибитор убихинол-цитохром-С редуктазы
	0.917	0.004	Ингибитор акроцилиндропепсина
	0.917	0.004	Игибитор химозина

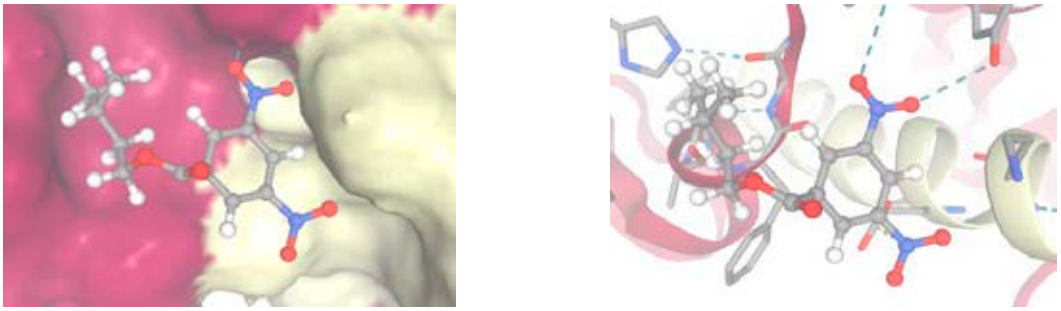
Как видно из результатов, полученные эфиры имели выраженную противогрибковую биологическую активность.

При молекулярном моделировании методом «молекулярного докинга» с помощью программы «SwissDock» были созданы 3D-модели комплексов «мишень-лиганд». В качестве мишеней использовались: молекула супероксиддисмутазы (для этилового, пропилового и бутилового эфиров), химозин (для метилового и изоамилового эфиров). Наибольшей энергией связывания обладал комплекс бутилового эфира 3,5-ДНБК с супероксиддисмутазой – 6.7 ккал/моль (рис. 2*а* – белковая модель, рис. 2*б* – ленточная модель). Наименьшей энергией связывания обладал комплекс изоамилового эфира и химозина – 5.1 ккал/моль (рис. 3*а* – белковая модель, рис. 3*б* – ленточная модель).



а *б*

Рис. 2. Визуализация взаимодействия бутилового эфира 3,5-ДНБК и супероксиддисмутазы



а *б*

Рис. 3. Визуализация взаимодействия изоамилового эфира 3,5-ДНБК и химозина

Выводы

В результате работы были получены эфиры 3,5-динитробензойной кислоты кислотно-катализируемой этерификацией спиртов с использованием в качестве катализатора концентрированной серной кислоты. Выход эфиров составил от 32 % (для этилового эфира) до 90 % (для бутилового эфира). Низкий выход этилового эфира 3,5-ДНБК может быть обусловлен тем, что используемый этанол содержал до 5-6 % воды, которая за счёт обратимости реакции, не позволила повысить выход конечного продукта в разработанных условиях. Кроме того, в указанных условиях из трет-бутанола получить соответствующий эфир невозможно.

При оценке биологической активности синтезированных эфиров программой PASS online была подтверждена противогрибковая активность, что делает их перспективными объектами исследований в качестве антимикотиков, а также фунгицидов в сельском хозяйстве.

Методом «молекулярного докинга» при помощи программы SwissDock, была определена энергия связывания комплексов «мишень-лиганд», лежащая в диапазоне от 5.1 до 6.7 ккал/моль.

Список литературы
1. Lebedev B.A., Dolmatov V.Y., Zubarev P.S., et al. Preparation of 3,5-dinitrobenzoic acid from meta-nitrobenzoic acid // Pharm. Chem. J. 1988. Vol. 22 (5). P. 399–401.
2. Duarte A. B. S., Perez-Castillo Y., Nobrega Alves D. 3,5-Dinitrobenzoate and 3,5-Dinitrobenzamide Derivatives: Mechanistic, Antifungal, and In Silico Studies // J. Chemistry. 2022. Vol. 2022(1). Art. 2336175.
3. Duarte A. B. S., Perez-Castillo Y., Nobrega Alves D., et al. Antifungal activity against Candida albicans of methyl 3,5-dinitrobenzoate loaded // Braz. J. Microbiol. 2024. Vol. 55 (1). P. 25-39.

The preparation and theoretical evaluation of the biological activity of 3,5-dinitrobenzoic acid esters

Norkina D. D.,* Putis S. M.
**Student*
Saint-Petersburg State Institute of Technology, department of Engineering and Technology, Saint-Petersburg, Russia
E-mail: sergey_mi79@mail.ru

Based on 3,5-dinitrobenzoic acid, esters were obtained by acid-catalyzed esterification with yields from 32 to 90 %. The resulting esters were evaluated for biological activity using the PASS Online program, and molecular modeling using molecular docking was performed using the SwissDock program. The synthesized esters were found to possess pronounced antifungal activity.
Keywords: 3,5-dinitrobenzoic acid, esters of 3,5-dinitrobenzoic acid, biological activity, etherification

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-280-284
УДК 544.18+544.431.132

Фотоиндуцированный перенос электрона снижает яркость флуоресцентной РНК

Одинцов К.В.,* Домрачева Т.М.

**Аспирант 3 г.о.*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: konstantin.odintsov@chemistry.msu.ru

Для кластерной модели флуоресцентной РНК Pepper с набором флуорогенов HBC530, HBC508 и HBC485 с различным квантовым выходом флуоресценции рассчитан спектр состояний и определены потенциальные доноры электрона в составе РНК. Гуанин G41 выделен как наиболее вероятный донор электрона. Для набора моделей HBC-G41 оценены скорости фотоиндуцированного переноса электрона и радиационного распада. Сравнение расчётных констант скоростей с экспериментальными данными подтверждает, что перенос электрона с гуанина G41 на HBC является каналом безызлучательного распада, снижающим яркость флуоресценции.

Ключевые слова: флуоресцентная РНК, флуороген, перенос электрона, теория Маркуса, радиационный распад

Флуоресцентные РНК – это аналоги флуоресцентных белков, которые позволяют исследовать сложную пространственно-временную динамику и биологические функции РНК [1]. Флуоресцентные РНК не встречаются в природе, а создаются искусственно по технологии SELEX, которая позволяет отбирать РНК-аптамеры по признаку связывания с флуоресцентной молекулой (флуорогеном). Флуоресценция флуорогенов очень слабая в отсутствии РНК-аптамера, но многократно увеличивается после связывания с ним. Рациональный дизайн флуорогенов остается одной из центральных нерешенных проблем, что связано с недостаточно глубоким пониманием процессов, приводящих к снижению яркости и фотостабильности флуоресцентных РНК.

Комплекс аптамера Pepper [2] и сопряженного ему флуорогена (4-((2-гидроксиэтил)(метил)амино)-бензилиден)-цианофенил-ацетонитрил (HBC530), представленного на рис. 1, обладает яркой флуоресценцией (квантовый выход флуоресценции 66%). HBC530 является представителем класса хромофоров “тяни-толкай” (push-pull), для которых характерно наличие электронно-донорной (амино-бензилиденовый фрагмент) и электронно-акцепторной (цианофенильный фрагмент) групп, сопряжённых в единую π-систему. Электронный переход, индуцированный поглощением света, вызывает перераспределение заряда от электронно-донорного фрагмента к электронно-акцепторному. Аналоги HBC530 с более сильными донорными фрагментами – HBC508 и HBC485, представленные на рис. 1, демонстрируют снижение квантового выхода флуоресценции в комплексе с Pepper до 30% и 42% соответственно. Существенная зависимость квантового выхода флуоресценции от электронно-донорных свойств флуорогенов HBC позволяет предположить, что процесс эмиссии конкурирует с процессом переноса электрона между флуорогеном и РНК. Целью данной работы является проверка гипотезы о том, что фотоиндуцированный перенос электрона вносит

вклад в снижение квантового выхода флуоресценции и соответственно яркости РНК Pepper. Для этого мы рассчитали скорости переноса электрона и радиационного распада. Сопоставление рассчитанных скоростей с экспериментальными значениями квантового выхода флуоресценции подтверждает выдвинутую гипотезу.

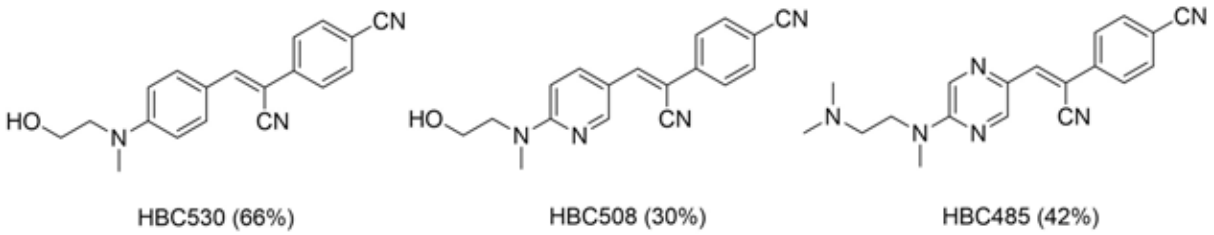


Рис. 1. Химические структуры флуорогенов HBC. Номер после аббревиатуры HBC означает длину волны флуоресценции в нанометрах. Квантовый выход флуоресценции указан в скобках.

Расчётная часть

Константу скорости переноса электрона оценивали в рамках теории Маркуса для неадиабатического перехода в двухуровневой системе между состояниями $|i\rangle$ и $|j\rangle$

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{ij}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} exp\left(-\frac{E_{ij}^2}{4\lambda k_B T}\right),$$

где λ – энергия реорганизации (одинаковая для $|i\rangle$ и $|j\rangle$), V_{ij} – недиагональный матричный элемент диабатического гамильтониана, E_{ij} – вертикальная разница энергий. V_{ij} для состояний $|i\rangle$ и $|j\rangle$ оценивали в приближении слабой связи по обобщенной схеме Малликена-Хуша

$$V_{ij} = \frac{\mu_{ij}E_{ij}}{\sqrt{(\mu_i-\mu_j)^2+4\mu_{ij}^2}},$$

где μ_{ij} – дипольный момент перехода, μ_i и μ_j – дипольные моменты состояний, E_{ij} – вертикальная разница энергий.

Константы скорости радиационного распада k_{rad} (в 1/с) оценивались в рамках модели Эйнштейна-Больцмана в дипольном приближении

$$k_{rad} = 2.14205 \cdot 10^{10}\mu_{i0}^2 E_{i0}^3,$$

где μ_{i0} – дипольный момент перехода между оптически ярким состоянием и основным состоянием (в ат. ед.), E_{i0} – вертикальная разница энергий состояний (в ат. ед.).

Расчёты спектра состояний для моделей Pepper-HBC проводили методом нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) с функционалом CAM-B3LYP с использованием континуальной модели растворителя C-PCM (параметризация для воды). Модели Pepper-HBC были построены с использованием кристаллических структур 7EOH, 7EOM и 7EOK [4]. Одна из моделей представлена на рис. 2. Геометрии моделей были оптимизированы методом теории функционала плотности с функционалом M06-2X и моделью растворителя C-PCM.

Константы скоростей оценивались на моделях HBC-G41, одна из которых представлена на рис. 3. Геометрии моделей были оптимизированы для состояния LE методом ΔSCF с функционалом PBE0-DH и коррекцией на спиновое загрязнение по формуле Зиглера [5]. Энергии состояний рассчитывались методом TD-DFT с функционалом SCS-ωPBEPP86 в приближении случайных фаз. Дипольные моменты переходов были рассчитаны методом TD-DFT с функционалом SCS-ωPBEPP86 в приближении Тамма-Данкова. Дипольные моменты состояний рассчитывались методом ΔSCF с функционалом PBE0-DH. Все расчеты проводились с базисом cc-pVDZ в программном пакете ORCA 6.1.0 [3].

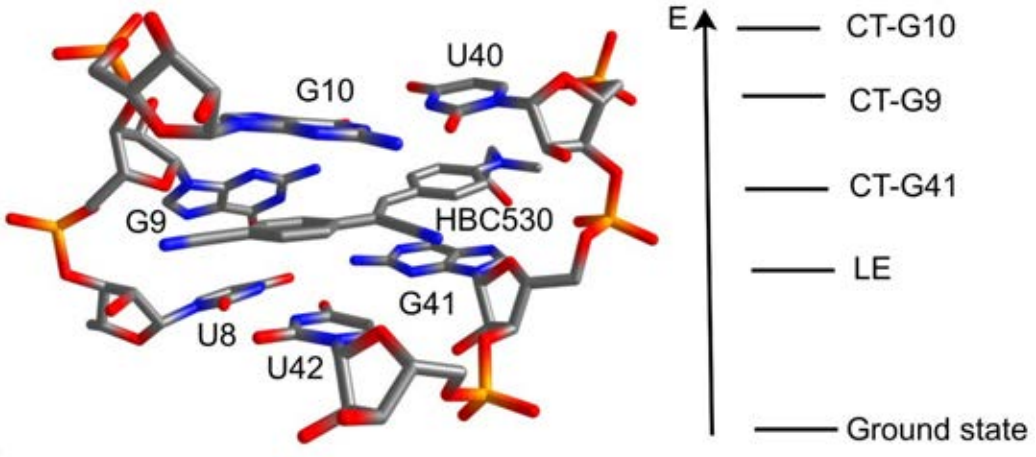


Рис. 2. Модель Pepper-HBC530 (слева) и схема, иллюстрирующая порядок и характер возбужденных состояний (справа)

Результаты и их обсуждение

Спектр состояний флуоресцентной РНК Pepper включает (в порядке увеличения энергии) состояние локального возбуждения флуорогена HBC (local excitation, LE) и состояния переноса электрона на HBC с гуанинов G41 (CT-G41), G9 (CT-G9) и G10 (CT-G10). Состояние CT-G41 находится наиболее близко по энергии к состоянию LE, поэтому, полагая одинаковые значения V_{ij}, фотоиндуцированный перенос электрона с гуанина G41 имеет большую скорость по сравнению с гуанинами G9 и G10.

Геометрии моделей HBC-G41 были оптимизированы в состоянии LE и в оптимизированных геометриях рассчитаны спектры состояний. Энергии состояний в минимумах S_0 и LE представлены в Таблице 1. Релаксация структуры моделей HBC508-G41 и HBC485-G41 в состоянии LE приводит к уменьшению энергетической щели LE-CT-G41 до 0.82 эВ и 0.67 эВ соответственно, тогда как энергетическая щель HBC530-G41 остается большой 1.54 эВ.

Таблица 1. Изменение вертикальной разницы энергий LE и CT при релаксации структуры в состоянии LE. Энергии состояний приведены в эВ

Модель	S_0 минимум				Минимум LE				Δ верт. разницы LE-CT-G41
	S_0	LE	CT-G41	Верт. разница LE-CT-G41	S_0	LE	CT-G41	Верт. разница LE-CT-G41	
HBC530-гуанин	0.00	3.07	4.53	1.45	0.43	2.93	4.47	1.54	0.09
HBC508-гуанин	0.00	3.19	4.47	1.28	0.36	2.81	3.63	0.82	-0.46
HBC485-гуанин	0.00	3.20	4.01	0.81	0.53	3.05	3.72	0.67	-0.14

Для моделей HBC-G41 были рассчитаны константы скорости фотоиндуцированного переноса электрона с гуанина на HBC. Константны скорости для диапазона значений λ 0.2-2.0 эВ представлены на рис. 4 вместе с константой радиационного распада состояния LE, которая принимает очень близкие значения для всех трех моделей (2.0-3.4*10^8 c^{-1}). Перенос электрона с гуанина происходит с меньшей скоростью на HBC530, чем на HBC508 и HBC485 во всем диапазоне λ, и только для HBC530 скорость переноса электрона меньше скорости радиационного распада в широком диапазоне λ. Рассчитанные скорости переноса электрона качественно согласуются с экспериментально измеренными квантовыми выходами: квантовый выход Pepper-HBC530 (66%) существенно превышает квантовые выходы Pepper-HBC485 (42%) и Pepper-HBC508 (30%). Полученное качественное согласие подтверждает гипотезу о вкладе фотоиндуцированного переноса электрона в безызлучательный распад, снижающий квантовый выход (яркость) флуоресценции.

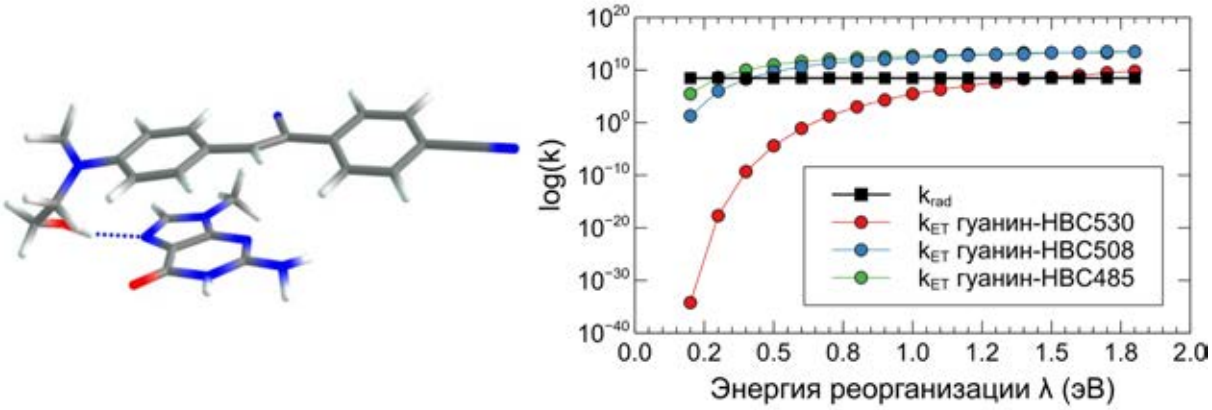


Рис. 3. Модель HBC530-G41 (слева) и результаты расчётов констант скоростей (c^{-1}) фотоиндуцированного переноса электрона и радиационного распада состояния LE (справа). Близкие по величине константы скорости радиационного распада для простоты представлены одной линией k_{rad} =3.0*10^8 c^{-1}.

Выводы

Проведены расчёты спектра состояний модели флуоресцентной РНК Pepper с флуоргенами HBC530, HBC508 и HBC485. Установлено, что гуанины G41, G10 и G9 являются потенциальными донорами электрона для рассмотренных флуорогенов. Гуанин G41 выделен как наиболее вероятный донор электрона. На модельной системе HBC-G41 рассчитаны скорости фотоиндуцированного переноса электрона и радиационного распада оптически заселяемого возбужденного состояния HBC. Установлено качественное согласие между увеличением скорости переноса электрона и снижением квантового выхода флуоресценции, подтверждающее гипотезу о распаде возбужденного состояния с участием переноса электрона, что может снижать яркость флуоресценции Pepper.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер 121031300176-3.

Список литературы

1. Ma Z., Kulsoom, Wang F. Lighting Up Endogenous RNA: Fluorescent Aptamer Sensors for Live-Cell Imaging // Chem. Biomed. Imaging 2026. Vol. 4(2). P. 130-143.

2. Chen X. et. al. Visualizing RNA dynamics in live cells with bright and stable fluorescent RNAs // Nat. Biotechnol. 2019. Vol. 37. P. 1287-1293.
3. Neese F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 // WIREs Computational Molecular Science 2022. Vol. 12. Art. e1606.
4. Ziegler T., Rank A., Baerends E. J. On the Calculation of Multiplet Energies by the Hartree-Fock-Slater Method // Acta (Berl.), 1977. Vol. 43. P. 261–271.
5. Huang K. et. al. Structure-based investigation of fluorogenic Pepper aptamer // Nat. Chem. Biol. Nature Res. 2021. Vol. 12. P. 1289–1295.

Photoinduced Electron Transfer Reduces Brightness of Fluorescent RNA

Odintsov K.V.,* Domratcheva T.M.

**Graduate student*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: konstantin.odintsov@chemistry.msu.ru

For cluster models of fluorescent RNA Pepper with fluorogens HBC530, HBC508, and HBC485 with different fluorescence quantum yields, the spectrum of excited states is calculated and potential electron donors within the RNA fragment are identified. Guanine G41 is determined as the most potent electron donor. For a set of HBC-G41 models, the rates of photoinduced electron transfer and radiation decay are estimated. A comparison of the calculated rate constants with experimental data confirms that electron transfer from guanine G41 to HBC is a nonradiative decay channel that reduces the fluorescence brightness.

Keywords: fluorescent RNA, fluorogen, electron transfer, Marcus theory, radiative decay

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-285-288
УДК 66.094.94, 577.114.4

Гидролиз растительных полисахаридов с использованием сульфированного сверхсшитого полистирола

Панскова Л.Д.,* Гаврилова Е.П., Манаенков О.В., Кислица О.В., Сульман М.Г.

Студент, 1 курс магистратуры
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
E-mail: panskoval@gmail.com

В данном исследовании для гидролиза растительных полисахаридов (инулина, ксилана, целлюлозы) в качестве твёрдого кислотного катализатора был предложен сульфированный сверхсшитый полистирол (SMN270). После оптимизации условий гидролиза полисахаридов были получены выходы соответствующих моносахаридов: фруктозы 82.8 %; ксилозы 60.1 %; глюкозы 14.9 %. Показано, что катализатор SMN270 может стать эффективной заменой традиционных катализаторов гидролиза (минеральных кислот) компонентов растительной биомассы.

Ключевые слова: целлюлоза, инулин, ксилан, гидролиз, сверхсшитый полистирол, твёрдый кислотный катализатор

Лигноцеллюлозная биомасса – богатейший возобновляемый сырьевой ресурс на планете. Уже сегодня она широко используется в производстве ценных химических веществ и биотоплив различных поколений. В основном лигноцеллюлозная биомасса состоит из трёх макромолекулярных компонентов: целлюлозы (40–50 %), гемицеллюлозы (20–30 %) и лигнина (15–20 %) [1]. При кислотном гидролизе полимерные сахариды деполимеризуются до своих мономерных форм [2]. Гемицеллюлозы состоят из мономера гексозы и пентозы, которые соединены между собой и могут быть разветвлёнными. Пентозы – это β-D-ксилоза и α-L-арабиноза, а гексозы – это β-D-манноза, β-D-глюкоза и β-D-галактоза. Некоторые гемицеллюлозы могут содержать уроновые кислоты, такие как 4-о-метил-β-D-глюкуроновая и галактуроновая кислоты, в боковых цепях [3]. Инулин – это простой растительный полисахарид, состоящий из семейства линейных β(2→1) полифруктофуранозил-D-глюкозных полимерных цепочек, в которых неразветвленная цепь колец фруктозы заканчивается одним глюкозным кольцом. Инулин используется в качестве запасного углевода растениями семейства Астровые, к которым относятся георгины, цикорий, артишоки, лук и чеснок [4]. В процессе кислотного или ферментативного разложения инулина образуются D-фруктоза и небольшое количество глюкозы. Длина цепи растительных фруктанов, определяемая степенью полимеризации – величина переменная [5]. Целлюлоза – это наиболее часто встречающийся в природе биополимер, так как она является одним из главных составляющих элементов клеточных оболочек большинства растений. Целлюлоза представляет собой высокомолекулярный линейный полисахарид, состоящий из повторяющихся остатков β-D-глюкозы, соединенных β-1,4-гликозидными связями [6].

Гидролиз данных полисахаридов в промышленности осуществляется минеральными кислотами, которые обладают рядом существенных недостатков: высокая коррозийность, трудность выделения и очистки продуктов реакции. С введением всё

более жёстких экологических стандартов использование неорганических кислот становится менее привлекательным, и реальной альтернативой им могут стать твёрдые кислоты. Перспективным является применение твёрдых кислотных катализаторов на основе пористых полимеров, в частности сверхсшитого полистирола.

Сверхсшитый полистирол (СПС) – это полимерная матрица, пористая структура которой самопроизвольно образуется в процессе синтеза. Благодаря высокой степени сверхсшивки (более 100 %), СПС сформирован из жёстких полостей диаметром около 2-3 нм. К другим достоинствам СПС относятся его механическая прочность, химическая и термическая (до 400 °С) стабильность, развитая удельная площадь поверхности (порядка 1000 $м^2/г$) [7].

В данной работе для гидролиза полисахаридов до моносахаров предложен твёрдый кислотный катализатор на основе сульфированного сверхсшитого полистирола.

Экспериментальная часть

В ходе исследования в качестве исходного сырья был взят сверхсшитый полистирол MN270 (Purolite, UK). Также в работе использовались 1,2-дихлорэтан (99.8 %, Sigma-Aldrich, США), этанол (95 %, Acros Organics, США), инулин (Tokyo Chemical Industry, Япония, ксилан (Sigma-Aldrich, США), микрокристаллическая целлюлоза (Sigma-Aldrich, США).

Сульфированный СПС MN-270 получали по следующей методике. В круглодонную колбу помещали 0.5 г полимера и 5 мл 1,2-дихлорэтана. Смесь перемешивали 1 ч при 25 °С. Далее к смеси прибавляли 25 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревали до 80 °С. Смесь выдерживали при этой температуре в течение 1 ч при интенсивном перемешивании. Затем суспензию осторожно выливали в стакан, наполненный льдом. Сульфированный полимер отделяли на бумажном фильтре в воронке Бюхнера и промывали большим количеством дистиллированной воды и 95 %-ным этанолом. После этого полимер сушили в течение 24 ч при температуре 65 °С.

Гидролиз полисахаридов проводили в стальном реакторе объёмом 50 $см^3$. В типичном эксперименте навеску полисахарида и катализатора помещали в колбу реактора, приливали 30 мл дистиллированной воды и герметизировали. Далее реактор 3-4 раза продувают азотом, после чего включали нагрев и перемешивание. По окончании эксперимента реактор остужали и отделяли катализатор на бумажном фильтре. Количественное определение моносахаров осуществляли методом ВЭЖХ.

Результаты и их обсуждение

Синтезированный катализатор был охарактеризован различными методами. В частности, исследование методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что, несмотря на двукратное снижение удельной площади поверхности и объёма микропор (табл. 1), общий характер пористости сульфированного образца не изменился, и характеризуется как микромезопористый.

Таблица 1. Текстурные характеристики исходного и сульфированного СПС MN270

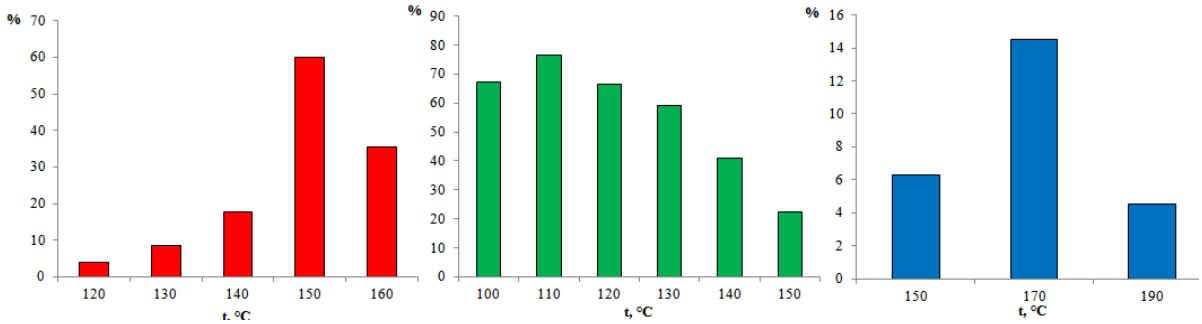
Образец	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	S_L, $м^2/г$	S_t, $м^2/г$	V, $см^3/г$
СПС MN270	1236	1380	347[1]; 925[2]; 1272[3]	0.41
SMN270	687	774	151[1]; 536[2]; 687[3]	0.24

[1] – удельная площадь поверхности по расчету модели t-график;

[2] – удельная площадь поверхности микропор; [3] – общая удельная площадь поверхности.

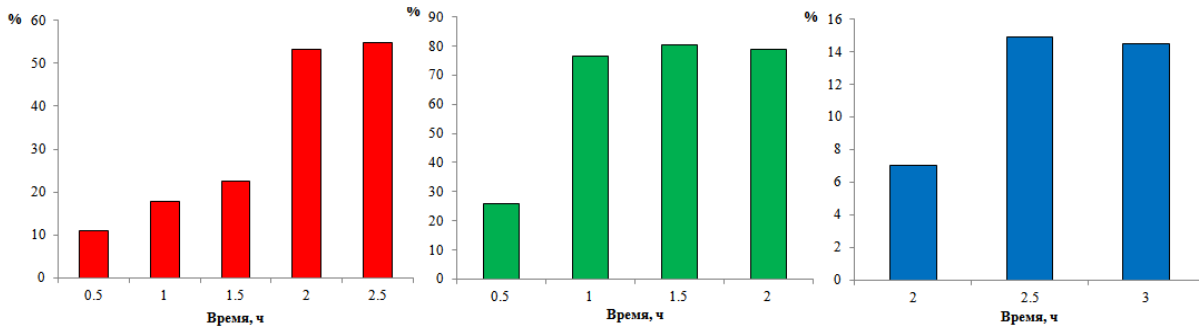
В ходе работы было проведено исследование влияния температуры на выход ксилозы, фруктозы и глюкозы при гидролизе, соответственно, ксилана, инулина и целлюлозы.

Полученные результаты представлены на рис. 1. Максимальный выход ксилозы наблюдался при температуре 150 °С и составил 60.1 %. Конверсия исходного ксилана составила 100 %. В отношении фруктозы (при 110 °С) и глюкозы (при 170 °С) данные величины составили 76.4 % и 100 %, 14.5 % и 58.1 %, соответственно. Увеличение температуры реакции во всех случаях приводит к уменьшению выхода целевых моносахаров вследствие их термической деструкции, о чём свидетельствует образование окрашенных растворов с характерным запахом продуктов карамелизации сахаров. На рис. 2 показаны зависимости выхода моносахаридов от времени реакции гидролиза.



а б в

Рис. 1. Зависимость выхода ксилозы (а), фруктозы (б) и глюкозы (в) от температуры гидролиза соответствующих полисахаридов: (а, б) время реакции 1 ч, (в) – 3 ч



а б в

Рис. 2. Зависимость выхода ксилозы (а) при 140 °С, фруктозы (б) при 110 °С и глюкозы при 170 °С (в) от времени гидролиза соответствующих полисахаридов

После оптимизации остальных условий процесса (соотношения субстрат/катализатор, количества воды, загружаемой в реактор) были получены следующие результаты: максимальный выход ксилозы составил 60.1 % при 100 %-ной конверсии исходного ксилана (150 °С, 1 ч, соотношение ксилан/SMN 270 – 3/2); максимальный выход фруктозы составил 82.8 % при 100 %-ной конверсии исходного инулина (110 °С, 1.5 ч, соотношение инулин/SMN 270 – 1/1); максимальный выход глюкозы составил 14.9 % при конверсии исходной целлюлозы 51.3 % (170 °С, 2.5 ч, соотношение целлюлоза/SMN 270 – 1/1).

При проведении гидролиза с отработанным катализатором результаты показали снижение выхода моносахаров в два раза и больше, что указывает на блокировку

кислотных центров катализатора вследствие, предположительно, осаждения гуминов и других побочных продуктов на его поверхности.

Выводы

Результаты исследования показали, что катализатор SMN270 может стать эффективной заменой традиционных кислотных катализаторов (минеральных кислот) в процессах гидролиза компонентов растительной биомассы, поскольку данный катализатор технологичен в использовании: легко отделяется от реакционной массы и не вызывает коррозию оборудования. Однако вопрос регенерации и возможности повторного использования отработанного катализатора ещё требует решения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (25-79-20018).

Список литературы

1. Rinaldi R. Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization. RSC Publishing, 2014. 310 p.
2. Beckendorff A., Lamp A., Kaltschmitt M. Optimization of hydrolysis conditions for xylans and straw hydrolysates by HPLC analysis // Biomass Convers. Biorefin. 2023. Vol. 13. P. 3361-3374.
3. Postma D. Based hemicelluloses for use in the pulp and paper industry. Faculty of Engineering at Stellenbosch University, 2012. 148 p.
4. Petrovsky N., Cooper P.D. Advax T.M. A novel microcrystalline polysaccharide particle engineered from delta inulin, provides robust adjuvant potency together with tolerability and safety // Vaccine. 2015. Vol. 33. P. 5920-5926.
5. Zeaiter Z., Regonesi M.E., Cavini S., Labra M., Sello G., Gennaro P. Extraction and Characterization of Inulin-Type Fructans from Artichoke Wastes and Their Effect on the Growth of Intestinal Bacteria Associated with Health // BioMed Research International. 2019. P. 8.
6. Khandelwal M., Windle A. Hierarchical Organisation in the Most Abundant Biopolymer – Cellulose // Mater. Res. Symp. Proc. 2013. Vol. 1504. P. 6
7. Пастухов А.В. Физико-химические свойства и структурная подвижность сверхсшитых полистиролов [Текст]: дис. доктора хим. наук / Александр Валерианович Пастухов. Москва, 2009. 385 с.

Hydrolysis of plant polysaccharides using sulfonated hypercrosslinked polystyrene

Panskova L.D.,* Gavrilova E.P., Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Sulman M.G.

**Masters's student*

Tver State Technical University, Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization

Tver, Russia

E-mail: panskoval@gmail.com

In this study, sulfonated hypercrosslinked polystyrene (SMN270) was proposed as a solid acid catalyst for the hydrolysis of plant polysaccharides (inulin, xylan, and cellulose). After optimization of the polysaccharide hydrolysis conditions, the following yields of the corresponding monosaccharides were obtained: 82.8 % fructose; 60.1 % xylose; and 14.9 % glucose. It was demonstrated that the SMN270 catalyst can effectively replace traditional catalysts for the hydrolysis (mineral acids) of plant biomass components.

Keywords: cellulose, inulin, xylan, hydrolysis, hypercrosslinked polystyrene, solid acid catalyst

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-289-291
УДК 544.478

Адсорбционно-каталитическое удаление ЛОС в присутствии озона на ионообменном Co-Beta

Парамошин И.В.,[1,2*] Бокарев Д.А,[1] Баева Г.Н.,[1] Стахеев А.Ю.[1]

**Студент, 4 курс*
[1]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: Paramochin@mail.ru

Изучена возможность проведения комбинированного процесса адсорбция/окисление на Co-содержащем цеолите типа BEA (0.6%CoBeta) при низких температурах (30-50°C) в присутствии озона. На примере о-ксилола показано, что такая система обладает значительной адсорбционной емкостью (290-300 мкмоль/г), а адсорбированный экотоксикант может быть эффективно окислен озоном в уже при комнатной температуре без его десорбции.

Ключевые слова: адсорбционно-каталитическое окисление, озон, кобальт, цеолитные катализаторы

Летучие органические соединения (ЛОС) являются серьезной угрозой для окружающей среды и здоровья человека, а также значимым источником загрязнения атмосферы. Традиционные методы каталитического окисления ЛОС требуют высоких температур (250-450 °C), что связано с высокими энергозатратами и ограничивает их применение [1]. Адсорбционно-каталитические процессы, представляют собой эффективную технологию для удаления различных экотоксикантов в процессах очистки воздуха и отходящих газов промышленных предприятий. В качестве преимуществ адсорбционно-каталитических перед традиционными каталитическими системами можно выделить их эффективность при низких концентрациях (<100 ppm) экотоксикантов. Также, большая адсорбционная емкость позволяет сглаживать концентрационные скачки на промышленных объектах (до 500 ppm). Однако на стадии каталитического окисления адсорбированных ЛОС все же требуется подъем температуры до 200–400 °C для окисления кислородом воздуха.

Решением может стать использование O_3 в качестве окислителя ЛОС в адсорбированном состоянии, благодаря высокой активности атомарного кислорода образующегося при разложении озона. Ранее было показано, что использование O_3 позволяет окислять ЛОС уже при комнатной температуре [2], а использование ионообменных цеолитных катализаторов дает возможность окислять алканы [3,4], реакционная способность которых значительно ниже по сравнению с ароматическими или непредельными углеводородами.

Целью данной работы было изучение возможности проведения адсорбционно-каталитической нейтрализации ароматических ЛОС, используя о-ксилол в качестве модельного углеводорода, на ионообменном Co-содержащем цеолитном катализаторе с участием O_3 при температуре близкой к окружающей среде.

Экспериментальная часть

В качестве носителя катализатора использовали цеолит Beta типа BEA ("Zeolyst", Si/Al=20, NH^{4+}-форма, $S_{уд}$ = 680 $м^2/г$). Образец, содержащий 0.6% масс. Co в пересчете на металл в виде ионов Co^{2+}, нанесённый на цеолит, готовили методом ионного обмена. Структура образца была исследована комплексом физико-химических методов, включающим рентгенофазовый анализ (ДРОН-4, НПП "Буревестник", Россия), УФ-спектроскопию (Shimadzu UV-3600 Plus spectrophotometer, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), температурно-программируемое восстановление (УСГА-101, ООО "Унисит", Россия).

Для определения адсорбционной емкости цеолитного катализатора (m = 200 мг) при комнатной температуре проводили адсорбцию углеводорода до полного насыщения в течение 1 часа в условиях: 100 ppm o-C_8H_{10}, 20% O_2, 2%H_2O, N_2 баланс, 750 мл/мин. После насыщения поводили продувку N_2, для удаления физически адсорбированного *o*-C_8H_{10}, а затем температурно-программируемую десорбцию (ТПД). Количество *o*-C_8H_{10} в ходе экспериментов регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Gasmet DX4000 ("Temet Instruments Oy", Финляндия). Для исследования комбинированного озон-каталитического процесса дополнительно, после стадии насыщения, проводилась обработка озоном (2500 ppm в N_2) в течение различного времени (0-1 ч) с последующей стадией десорбции. Для оценки эффективности адсорбционно-каталитического процесса, полученные результаты сравнивали с данными адсорбционного эксперимента без обработки озоном.

Результаты и их обсуждение

Исследование методом УФ-спектроскопии показало, что нанесенный кобальт локализуется в катионных позициях цеолита, на что указывает широкая полоса поглощения в области 420-650 нм [5]. Данные рентгенофазового анализа (РФА) и температурно-программируемого восстановления (H_2-ТПВ) образца 0.6%CoBeta подтверждают отсутствие оксидных фаз кобальта.

Результаты ТПД приведены на рисунке 1а. Согласно полученным данным адсорбционная емкость исследуемого образца 0.6%CoBeta составляет 297 мкмоль *o*-ксилола на грамм катализатора.

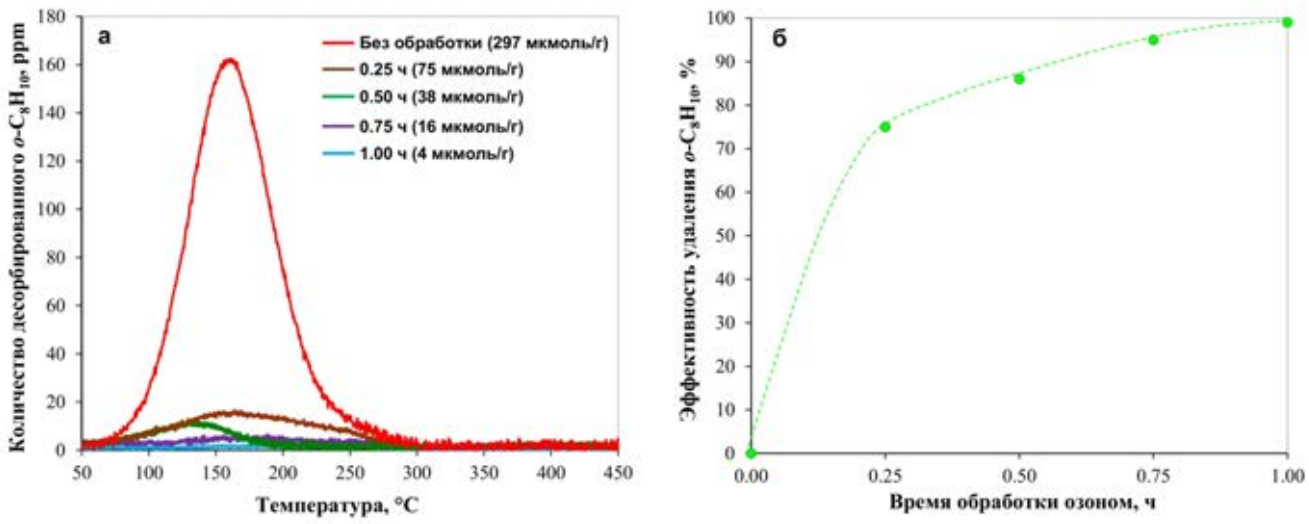


Рис. 1. Влияние озона на окисление *o*-C_8H_{10}. (а) температурная зависимость десорбированного *o*-C_8H_{10} при различном времени обработки O_3; (б) влияние времени обработки O_3 на эффективность удаления адсорбированного *o*-C_8H_{10}

Проведение обработки озоном в течение 15 минут приводит к резкому снижению количества остаточного ЛОС до 75 мкмоль/$г_{кат}$. Дальнейшее пошаговое увеличение времени воздействия O_3 снижает количество десорбированного *о*-ксилола до 38 мкмоль/$г_{кат}$ после 30 минутной обработки и обеспечивает его практически полное удаление при обработке в течение 1 часа. Сопоставление результатов ТПД позволяет заключить, что даже кратковременное воздействие озоном в течение 15 минут при комнатной температуре позволяет удалять ~75% адсорбированного на 0.6%CoBeta *о*-ксилола (рис 1б). Увеличение времени обработки до 45 и более минут приводит к окислению ~ 95% адсорбированного углеводорода.

Выводы

Показана возможность проведения комбинированного процесса адсорбция/окисление озоном на 0.6%CoBeta для увеличения эффективности удаления ЛОС, используя *о*-ксилол в качестве модельного углеводорода. Установлено, что при комнатной температуре такая система обладает значительной адсорбционной емкостью (290-300 мкмоль/г), а адсорбированный ЛОС может быть эффективно окислен озоном в адсорбированном состоянии при комнатной температуре без его десорбции.

Список литературы

1. Heck R.M., Farrauto J.R., Gulati S.T. Catalytic Air Pollution Control. 3rd edition. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2009.
2. Liu B., Ji J., Zhang B., Huang W., Gan Y., Leung D.Y.C., Huang H. Catalytic ozonation of VOCs at low temperature: A comprehensive review // J. Hazard. Mater., 2022. Vol. 422. Art. 126847.
3. Bokarev D.A., Bragina G.O., Kolyadenkov A.R., Kazakov A.V., Stakheev A.Yu. Tuning the performance of Mn/Beta in ozone catalytic oxidation of VOCs by variation of the Mn content and its localization in the zeolite structure // Mendeleev Commun. 2024. Vol. 34. P. 837–839.
4. Bokarev D.A., Paramoshin I.V., Kanaev S.A., Baeva G.N., Rassolov A.V., Stakheev A. Yu. Low-temperature O_3-catalytic oxidation of methane on cobalt-containing zeolite catalysts // Kinetics and Catalysis. 2024. Vol. 65. P. 417–420.
5. Dedecek J., Sobalik Z., Wichterlova B. Siting and distribution of framework aluminium atoms in silicon-rich zeolites and impact on catalysis // Catal. Rev. 2012. V. 54. P. 135-223.

Adsorption-catalytic removal of VOCs in the presence of ozone on ion-exchange Co-Beta

Paramoshin I.V.,[1,2*] Bokarev D.A.,[1] Baeva G.N.,[1] Stakheev A.Yu.[1]

**Student, 4th year*

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2] D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

E-mail: Paramochin@mail.ru

The feasibility of a combined adsorption/oxidation process on a Co-containing BEA zeolite (0.6% CoBeta) at low temperatures (30-50°C) in the presence of ozone was studied. As it was demonstrated for o-xylene this catalytic system possesses significant adsorption capacity (290-300 μmol/g), and the adsorbed ecotoxicant can be effectively oxidized by ozone at room temperature without desorption.

Keywords: adsorption-catalytic oxidation, ozone, cobalt, zeolite catalysts

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-292-295
УДК 544.478

O_3-промотированное NH_3-СКВ оксидов азота на VW/TiO_2 нанесенном на сотовый носитель

Парамошин И.В.,[1,2] Бокарев Д.А,[1] Баева Г.Н.,[1] Стахеев А.Ю.[1]

Студент 4 курса
[1]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: Paramochin@mail.ru

Введение озона в газовый поток перед катализатором селективного каталитического восстановления (СКВ) $V\text{-}W/TiO_2$ значительно улучшает его каталитические характеристики при 100–250 °C. Это улучшение обусловлено окислением NO озоном, которое происходит даже при комнатной температуре, с последующим восстановлением смеси $NO + NO_2$ по маршрутам быстрого СКВ, NO_2-СКВ и накопления NH_4NO_3 на поверхности катализатора.

Ключевые слова: селективное каталитическое восстановление, NOx, озон, вольфрам, ванадий, оксидные катализаторы

Оксиды азота (NO_x = NO, NO_2) являются одними из наиболее опасных загрязнителей, выбрасываемых тяжелыми дизельными двигателями и электростанциями. Селективное каталитическое восстановление (СКВ) аммиаком (NH_3-СКВ) широко используется для снижения выбросов NO_x. Однако каталитическая активность коммерческих катализаторов ($V\text{-}W/TiO_2$, FeBeta) при температурах ниже 250 °C недостаточна из-за низкой скорости реакции (1) стандартного СКВ [1]. Одним из способов повышения эффективности удаления NO_x в области низких температур является предварительное окисление части NO до NO_2 в результате чего процесс может протекать по маршруту быстрого СКВ (2). Кроме того, в этих условиях возможно восстановление оксидов азота и по пути NO_2-СКВ (3).

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad (1)$$

$$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \quad (2)$$

$$6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O \quad (3)$$

Добиться этого можно путем установки катализатора окисления NO в NO_2 перед катализатором СКВ [2]. К сожалению, активность катализатора окисления обычно недостаточна при запуске дизельного двигателя или при работе на холостом ходу из-за низкой температуры выхлопных газов. Для снятия ограничений, налагаемых недостаточной активностью катализаторов окисления NO в NO_2, можно использовать озон, поскольку современные генераторы O_3 обладают малым энергопотреблением и компактны. Ранее было установлено, что NO реагирует с озоном (4) в газовой фазе даже при комнатной температуре [3]. Таким образом, NO может быть эффективно окислен озоном, при подаче его в выхлопные газы, поступающие на катализатор СКВ.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (4)$$

Данное исследование посвящено изучению возможности повышения эффективности V-W/TiO_2 катализатора СКВ, нанесенного на сотовый носитель, путем введения озона в газовый поток, поступающий на катализатор.

Экспериментальная часть

Катализатор V-W/TiO_2 готовили методом пропитки по влагоемкости. В качестве носителя использовали оксид титана (Saint-Gobain, S_{BET} = 40 $м^2/г$), предварительно прокаленный в токе воздуха при 550 °C. Для пропитки носителя использовали раствор оксалата ванадила, полученный взаимодействием метаванадата аммония (NH_4VO_3, 99%, Aldrich) с щавелевой кислотой ($C_2H_2O_4$, безводная, Fluka). В качестве прекурсора вольфрама использовали метавольфрамат аммония ($(NH_4)_6W_{12}O_{39}\cdot H_2O$, Aldrich). После нанесения активного компонента образец сушили при комнатной температуре в течение суток, а затем прокаливали в токе воздуха (300 мл/мин) в течение 3 часов при 500 °C. По результатам ИСП-ОЭС анализа содержание ванадия в полученном образце составило 3 мас. % в расчете на V_2O_5, а вольфрама – 7 мас. % в расчете на WO_3. В качестве носителя для катализатора использовали коммерческий сотовый блок на основе кордиерита (АО "Электрокерамика") с прямоугольной ячейкой 1 мм. Из блока вырезали монолит (30 мм длина × 9 мм диаметр), на который наносили приготовленный порошок V_2O_5-WO_3/TiO_2 по методике, описанной в [4]. Каталитические тесты проводили на установке проточного типа, оснащенной трубчатым кварцевым реактором (внутренний диаметр 10 мм). В зависимости от исследуемой реакции в реактор подавали смесь состава 1000 ppm NO, 0/250/500/750 ppm O_3, 1100 ppm NH_3, 10 % O_2 и 5 % H_2O в N_2. Общий расход смеси составлял 500 мл/мин, GHSV = 15000 $ч^{-1}$. Тесты проводили при атмосферном давлении в режиме повышения температуры с 100 до 500 °C, скорость 1 °C/мин.

Концентрацию озона до и после реактора измеряли анализатором озона МедОзон-254/5 (МедОзон, Россия) с точностью 2 %. Для определения концентрации оксидов азота (N_2O, NO, NO_2) и аммиака использовали Фурье-ИК-спектрометр Gasmet DX4000 (Temet Instruments Oy, Финляндия).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведено сравнение конверсии NO_x на катализаторе V-W/TiO_2 в стандартном СКВ и в процессе с участием O_3 в зависимости от температуры реакции.

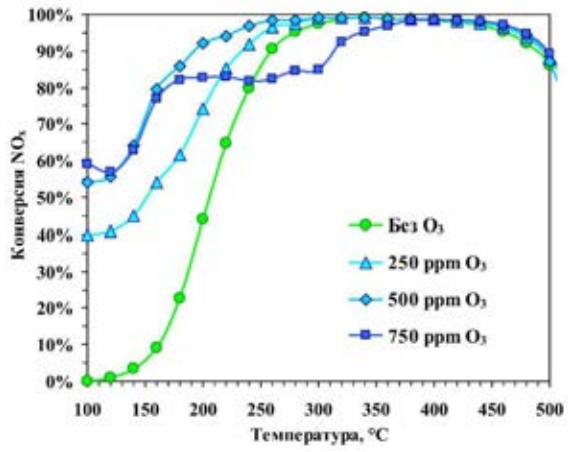


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии NO_x от количества вводимого озона, для VW/TiO_2 нанесенного на сотовый носитель

При протекании стандартного СКВ (1) полное превращение NO_x достигается только при 300 °C. По мере снижения температуры при 180 °C степень превращения NO_x не

превышает 25 % и стремится к нулю около 100 °С. Это указывает на то, что при 100 °С эффективность стандартного СКВ незначительна. Стоит отметить, что при температурах выше 400 °С наблюдается постепенное снижение конверсии NO_x, обусловленное неселективным окислением аммиака, что свойственно для оксидных катализаторов NH_3-СКВ. В результате этого при температурах выше 400 °С наблюдается нехватка восстановителя, и конверсия NO_x снижается. Введение O_3 значительно улучшает активность V-W катализатора в диапазоне температур 100–250 °С. Добавление в поток 250 ppm O_3 приводит к увеличению конверсии NO_x до 40 % уже при 100 °С, а 100 % конверсия достигается при 280 °С по сравнению с 300 °С в ходе обычного NH_3-СКВ. При увеличении концентрации O_3 до 500 ppm наблюдается дальнейший рост конверсии NO_x до 55 % при 100 °С и более 90 % при 200 °С. Введение 750 ppm O_3 не приводит к изменению степени превращения NO_x при 100 °С, однако в диапазоне 150–300 °С для конверсии NO_x наблюдается плато значений ~ 82 %. Полученные данные свидетельствуют о том, что рост конверсии при 100–250 °С при введении O_3 обусловлен увеличением вклада реакций быстрого (2) и/или NO_2-СКВ (3). Изменение концентрации O_3 приводит к изменению соотношения NO_2/NO во входящем потоке, что влияет на вклад каждого из возможных путей протекания процесса.

Распределение продуктов реакции в ходе стандартного СКВ и с участием озона при его различных концентрациях представлено на рис. 2.

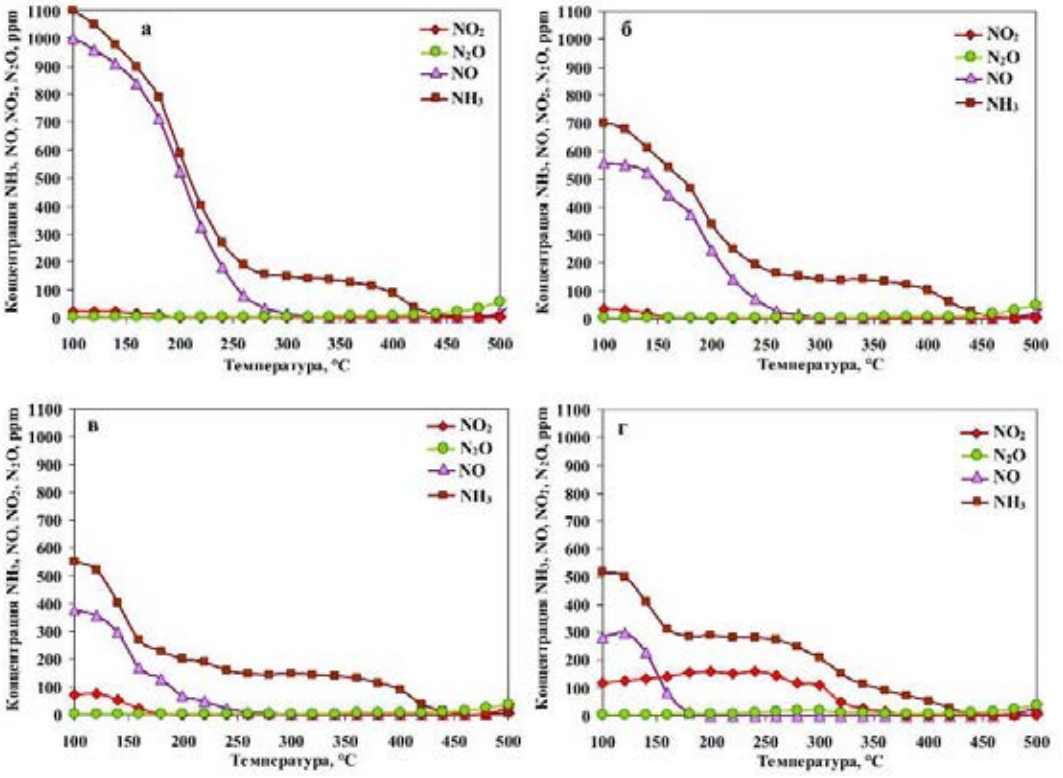


Рис. 2. Зависимости состава продуктов реакции от температуры процесса при его протекании на VW/TiO_2 нанесенном на сотовый носитель:
(а) – без добавления O_3, (б) – 250 ppm O_3, (в) – 500 ppm O_3, (г) – 750 ppm O_3

В отсутствии озона, NH_3 и NO в ходе процесса при 100–400 °С расходуются в соотношении ~1/1 (рис. 2а), что соответствует стехиометрии стандартного СКВ (1). При введении во входящий газовый поток 250 ppm озона при 100 °С в продуктах наблюдается ~550 ppm NO, ~50 ppm NO_2 и ~700 ppm NH_3 (рис. 2б). Это позволяет установить, что прореагировало 200 ppm NO, 200 ppm NO_2 и 400 ppm NH_3 и соответствует протеканию

процесса по маршруту быстрого СКВ (2). Несколько иная картина наблюдается при добавлении 500 ppm O_3 (рис. 2в). В этом случае конверсия возрастает до 55 % однако в продуктах при 100 °C наблюдается другое соотношение NO и NO_2. При O_3/NO = 1/2, в соответствии с уравнением 4, на катализатор поступает 500 ppm NO и 500 ppm NO_2, а на выходе регистрируется 375 ppm NO и 75 ppm NO_2. Соответственно, только 125 ppm NO и 125 ppm NO_2 участвуют в реакции быстрого СКВ, а остальные 300 ppm NO_2 восстанавливаются по маршруту NO_2-СКВ или участвуют в образовании NH_4NO_3 на поверхности катализатора [2]. Наблюдаемые изменения указывают на снижение вклада быстрого СКВ из-за его конкуренции с NO_2-СКВ и подтверждаются распределением продуктов реакции при введении во входящий газовый поток 750 ppm O_3 (рис. 2г).

Выводы

Полученные результаты показывают, что введение во входящий газовый поток 250 или 500 ppm O_3 приводит к значительному повышению эффективности удаления NO_x на V-W/TiO_2 катализаторе при 100–250 °C. Детальный анализ зависимостей состава продуктов реакции от температуры позволяет сделать вывод о том, что при соотношении O_3/NO = 1/4 основным маршрутом восстановления оксидов азота является реакция «быстрого» СКВ. Увеличение количества вводимого O_3 (O_3/NO ≥ 1/2) приводит к снижению вклада быстрого СКВ, протеканию процесса по пути NO_2-СКВ и накоплению NH_4NO_3 на поверхности катализатора.

Список литературы

1. Balle P., Geiger B., Klukowski D., Pignatelli M., Wohnrau S., Menzel M., Zirkwa I., Brunklaus G., Kureti S. Study of the selective catalytic reduction of NO_x on an efficient Fe/HBEA zeolite catalyst for heavy duty diesel engines // Appl. Catal. B. 2009. Vol. 91. P. 587-595.

2. Madia G., Koebel M., Elsener M., Wokaun A. The effect of an oxidation precatalyst on the NO_x reduction by ammonia SCR // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41. P. 3512-3517.

3. Mok Y.S., Yoon E.Y. Effect of ozone injection on the catalytic reduction of nitrogen oxides // Ozone Sci. Eng. 2006. Vol. 28. P. 105-110.

4. Mytareva A.I., Bokarev D.A, Krivoruchenko D.S., Baeva G.N., Belyankin A.Yu., Stakheev A.Yu. Improvement of low-temperature activity of FeBeta monolith catalyst in NH_3-SCR of NO_x // Top. Catal. 2019. Vol. 62. P. 86-92.

O_3-assisted NH_3-SCR over VW/TiO_2 monolith catalyst

Paramoshin I.V.,[1, 2*] Bokarev D.A.,[1] Baeva G.N.,[1] Stakheev A.Yu.[1]

**Student, 4th year*

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2]D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

E-mail: Paramochin@mail.ru

The injection of O_3 upstream to the selective catalytic reduction (SCR) catalyst, V_2O_5-WO_3/TiO_2, significantly improves its catalytic performance at 100–250 °C. This improvement is due to the oxidation of NO by ozone, which proceeds even at ambient temperature, and to the further reduction of the NO + NO_2 mixture as a result of fast SCR, NO_2-SCR and accumulation of NH_4NO_3 on the catalyst surface.

Keywords: selective catalytic reduction, NO_x, ozone, tungsten, vanadium, oxide catalysts

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-296-299
УДК 549.67+544.478+54.055

Получение высокоактивных наноцеолитов для глубокой переработки сырья различного типа

Перепечаева В.Б.,* Кузнецов П.С., Дементьев К.И.

**Старший лаборант (студент, 2 курс магистратуры)*
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: vperepechaeva@ips.ac.ru

Исследовано влияние комбинированной обработки цеолита типа Бета, включающей механический размол и последующую кислотную или щелочную обработку, на его каталитическую активность в реакциях крекинга. Наибольшую активность в крекинге вакуумного дистиллята проявил цеолит после размола. В случае конверсии рапсового масла наилучшие показатели активности были достигнуты на цеолите после размола и обработки кислотой: выход газовых продуктов составил 30.0 %; образование кокса было наименьшим – 3.9 %. Щелочная обработка была не эффективна.

Ключевые слова: цеолиты, механический размол, наноцеолит, каталитический крекинг, каталитическая активность, постобработка

В условиях истощения запасов легкой нефти и увеличения спроса на светлые нефтепродукты, актуальной задачей становится эффективное использование тяжелых нефтей, составляющих более половины мировых запасов углеводородов. Основные трудности при их переработке связаны со сложным составом, высокой вязкостью и склонностью к коксообразованию.

Каталитический крекинг (КК) служит основным промышленным решением данной проблемы. Применение модифицированных цеолитных катализаторов позволяет проводить процесс при меньших энергозатратах, повышать выход целевых светлых нефтепродуктов, а также снижать коксообразование. Это определяет активный научный интерес к разработке новых высокоактивных цеолитных катализаторов.

Ранее нами было показано, что размол цеолитов до наноразмеров (менее 500 нм) позволяет снизить диффузионные ограничения и повысить активность цеолита типа Y. Оптимальными условиями получения высокоактивных наноцеолитов были короткое время размола при низких оборотах: 15 мин при 600 об/мин. Однако недостатками такого подхода является деструкция цеолита в результате механического воздействия и образование аморфной фазы, что приводит к закупориванию пор [1]. Решением этого может быть дополнительная постобработка цеолита. Так, в работах [2, 3] исследовали влияние щелочной и кислотной обработок цеолита ZSM-5 после механического размола на показатели активности в конверсии модельных соединений – кумола и гексана. Однако исследований с использованием реального сырья в литературе не представлено.

В рамках данной работы было проведено сравнение активности цеолитных катализаторов типа Бета, полученных в результате размола и последующей обработки щелочью или кислотой, в КК промышленного сырья различного типа.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся коммерческий цеолит типа Бета марки CP-814E (Zeolyst, США). Сравнение активности в КК проводили с использованием сырья следующего

типа: вакуумный дистиллят (ВД), полученный при переработке Западно-Сибирской нефти, и рапсовое масло (РМ) – ГОСТ 31759-2012.
Размол цеолитов проводили на бисерной мельнице HDDM-01 (Union Processes, США). Навеску цеолита (12 г) измельчали в течение 15 мин в 120 $см^3$ дистиллированной воды при 600 об/мин. Загрузка бисера составляла 250 $см^3$, диаметр бисера 1 мм, материал шаров – диоксид циркония (ZrO_2). После размола суспензию цеолита отделяли от бисера на ситах, высушивали при температуре 120 ºС, а затем прокаливали 4 часа при 550 ºС.
Постобработку размолотого цеолита (3 г) проводили водными растворами 0.5 М HCl и 0.1 М NaOH (100 мл) при 40 ºС, перемешивание 60 об/мин в течение 30 мин. После образцы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой (300 мл), сушили и прокаливали по методике, описанной выше. Полученные образцы цеолитов подвергали физико-химическим анализам. Кристалличность цеолитов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rotaflex D/Max-RC (Rigaku, Япония). Параметр кристалличности рассчитывали согласно ASTM D 5758. Кислотные свойства определяли методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД) на анализаторе УСГА-101 (УНИСИТ, Россия). Рентгенофлуоресцентный анализ (РФлА) проводили на спектрометре ARL Perform'x Sequential XFR (Thermo Fisher Scientific, Швейцария). Исследования по КК проводили на установке МАК-10 (ЛинтеЛ, РФ) с проточным реактором и стационарным слоем катализатора, по стандарту ASTM D 5154. В качестве катализатора использовали микросферический цеолит Y на аморфном алюмосиликате марки REDUXION DMS PHO (BASF, Германия). Анализ жидких продуктов проводили на хроматографе ГХ-1000 (Хромос, Россия) по стандарту ASTM D 2887. Анализ газовых продуктов проводили на хроматографе КристаллЛюкс-5000 (МетаХром, Россия) по стандарту ASTM D 7833. Образцы цеолитов перед КК стабилизировали паром при 815 ºС в течение 5 часов для получения равновесного катализатора. После каждого этапа обработки цеолит подвергался физико-химическим анализам.

Результаты и их обсуждение

Результаты физико-химического анализа цеолита приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики цеолита Бета при разном типе обработки

Тип обработки	Крист., %	Кислотность, мкмоль/г		РФлА	
		Сильные	Общая	Элементы	Масс. %
Исходный цеолит	100.0	152	1220	Si/Al	43.5/3.5
				Fe, Ti, Ca, K, Zr, Na	0.17
15 мин размола	67.4	147	1151	Si/Al	43.6/3.3
				Fe, Ti, Ca, K, Zr, Na	0.30
Обработка HCl	112.6	66	463	Si/Al	45.9/0.9
				Na, Fe	0.05
Обработка NaOH	17.3	6	339	Si/Al	41.3/3.6
				Na, Fe	3.69

Как видно размол привел к снижению кристалличности цеолита более чем на 30 %, что связано с деструкцией структуры. При этом кислотная обработка (КО), напротив, увеличила этот параметр в сравнении с размолотым и даже исходным цеолитом. В случае щелочной обработки (ЩО) протекала аморфизация цеолита, кристалличность образца составила 17.3%, что свидетельствует о почти полной аморфизации цеолита. Размол цеолита также приводит к изменению его состава. Хотя количество кремния и алюминия остались без изменения (43.57% и 3.34% соответственно), что свидетельствует о

стабильности кристаллического каркаса к механическому воздействию, происходило «вскрытие» примесей. Содержание железа, титана значительно увеличиваются, появились ранее не фиксировавшиеся кальций, калий и др. Процесс измельчения разрушил не только частицы цеолита, но и зерна сопутствующих минералов, делая их доступным для анализа. При этом значительное увеличение циркония и иттрия явно связано с оседанием на цеолитах их оксидов, являющихся материалом бисерных шариков, в результате размола. Обработка размолотого цеолита кислотой наносит наиболее сильное воздействие на его кристаллическую решетку. Содержание алюминия резко падает с 3.56% до 0.90%, что связано с деалюминированием каркаса цеолита. ЩО приводит к росту содержания натрия с 0.059% до 3.65% за счет ионообменных реакций. При этом определенные после размола примеси (цирконий, титан, кальций и др.) после КО и ЩО практически не идентифицируются. Это означает, что щелочь и кислота эффективно смывают их с цеолита.

Активность цеолита после размола и КО тестировали в крекинге ВД и РМ (Табл. 2). Образцы после ЩО практически не обладали кристалличностью, поэтому их активность в катализе была крайне низкой: конверсия ВД составила 25.4 %; выход газовых продуктов – 2.4 %. Эксперименты по конверсии РМ на них не проводили. Размол привел к росту конверсии ВД. Результатом является резкое увеличение крекирующей активности по сравнению с исходным цеолитом. Выход газов (C_1-C_4) вырос более чем втрое: с 4.4% на исходном катализаторе до 16.7-19.2% в случае КО. Значительный рост наблюдался для ББФ (с 2.0% до ~11%). Однако прироста газовых продуктов КО в сравнении с размолом не показала. Глубина крекинга подтверждается резким снижением выхода тяжелого газойля с 38.5 % до 17.8 % и 31.8 % для размолотого и КО соответственно. Выходы бензиновой фракции после размола вырос с 15.2% до 32.4%, однако последующая КО снизила его до 23.1%. Т.е. КО сместила селективность в сторону вторичного крекинга бензина в более легкие газовые олефины, при этом конверсия крупных молекул, наоборот, упала за счет снижения количества сильных кислотных центров в результате деалюминирования цеолита. Положительным эффектом КО в крекинге ВД стало снижение выхода кокса с ~3.0 % до 2.3 %.

Таблица 2. Каталитический крекинг ВД и РМ на цеолите при разном типе обработки

Тип обработки	ВД			РМ		
	Исх.	Размол	Обр. HCl	Исх.	Размол	Обр. HCl
Сухой газ	**0.9**	**1.1**	**1.4**	**8.4**	**8.1**	**9.2**
$H_2 + CH_4$	0.2	0.4	0.4	0.5	0.6	0.8
$CO + CO_2$	4.4	16.7	19.2	19.5	26.7	30.0
Этан + этилен	0.6	0.8	1.0	2.0	2.0	2.6
ППФ	**1.5**	**5.3**	**6.3**	**4.6**	**7.7**	**8.7**
- пропилен	1.3	4.5	5.2	3.9	6.7	7.4
ББФ	**2.0**	**10.3**	**11.5**	**6.4**	**10.9**	**12.0**
бутены	1.6	7.6	7.5	5.0	7.5	8.1
Бензин (НК-200 ºС)	**15.2**	**32.4**	**23.2**	**40.8**	**42.1**	**36.5**
Легкий газойль (200-350 ºС)	38.9	24.9	19.3	22.0	21.8	18.4
Тяжелый газойль 350+ ºС	38.5	17.8	31.8	4.4	3.2	1.0
Кокс	3.0	3.1	2.3	4.1	5.4	3.9

Эксперименты по КК РМ показали, что обработка цеолита увеличила выход газовых продуктов за счет выхода легких олефинов с 19.5 % до 26.7 % после размола и 30.0 % после КО. Так, выход пропилена увеличился с 3.9 % до 6.7 % и 7.4 % соответственно. Параллельно с этим происходит снижение выхода дизельной фракции с 22.0 % до 21.8 %

и далее до 18.4 %, что подтверждает увеличение конверсии сырья на цеолитах после обработок. Выход остатка был наименьшим для цеолита после КО – 1.0 %.
Выход бензина (НК-200 ºС) увеличился с 40.8 % до 42.1 % после размола, но снизился до 36.5% после КО, за счет прироста выхода газовых продуктов. Отсутствие в РМ тяжелых молекул, аналогичных ВД, позволяет проявить более высокую активность цеолита после КО, так как количества кислотных центров хватает для конверсии триглицеридов до олефинов и других газовых продуктов, выход которых увеличивается. Размол, вскрывая новые активные центры, усиливает первичный крекинг с накоплением бензина, тогда как последующая обработка оптимизирует катализатор, запуская вторичный крекинг бензиновой фракции с конверсией ее в более легкие газовые соединения. Как и в случае крекинга ВД, КО снижает коксообразование с 5.4 % (после размола) до 3.9 %, что указывает на удаление неселективных центров, ответственных за побочные реакции.

Выводы

Таким образом, общая активность цеолита Бета при крекинге ВД была выше после размола, последующая КО привела к перераспределению кислотных центров, смещая селективности процесса и снижая активность цеолита в крекинге крупных молекул и в случае РМ общая активность цеолита увеличилась.
Согласно данным ТПД, КО привела к падению общей кислотности почти в три раза, однако это не повлияло на каталитическую активность. Т.е. КО избирательно, удаляла в первую очередь неактивную аморфную фазу цеолита (увеличение кристалличности даже в сравнении с исходным цеолитом) и неселективные, заблокированные или малоэффективные центры, оставляя высокоактивные и хорошо доступные центры, в том числе сильные, что и поддерживает высокую крекирующую способность цеолита.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Список литературы

1. Kuznetsov P., Malyavin V., Dement’ev K. Insights into Ball Milling for the Production of Highly Active Zeolites for Catalytic Cracking of VGO // Catalysts. 2025. Vol. 15 № 6. Art. 596.
2. Wakihara T., Sato K., Inagaki S. Fabrication of Fine Zeolite with Improved Catalytic Properties by Bead Milling and Alkali Treatment // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. Vol. 2. № 10. P. 2715-2718.
3. Inagaki S., Shinoda S., Hayashi S., Wakihara T. Improvement in the catalytic properties of ZSM-5 zeolite nanoparticles via mechanochemical and chemical modifications // Catal. Sci. Technol. 2016. Vol. 6. № 8. P. 2598-2604.

Production of Highly Active Zeolites for Catalytic Cracking of Hydrocarbon Feedstock and Rapeseed Oil

Perepechaeva V.B.,* Kuznetsov P.S., Dement’ev K.I.

**Senior laboratory assistant (*Masters’s student, 2nd year)*

A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

E-mail: vperepechaeva@ips.ac.ru

The influence of a combined upgrade for Beta-type zeolites through ball milling and subsequent acid or alkaline treatment on their catalytic activity was investigated. The zeolite showed the highest catalytic activity after milling in cracking of vacuum gas oil. Zeolite after milling and acid treatment: a gas yield of 30.0 %; coke formation at 3.9 %. Alkaline treatment of zeolite was ineffective.

Keywords: zeolites, ball milling, nanozeolite, catalytic cracking, catalytic activity, zeolites upgrading

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-300-303
УДК 112.3783.2025

Адсорбционно-каталитическая очистка воды от диклофенака: влияние природы углеродного материала

Песоцкий М.Д.,* Локтева Е.С., Харланов А.Н.

**Студент, 5 курс специалитета*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: mpesotskiy2003@gmail.com

Три углеродных материала, углеродные нанотрубки (УНТ), наночешуйки (УНЧ) и активированный уголь из фурфурола (ФАС), тестировали при 30 ºС в качестве адсорбентов для очистки воды от диклофенака (ДКФ). Проверены также каталитические свойства материалов в гидродехлорировании ДКФ в присутствии H_2 в реакторе периодического действия при 30 ºС. Адсорбционная эффективность снижается в ряду ФАС>УНЧ>УНТ, но УНТ за счет присутствия кобальта проявляет каталитические свойства, которые не характерны для других углеродных материалов.

Ключевые слова: диклофенак, гидродехлорирование, адсорбция, углеродные нанотрубки, кобальт, углеродные наночешуйки, активированный уголь

Очистка воды от микроэкотоксикантов – одна из важных экологических задач. Действующее вещество многих противовоспалительных препаратов, диклофенак (ДКФ), является хлорированным микрозагрязнителем. Каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) позволяет превратить его в практически нетоксичный 2-анилинофенилацетат. Дешевым и удобным способом очистки воды от органических веществ служит адсорбция. Однако в результате адсорбции загрязнители лишь концентрируются на поверхности адсорбента, поэтому её эффективное применение требует интеграции с методами, способными утилизировать сконцентрированный на адсорбенте экотоксикант. Так, в работе [1] для разложения смеси токсикантов, включающей ДКФ, применяли комбинацию адсорбции на активированном угле с фотокаталитическим разложением на диоксиде титана. Эффективность адсорбции определяется свойствами адсорбента. Широкий спектр существующих углеродных материалов обеспечивает хороший выбор адсорбентов и носителей катализаторов ГДХ [2]. Настоящая работа направлена на сравнение адсорбционных свойств углеродных материалов разной природы и выявление их возможной активности в ГДХ с целью научно-обоснованного выбора носителей для палладиевых катализаторов этой реакции.
В качестве адсорбентов в настоящей работе использовали многостенные углеродные нанотрубки (УНТ, Baytubes Bayer, Германия), углеродные наночешуйки (УНЧ) [3] и аморфный активированный уголь повышенной прочности, приготовленный пиролизом сополимера фурфурола (ФАС, НПО Неорганика, Россия) [4].

Экспериментальная часть

Адсорбционный эксперимент

Адсорбционные характеристики носителей изучали в термостатируемой установке собственного дизайна при перемешивании при 30 ºС с помощью платформенного шейкера ЛАБ-ПУ-01. Температуру поддерживали с помощью керамического ИК-

нагревателя (25 Вт), регулятора температуры Owen TPM101, измерителя температуры Owen 2TPM0 и двух хромель-алюмелевых термопар. Для получения каждой точки на кинетической кривой использовали отдельную пробирку, содержащую 5 мл раствора ДКФ в дистиллированной воде, C_0(ДКФ)=150 мг/л, и навеску углеродного материала m=0.005 г. В определенные моменты времени соответствующую пробирку извлекали из термостата, отфильтровывали от катализатора через ватный фильтр, центрифугировали с целью удаления возможных остатков катализатора и помещали в кварцевые кюветы l=0.5 или 1 см, в зависимости от ожидаемой концентрации ДКФ. Содержание ДКФ рассчитывали из данных об оптической плотности, которую определяли методом УФ-спектроскопии при длине волны 278 нм на спектрометре Cary 300 Varian. Базовую линию корректировали с помощью встроенной программы. Количество адсорбированного ДКФ определяли по разности оптических плотностей растворов, исходного и после адсорбционного эксперимента, с использованием калибровочной зависимости.

Каталитический эксперимент

Реакцию ГДХ осуществляли при 30 ºС в реакторе периодического действия при постоянной подаче H_2 (0.6 л/ч), C_0(ДКФ)=150 мг/л, объем раствора ДКФ 15 мл, масса катализатора 0.05 г. Содержание ДКФ и продуктов его ГДХ (2-(2-хлоранилино)-фенилацетат, ХАФА, и 2-анилинофенилацетат, АФА) анализировали в пробах, отобранных из реакционной смеси через определенные промежутки времени, после центрифугирования для удаления твердых частиц. Анализ проводили методом ВЭЖХ (Agilent 1100), колонка Zorbax SB-C18. Условия анализа: $T_{колонки}$=35 ºС, УФ-детектор, 278 нм, элюент: 0.1М муравьиная кислота – ацетонитрил (1:1 по объему).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости концентрации ДКФ в воде от времени в ходе адсорбционного эксперимента, включающего встряхивание емкостей, содержащих раствор ДКФ и один из углеродных материалов, на термостатируемом шейкере. Видно, что все углеродные материалы адсорбируют ДКФ, но в разной степени.

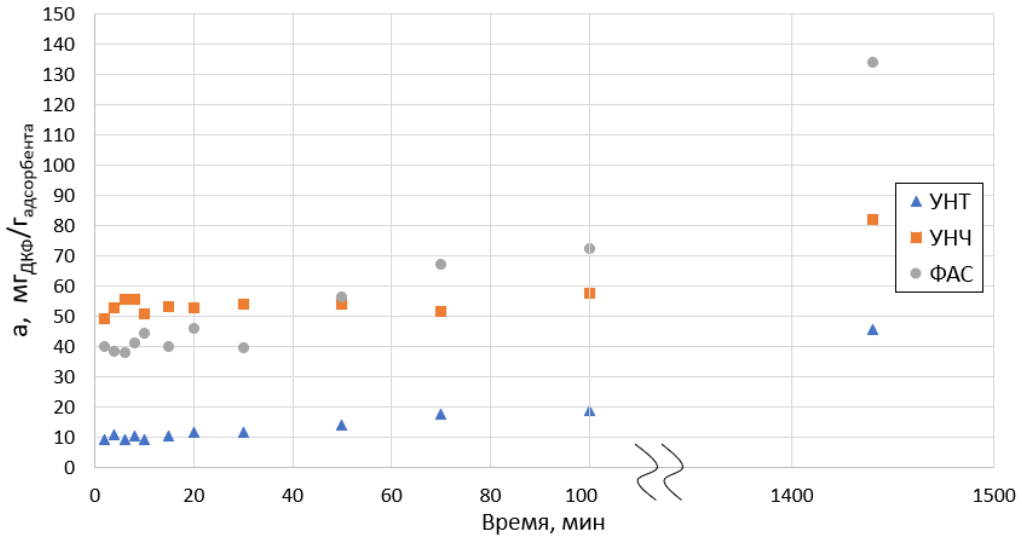


Рис. 1. Зависимость адсорбции ДКФ (*a*, $мг_{ДКФ}/г_{адсорбента}$) от времени эксперимента для различных углеродных материалов

В первый час адсорбционного эксперимента ФАС и УНЧ демонстрируют сравнимые свойства, однако далее адсорбция быстрее протекает на ФАС, чем на УНЧ. После 24 ч адсорбция ДКФ на ФАС оказалась наиболее высокой (табл. 1), и убывает в ряду ФАС

УНЧ УНТ. Этот результат коррелирует с данными о величинах удельной поверхности углеродных материалов, которые также приведены в табл. 1.

Таблица 1. Адсорбционная емкость (а) углеродных материалов и величины удельной поверхности углеродных материалов

Углеродный материал	a, $мг_{ДКФ}/г_{адсорбента}$	S_{DFT}, $м^2 \times г^{-1}$
УНТ	46	225
УНЧ	82	682
ФАС	134	1229

Мы также проверили способность углеродных материалов осуществлять каталитическое превращение ДКФ в присутствии водорода. Полученные результаты в виде зависимости относительного содержания ДКФ и продуктов его превращения от времени реакции приведены на рис. 2.

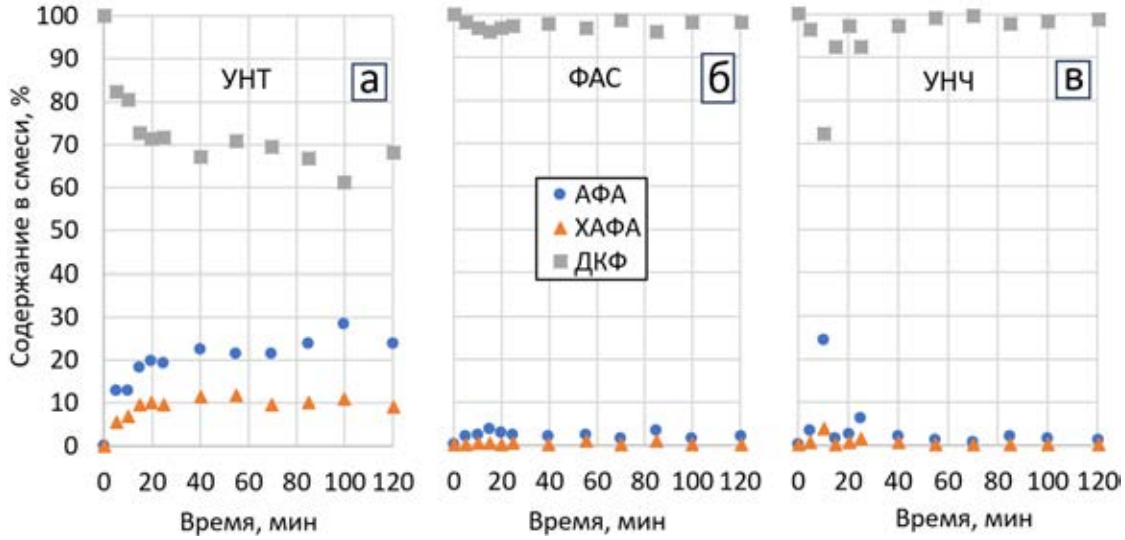


Рис. 2. Относительное содержание ДКФ и продуктов его ГДХ в реакционной смеси в зависимости от времени эксперимента в присутствии УНТ (*а*), ФАС (*б*), УНЧ (*в*).

Видно, что УНЧ и ФАС практически не проявляют активности в превращении ДКФ (рис. 2, *б* и *в*). А вот УНТ оказался активным в ГДХ ДКФ: концентрация ДКФ в течение 40 мин снижается до 65% от первоначальной. Превращение идет последовательно с образованием продуктов парциального и полного ГДХ ДКФ, ХАФА и АФА. По-видимому, это обусловлено присутствием в составе УНТ кобальта, оставшегося после синтеза, что установлено методами атомно-абсорбционной спектроскопии (0.4 масс.%) (Thermo Fisher Scientific серии iCE 3000, США).

В ходе проведения каталитического эксперимента отмечено сильное уменьшение площадей всех пиков в хроматограммах реакционной смеси с увеличением времени реакции, вызванное адсорбцией ДКФ на углеродных материалах. Это снижение не показано на рис. 2, на нем представлены данные об относительных содержаниях ДКФ и продуктов его ГДХ. Однако оно подтверждает, что после нанесения активного компонента на углеродные носители можно ожидать комбинированного действия таких систем, сочетающего адсорбционное и каталитическое удаление ДКФ из воды. Поэтому в дальнейшем намечено нанести на эти углеродные материалы палладий, который известен как наиболее активный катализатор ГДХ, и проверить эффективность полученных систем в очистке воды от ДКФ.

Результаты и выводы

1. Все протестированные материалы (УНТ, УНЧ и ФАС) проявляют способность к адсорбции диклофенака (ДКФ) из водных растворов. Адсорбционная эффективность снижается в ряду ФАС УНЧ УНТ, что коррелирует с величинами удельной поверхности адсорбентов. ФАС демонстрирует наивысшую адсорбционную емкость после 24 часов эксперимента.
2. Углеродные нанотрубки (УНТ) проявляют небольшую активность в реакции гидродехлорирования ДКФ при 30 °C, что обусловлено присутствием кобальта (0,4 масс. %) в составе УНТ. УНЧ и ФАС не проявляют активности в данной реакции.
3. Углеродные материалы могут служить эффективными адсорбентами для очистки воды от ДКФ, однако для полной утилизации загрязнителя целесообразно интегрировать адсорбцию с каталитическими процессами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке государственной программы АААА-А21-121011990019-4 «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ».
Авторы выражают благодарность Программе развития МГУ.

Список литературы

1. Całus-Makowska K., Grosser A., Grobelak A., Białek H., Siedlecka E. Kinetic study of the simultaneous removal of ibuprofen, carbamazepine, sulfamethoxazole, and diclofenac from water using biochar and activated carbon adsorption, and TiO_2 photocatalysis // Desalin. Water Treat. 2024. Vol. 320. Art. 100817.
2. Richard A., Camara F.A., Ramézani H., Mathieu N., Delpeux S., Bhatia S.K. Structure of diclofenac in an aqueous medium and its adsorption onto carbons: Molecular insights through simulation // Colloids Surf. A. 2024. Vol. 686. Art. 133373.
3. Suslova E.V., Arkhipova E.A., Moskovskikh D.O., Maksimov S.V., Isaikina O.Ya., Ivanova T.M., Savilov S.V. Synthesis of Consolidated Carbon Nanomaterials by Spark Plasma Sintering // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. Vol. 96. P. 1180–1184.
4. Мухин В.М., Гурьянов В.В., Курилкин А.А., Алябишев С.В. Активный уголь на основе сополимера фурфурола для рекуперации паров хлорорганических растворов // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. С. 83-85.

Adsorption-catalytic water purification from diclofenac: The influence of the nature of the carbon material

Pesotskiy M.D.,* Lokteva E.S., Kharlanov A.N.
**Student*
M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: mpesotskiy2003@gmail.com

Three carbon materials, carbon nanotubes (CNT), nanoflakes (CNF), and activated carbon from furfural (ACF), were tested as adsorbents for water purification from diclofenac (DCF) at 30ºC. The catalytic properties of the materials in the hydrodechlorination of DCF at 30 ºC in the presence of H_2 in a batch reactor were also examined. The adsorption efficiency decreases in the order ACF CNF CNT, but CNT, due to the presence of cobalt, exhibits catalytic properties that are not characteristic of other carbon materials.

Keywords: diclofenac, hydrodechlorination, adsorption, carbon nanotubes, cobalt, carbon nanoflakes, activated carbon

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-304-307
УДК 547.29, 542.957.2

Исследование эффективных условий каталитического окисления D-глюкозы

Петрова А.И.,* Цветков Д.Ю., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман М.Г.

**Студент*
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
E-mail: arinapetrova989@gmail.com

Проведено исследование процесса гетерогенного окисления D–глюкозы до глюконовой кислоты в присутствии нанесенных платиновых катализаторов 3%Pt/Al_2O_3 и 3%Pt/SiO_2. Рассмотрено влияние варьирования температуры на каталитическую активность, проведен сравнительный анализ показателей конверсии субстрата и селективности по глюконовой кислоте в зависимости от природы носителя. В ходе экспериментов осуществлена оценка изменения pH реакционной среды, что позволило выявить ключевые закономерности протекания реакции в условиях постепенного накопления органической кислоты. Полученные результаты позволяют определить оптимальные технологические параметры и выбрать наиболее эффективную каталитическую систему для получения производных глюкозы.

Ключевые слова: окисление D-глюкозы, гетерогенный катализ, глюконовая кислота, катализатор Pt/Al_2O_3, катализатор Pt/SiO_2

Каталитическое окисление сахаров представляет собой значимую область исследований в контексте производства ценных химических соединений. Традиционные методы получения глюконовой кислоты, такие как ферментативные процессы, обладают рядом ограничений, связанных с высокой стоимостью ферментов и сложностью масштабирования [1-3].

В рамках данной работы были проведены эксперименты по окислению D–глюкозы на платиновых катализаторах, 3%Pt/Al_2O_3 и 3%Pt/SiO_2, в диапазоне температур от 60 до 80 °C. Реакцию проводили в водной среде с постоянным контролем pH. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии температуры на каталитическую активность исследуемых систем. Сравнительный анализ каталитической активности 3%Pt/Al_2O_3 и 3%Pt/SiO_2 выявил, что 3%Pt/SiO_2 демонстрирует более высокую активность и селективность по глюконовой кислоте в исследованном диапазоне температур.

На основе полученных данных можно заключить, что оптимальная температура для каталитического окисления D-глюкозы в глюконовую кислоту с использованием 3%Pt/SiO_2 составляет 70 °C. В этих условиях достигается высокая конверсия субстрата при сохранении высокой селективности по целевому продукту.

Экспериментальная часть

Каталитическое окисление D–глюкозы для получения глюконовой кислоты проводили методом жидкофазного окисления. Процесс выполнялся в водной среде в присутствии катализатора 3%Pt/Al_2O_3 и 3 % Pt/SiO_2. Реактор термостатировали до 60-80 ˚C. Затем через штуцер загружали 0,7 г глюкозы и 0.1-0.15 г катализатора, 18.5 мл воды. Затем отдельно растворяли эквимолярное количество подщелачивающего агента $NaHCO_3$ в

6.5 мл воды, через штуцер приливали 1.5 мл этого раствора. В дальнейшем через каждые 30 мин в течение 2.5 ч приливали 1 мл $NaHCO_3$. После добавления всего количества $NaHCO_3$ реакцию вели еще 30 минут. Общее время реакции составляет 3 ч. Температуру реакционной смеси поддерживали подачей в рубашку реактора из термостата. Устанавливали перемешивание реакционной массы подключением магнитной мешалки с количеством оборотов 1000 об/мин. Затем подавали кислород через штуцер из газового баллона, с помощью ротаметра устанавливают скорость 450 мл/мин.

В ходе анализа была использована хроматографическая система «Хроматэк- Кристалл ВЭЖХ 2014» (ЗАО СКБ "Хроматэк", Россия), снабженная рефрактометрическим детектором. Так же система оснащена вакуумным дегазатором, термостатом колонок и изократическим насосом с автоматической промывкой рабочих плунжеров.

Результаты и их обсуждение

Анализ научной литературы [1-3] показал, что использование платиновых катализаторов в процессе окисления D–глюкозы эффективно. В данном исследовании был проведен подбор оптимальных условий каталитического окисления D–глюкозы, посредством варьирования температуры, а также сравнение 3%Pt/Al_2O_3 и 3%Pt/SiO2 в качестве катализаторов. Для оценки эффективности примененных условий использовались следующие параметры: конверсия субстрата после 180 минут эксперимента; селективность к образованию целевых продуктов после 180 минут эксперимента.

В таблице 1 представлено сравнение конверсии и селективности в процессе каталитического окисления D–глюкозы на катализаторах 3%Pt/Al_2O_3 и 3 % Pt/SiO_2.

Таблица 1. Результаты селективности и конверсии при разных температурных условиях в процессе каталитического окисления D–глюкозы на катализаторах 3%Pt/Al_2O_3 и 3 % Pt/SiO_2

	3 % Pt/Al_2O_3		3 % Pt/SiO_2	
Температура, °C	Конверсия, %	Селективность, %	Конверсия, %	Селективность, %
60	80	61	79	82
70	73	78	81	83
80	41	51	89	73

В представленной таблице сравниваются результаты каталитического окисления D–глюкозы до глюконовой кислоты при различных температурных условиях (60, 70 и 80 °C) на двух различных гетерогенных катализаторах: 3%Pt/Al_2O_3 и 3%Pt/SiO_2

Анализ данных по катализатору 3%Pt/Al_2O_3 выявил зависимость конверсии от температуры: с повышением температуры от 60 °C до 80 °C наблюдается существенное падение конверсии (с 80 % до 41 %). Селективность на этом носителе имеет максимум при 70 °C (78 %), но также снижается при более высоких температурах.

Напротив, катализатор 3 %Pt/SiO_2 демонстрирует ожидаемую зависимость: конверсия стабильно растет с увеличением температуры, достигая максимального значения 88.56 % при 80 °C. При этом селективность на данном носителе также имеет выраженный максимум при 70 °C (83 %), что является наилучшим показателем среди всех экспериментальных условий.

Предполагается, что резкое снижение активности и селективности катализатора на основе оксида алюминия при 80 °C связано с его высокой адсорбционной способностью к продукту реакции – глюконовой кислоте.

Снижение селективности при 80 °C для обоих катализаторов, вероятнее всего, обусловлено ускорением побочных реакций, таких как глубокое окисление или деградация глюкозы, что снижает выход целевой глюконовой кислоты. Таким образом,

катализатор 3 %Pt/SiO_2 демонстрирует лучшую эффективность и стабильность в исследуемом диапазоне температур, особенно при 70 °C, где достигается оптимальное сочетание высокой конверсии и селективности.
Так же в ходе исследования сравнивались значения pH реакционной массы. В таблице 1 приведено сравнение pH реакционной массы в начале, середине и конце реакции.

Таблицы 2. Результаты значения pH в ходе проведения каталитического окисления D–глюкозы на катализаторах 3%Pt/Al_2O_3 и 3 % Pt/SiO_2

	3%Pt/Al_2O_3			3%Pt/SiO_2		
Температура, °C	pH начало	pH 50 %	pH конец	pH начало	pH 50%	pH конец
60	5.80	7.30	9.13	5.32	6.5	6.22
70	5.32	6.31	7.94	5.55	7.11	6.2
80	5.90	7.20	8.50	5.19	7.25	5.4

В таблице 2 представлены результаты измерения pH реакционной среды в ходе каталитического окисления D–глюкозы. Исследования проводились на двух типах катализаторов, 3%Pt/Al_2O_3 и 3%Pt/SiO_2, при трех различных температурных режимах: 60 °C, 70 °C и 80 °C. Для каждого условия были зафиксированы значения pH в начале реакции, при достижении 50 % конверсии глюкозы и по завершении процесса.
Анализ данных для катализатора 3%Pt/Al_2O_3 выявляет интересную закономерность: в начале реакции pH находится в слабокислой или нейтральной области, однако по мере протекания процесса наблюдается значительное защелачивание среды. Наиболее выраженный рост pH до 9.13 отмечен при 60 °C. При 70 °C pH достигает 7.94, а при 80 °C – 8.50. Это защелачивание, скорее всего, не связано напрямую с образованием глюконовой кислоты, а указывает на сложный механизм, возможно, обусловленный свойствами носителя.
В отличие от этого, катализатор 3%Pt/SiO_2 ведет себя иначе. Начальные значения pH также находятся в слабокислой области. При 50 % конверсии pH повышается, однако к концу реакции наблюдается снижение pH, указывая на накопление кислоты в растворе. Максимальное закисление среды до 5.40 зафиксировано при 80 °C.
Предполагается, что наблюдаемое защелачивание на носителе Al_2O_3 может быть связано с его амфотерными свойствами и адсорбцией образующейся глюконовой кислоты на поверхности. Оксид алюминия, вероятно, также проявляет слабоосновные свойства, что в совокупности с адсорбцией приводит к повышению pH в жидкой фазе. В то же время, более инертный SiO_2 не препятствует накоплению кислоты, что приводит к снижению pH к концу реакции, в соответствии с ожидаемым химическим процессом. Таким образом, поведение pH на различных носителях отражает их индивидуальные свойства и взаимодействие с продуктами реакции.

Выводы

В каталитическом окислении D–глюкозы катализатор 3%Pt/SiO_2 проявил себя значительно лучше, чем 3%Pt/Al_2O_3. При оптимальной температуре 70 °C катализатор 3%Pt/SiO_2 достигает селективности в 83 %. Это означает, что подавляющее большинство D–глюкозы превращается именно в желаемую глюконовую кислоту, минимизируя образование нецелевых побочных продуктов. Катализатор на основе оксида алюминия уступает по этому показателю (максимум 78 %).
С увеличением температуры конверсия глюкозы на 3%Pt/SiO_2 стабильно возрастает, достигая 89 % при 80 °C. Это указывает на надежную работу катализатора и его активность в более широком температурном диапазоне. В то же время, 3%Pt/Al_2O_3

демонстрирует аномальное и резкое падение конверсии при повышении температуры, что свидетельствует о его быстрой дезактивации.
Изменение pH среды при использовании 3%Pt/SiO_2 более соответствует ожидаемому закислению из-за образования глюконовой кислоты (pH снижается к концу реакции при 80 °C). Это говорит о том, что носитель SiO_2 менее подвержен сильной адсорбции продукта или иным взаимодействиям, которые могли бы дезактивировать активные центры платины.
Таким образом, 3%Pt/SiO_2 является более эффективным и стабильным катализатором для данной реакции, обеспечивая высокий выход целевого продукта при оптимальных условиях.

Список литературы

1. Karski S., Paryjczak T., Witonska I. Selective Oxidation of Glucose to Gluconic Acid over Bimetallic Pd-Me Catalysts (Me = Bi, Tl, Sn, Co) // Kinet. Catal. 2003. Vol. 44. P. 618-622.
2. Besson M., Gallezot P., Pinel C. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts // Chem. Rev. 2014. Vol. 114, № 3. P. 1827-1870.
3. Comotti M., Della Pina C., Rossi M. Mono- and bimetallic catalysts for glucose oxidation // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2006. Vol. 251. P. 89-92.

Study of the effective conditions for catalytic oxidation of D-glucose

Petrova A.I.,* Tsvetkov D.Yu., Lakina N.V., Doluda V.Yu., Sulman M.G.
**Student*
Tver State Technical University, Tver, Russia
E-mail: arinapetrova989@gmail.com

The process of heterogeneous oxidation of D-glucose to gluconic acid in the presence of deposited platinum catalysts (3%Pt/Al2O3 and 3 % Pt/SiO_2) was studied. The effect of temperature variation on the catalytic activity was considered; a comparative analysis of the substrate conversion rates and selectivity for gluconic acid depending on the nature of the carrier was carried out. During the experiments, the pH change of the reaction medium was estimated, which allowed to identify the key patterns of the reaction course under conditions of gradual accumulation of organic acid. The obtained results allow us to determine the optimal technological parameters and select the most effective catalytic system for producing glucose derivatives.
Keywords: D-glucose oxidation, heterogeneous catalysis, gluconic acid, Pt/Al_2O_3 catalyst, Pt/SiO_2 catalyst

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-308-311
УДК 544.478:546.92:546.655:549.67

Синергизм церия и платины в окислении CO на Pt-Ce-модифицированных цеолитах ZSM-5

Петрова С.А.,[1*] Кротова И.Н.,[1] Максимов С.В.,[1] Удалова О.В.,[2] Шилина М.И.[1]

**Студент*
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

[2]Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: spoykk@mail.ru

В работе разработан биметаллический катализатор окисления CO с малым содержанием Pt 0.2 % масс. на основе цеолита ZSM-5, модифицированного церием и платиной. Катализатор синтезировали методом последовательной пропитки, в ходе синтеза варьировали порядок введения металлов и температуру восстановления в водороде. В зависимости от условий синтеза изменяется электронное состояние и дисперсность платины, что влияет на каталитическую активность.

Ключевые слова: катализ, окисление, монооксид углерода, цеолит ZSM-5, платина, церий

Синтез высокоактивных катализаторов окисления CO, имеющих важное значение для очистки отходящих газов и снижения выбросов автомобилей, остается актуальной задачей. Каталитические системы, содержащие Pt, широко используются в реакциях полного окисления CO [1, 2]. Одним из путей повышения эффективности таких катализаторов и снижения содержания благородного металла является использование биметаллических систем, включающих платину и переходный металл. Известно, что в каталитических системах на основе Pt и CeO_2 сильное взаимодействие Pt и Ce предотвращает агрегацию и поддерживает высокую дисперсность Pt [3, 4].

Целью данной работы явилась разработка катализатора с малым содержанием платины на основе цеолита ZSM-5, модифицированного церием и платиной, для получения высокой активности при относительно низких температурах.

Экспериментальная часть

В работе использовали цеолит NH_4ZSM-5 (“Zeolyst”) с силикатным модулем $SiO_2/Al_2O_3 = 55$ и удельной поверхностью 425 $м^2/г$, который переводили в водородную форму путем прокаливания при 550 °C в токе воздуха в течение 8 ч.

Монометаллические образцы Pt/Z и Ce/Z готовили пропиткой по влагоемкости HZSM-5 водными растворами $(NH_4)_2PtCl_6$ и $Ce(NO_3)_3$ соответственно с дальнейшей сушкой и термообработкой при 120 °C 8 ч и в токе воздуха при 500 °C 3 ч. Pt/Z дополнительно восстанавливали в токе H_2 при 170 °C 3 ч.

Биметаллические образцы синтезировали последовательной пропиткой по влагоёмкости, использовали разный порядок введения металлов. Когда первым вводили церий, то использовали два протокола: протокол А – пропитка цеолита водным раствором $Ce(NO_3)_3$ с последующей сушкой и прокалкой при 120 °C 8 ч, протокол Б – включал дополнительную прокалку в токе воздуха при 500 °C 3 ч (тип протокола обозначали

знаками (А) или (Б) в обозначении катализатора). Затем вводили платину из водного раствора $(NH_4)_2PtCl_6$, сушили, прокаливали при 120 ºС 8 ч и при 500 ºС 3 ч в токе воздуха. После чего композиты восстанавливали водородом при температурах 170 ºС и 300 ºС, что обозначали R_{170} или R_{300}. В случае окислительно-восстановительной обработки (в токе воздуха при 500 ºС и в токе водорода при 300 ºС) образцы обозначали OR_{300}. Когда первой вводили платину, то после сушки и прокалки образцы восстанавливали в водороде при 170 ºС, после чего вводили церий. В обозначении биметаллических образцов отображали порядок нанесения: металл, который вводился первым, указывали непосредственно перед Z. Металл, введённый следующим, писали слева от предыдущего. Например, обозначение Pt/Ce(a)/Z-OR_{300} означает: первым вводили церий по протоколу А, затем платину, образец подвергали окислительно-восстановительной обработке.

Содержание Pt (0.2 % масс.) во всех образцах контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии с применением атомно-абсорбционного спектрометра ICE-3000 фирмы Thermo Scientific. Содержание Ce (4 % масс.) определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС) на спектрометре iCAP 6300 Duo (“Thermo Fisher Scientific”, США).

Исследование поверхности катализаторов методом СЭМ проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6000 NeoScope (“JEOL”, Япония) со встроенным рентгеновским анализатором EX-230 для энергодисперсионного анализа (ЭДА). Изображения регистрировали в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 10–15 кВ. Режим детектирования сигнала – SEI (изображение во вторичных электронах). Для анализа образцов методом РФЭС использовали спектрометр «Axis Ultra DLD» («Kratos Analytical», Великобритания) с энергией пропускания 160 и 40 эВ.

Каталитическое тестирование проводили в реакционной смеси 1 об. % CO, 1 об. % O_2, 98 об. % He в проточном кварцевом реакторе циклами нагревания-охлаждения. Циклические испытания повторяли многократно. Использовали смесь катализатора (250 мг) с кварцевым песком, образцы предварительно прогревали в токе He в течение 1 ч при 370 °С. Состав газовой смеси на входе и выходе реактора анализировали с помощью хроматографа Кристалл 2000 с детектором по теплопроводности. В выбранных условиях процесс протекает с образованием CO_2 и H_2O, образование CH_4 не наблюдали. Для сравнения каталитических свойств образцов использовали температурные зависимости конверсии CO, величины конверсии CO при 110 ºС (X_{110}) и температуру достижения 100 % конверсии монооксида углерода (T_{100}).

Результаты и их обсуждение

По данным сканирующей электронной микроскопии в синтезированных образцах платина и кобальт равномерно распределены по поверхности образцов. По данным РФЭС платина в монометаллическом образце Pt_{170}/Z, находится в степенях окисления 0, 2^+ и $2^{+\delta}$. В биметаллических композитах электронное состояние Pt на поверхности ZSM-5 зависит от порядка введения компонентов и условий пост-синтетической обработки. Церий в биметаллических образцах находится преимущественно в виде Ce^{4+}.

Состав синтезированных композитов и их каталитические характеристики приведены в табл. 1. На монометаллических образцах Pt/Z-R_{170} и Ce/Z максимальная конверсия CO составляет 100 % при 210 ºС и 78 % при 290 ºС соответственно. Биметаллические композиты значительно активнее. Сравнение конверсии CO на монометаллических и биметаллических образцах при температуре 110 ºС показывает, что на биметаллических образцах наблюдается синергизм каталитического действия Pt и Ce, обусловленный взаимодействием между металлами на поверхности и в каналах цеолита. При этом активность катализаторов зависит от порядка введения металлов.

В образцах Pt/Ce/Z-R_{170}, когда первым вводили церий, затем платину и восстанавливали в H_2 при 170 ºС, 100 % конверсия CO достигается при температуре 150 ºС независимо от протокола введения церия. Увеличение температуры восстановительной обработки в H_2 до 300 ºС не изменяло температуру T_{100}. Однако проведение окислительно-восстановительной обработки (OR_{300}) существенно влияло на активность катализаторов. Температура достижения 100 %-й конверсии CO снижалась на 40 ºС в случае введения церия по протоколу А и на 60 ºС при использовании протокола Б и составляла 110 и 90 ºС соответственно. То есть условия синтеза протокола Б обеспечивают лучшее взаимодействие компонентов катализатора и позволяют формировать более активные центры.

Таблица 1. Температуры достижения 100 % конверсии CO (T_{100}) и значения конверсии CO при 110 ºС (X_{110}) для исследованных образцов

№ образца	Образец	X_{110}, %	T_{100}, ºС
1	Pt/Z-R_{170}	17	210
2	Ce/Z	1	290
3	Pt/Ce(А)/Z-R_{170}	27	150
4	Pt/Ce(А)/Z-R_{300}	39	150
5	Pt/Ce(А)/Z-OR_{300}	100	110
6	Pt/Ce(Б)/Z-R_{170}	45	150
7	Pt/Ce(Б)/Z-OR_{300}	100	90
8	Ce/Pt_{170}/Z	40	130

Порядок введения металла также оказывает влияние на каталитическую активность. Образец Ce/Pt_{170}/Z, где платина подвергалась восстановительной обработке при 170 ºС, приводит к понижению T_{100} на 20 ºС по сравнению с образцом Pt/Ce/Z-R_{170}, полученным при обратном порядке нанесения металлов. Однако его активность значительно уступает образцу Pt/Ce/Z-OR_{300}, в синтезе которого использовалась окислительно-восстановительная обработка. То есть, окислительно-восстановительная обработка приводит, по-видимому, к оптимальному соотношению окисленной и восстановленной форм платины в образце для достижения высокой активности. Композит Pt/Ce(б)/Z-OR_{300}, где первым вводили церий по протоколу Б, затем платину и подвергали образец окислительно-восстановительной обработке, оказался самым активным, интервал достижения и сохранения 100 %-ой конверсии CO для него лежит в более низкой температурной области по сравнению с другими образцами.

Выводы

Таким образом, оптимизация условий синтеза позволяет получить высоэффективные катализаторы полного окисления CO с малым содержанием Pt (0.2 % масс.), работающие при низкой температуре, что сравнимо с известными Pt катализаторами с большим содержанием платины.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ

Список литературы

1. El-Bahy Z.M., Alotaibi M.T., El-Bahy S.M. CO oxidation and 4-nitrophenol reduction over ceria-promoted platinum nanoparticles impregnated with ZSM-5 zeolite // J. Rare Earths. 2022. Vol. 40. P. 1247-1254.

2. Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zaikovskii V.I., Stonkus O.A., Danilova I.G., Plyasova L.M., Polukhina I.A., Boronina A.I. Metal–support interactions in Pt/Al_2O_3 and Pd/Al_2O_3 catalysts for CO oxidation // Appl. Catal. B. 2010. Vol. 97. P. 57-71.
3. Nagai Y., Hirabayashi T., Dohmae K., Takagi N., Minami T., Shinjoh H., Matsumoto S. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceriabased oxide and Pt-oxide-support interaction // J. Catal. 2006. Vol. 242. P. 103-109.
4. Lee J., Ryou Y., Chan X., Kim T.J., Kim D.H. How Pt Interacts with CeO_2 under the Reducing and Oxidizing Environments at Elevated Temperature: The Origin of Improved Thermal Stability of Pt/CeO_2 Compared to CeO_2 // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120. P. 25870-25879.

Synergistic effect of the catalytic action of platina and cerium in oxidation of carbon monoxide on modified Pt-Ce/ZSM-5 zeolites

Petrova S.A.,[1*] Krotova I.N.,[1] Maksimov S.V.,[1] Udalova O.V.,[2] Shilina M.I.[1]

**Student*

[1]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
[2]Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

E-mail: spoykk@mail.ru

A bimetallic CO oxidation catalyst with a low content of 0.2 % Pt by weight has been developed based on ZSM-5 zeolite modified with cerium and platinum. The catalyst was synthesized by impregnation, during the synthesis the order of introduction of metals and the reduction temperature were varied. Depending on the synthesis conditions, the electronic state of platinum changes, which affects the catalytic activity.

Keywords: catalysis, CO oxidation, zeolites, ZSM-5, platinum, cerium

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-312-316
УДК 544.636+543.555

Возникновение двойного электрического слоя в системе $NaCl-CaSO_4-H_2O$ и его влияние на результаты аналитического контроля процесса кристаллизации гипса кондуктометрическим методом

Поликуров П.И.,* Почиталкина И.А.

**Студент*
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет ТНВиВМ, Москва, Россия
E-mail: p.polikurov@mail.ru

Исследован процесс кристаллизации гипса в системе $NaCl-CaSO_4-H_2O$ различной концентрацией хлорида натрия в изотермических условиях при постоянном перемешивании. Аналитический контроль осуществлялся с помощью методов комплексонометрии и кондуктометрии. Получены кинетические кривые с концентрацией NaCl 0 и 300 г/л при параллельном измерении электропроводности и концентрации ионов Ca^{2+} и кривые с концентрацией NaCl 5,85; 20 и 40 г/л с измерением только электропроводности. Показано влияние концентрации хлорида натрия на характер кинетических зависимостей и условия возникновения двойного электрического слоя.

Ключевые слова: двойной электрический слой, кристаллизация, гипс, кинетика, кондуктометрия, титриметрия.

Система $NaCl-CaSO_4-H_2O$ является достаточно распространенной в искусственных и природных водоёмах, а также в бытовых и промышленных процессах [1, 2]. Образующийся в них гипс, являясь малорастворимым соединением ($ПР=1.47 \cdot 10^{-4}$) [3] вызывает проблемы инкрустации в широком интервале температур при $T \leq 80$ °C, поэтому исследование процесса кристаллизации в водных растворах и факторов, влияющих на характер полученных зависимостей представляют научно-практический интерес.

В водных растворах сульфата кальция четырехкратного пересыщения, имитирующих аналогичные в бытовых и технологических процессах, происходит образование осадка, а вместе с ним инкрустация, рабочих поверхностей в системах оборотного водоснабжения, трубопроводах и технологических аппаратов. Решением проблемы является регулирование процесса кристаллизации, для чего определяется роль различных физико-химических факторов. Присутствие индифферентных электролитов в водных растворах малорастворимых соединений имеет положительные и отрицательные эффекты. Введение фоновых значений индифферентных электролитов позволяет обеспечить постоянную ионную силу водных растворов и достоверность определяемых аналитических концентраций [4], малые концентрации NaCl способствуют увеличению равновесной концентрации малорастворимых соединений [5], а высокие концентрации NaCl вызывают уменьшение равновесной концентрации малорастворимых соединений [5].

Цель работы заключалась в исследовании влияния концентрации NaCl на результаты аналитического контроля процесса кристаллизации гипса методом кондуктометрии. И

построения кинетических кривых по трём сходящимся экспериментам в широком диапазоне концентраций NaCl.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: создание модельных растворов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ четырехкратного пересыщения относительно равновесной концентрации C*=0,01495 моль/л, [3] с заданными значениями концентрации индифферентного электролита NaCl: 0; 5.85; 20; 40; 300 г/л; аналитический контроль процесса кристаллизации сульфата кальция в динамическом эксперименте с параллельной регистрацией значений электропроводности и концентрации ионов Ca^{2+}.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: стеклянный реактор (500 мл), термостат LT-200, магнитная мешалка, кондуктометр Эксперт-002 с датчиком погружного типа, $CaCl_2$ (имп, ЛенРеактив, CAS № 10043-52-4), Na_2SO_4 (х.ч., ЛенРеактив, ГОСТ 4166-76), NaCl (х.ч., РЕАХИМ, ГОСТ 4233-77), трилон Б (Стандарт-титр, ЭКРОСХИМ, ТУ 2642-001-56278322-2008), лабораторная дистиллированная вода, индикатор эриохром чёрный Т (ч.д.а., ЛенРеактив, ТУ 6-09-1760-87), аммиак водный NH_4OH (ч.д.а., Сигма Тек, ГОСТ 3760-79).

Схема лабораторной установки для исследования влияния концентрации индифферентного электролита на процесс кристаллизации сульфата кальция в системе $NaCl\text{-}CaSO_4\text{-}H_2O$ в динамическом режиме представлена на рис. 1.

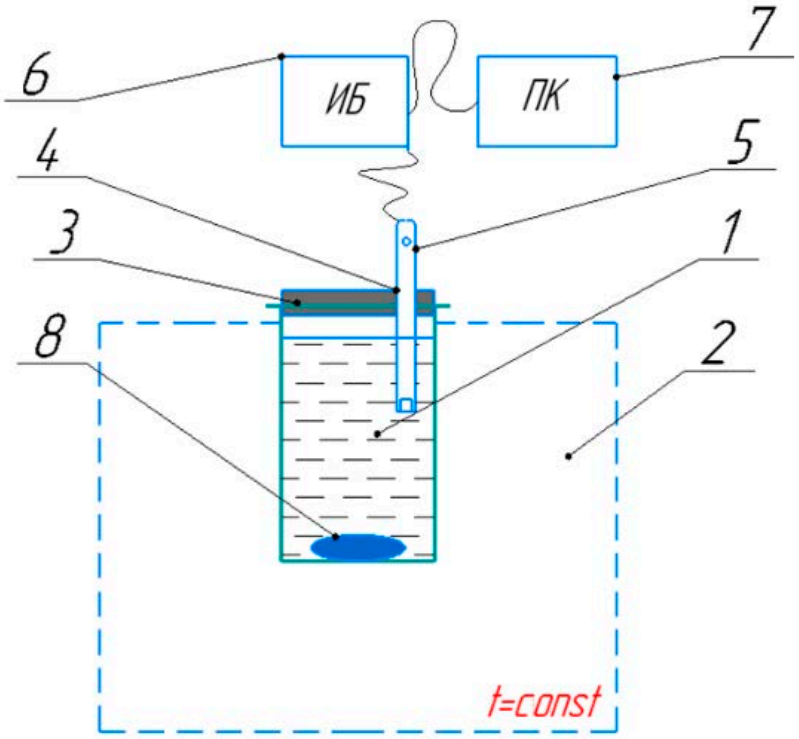
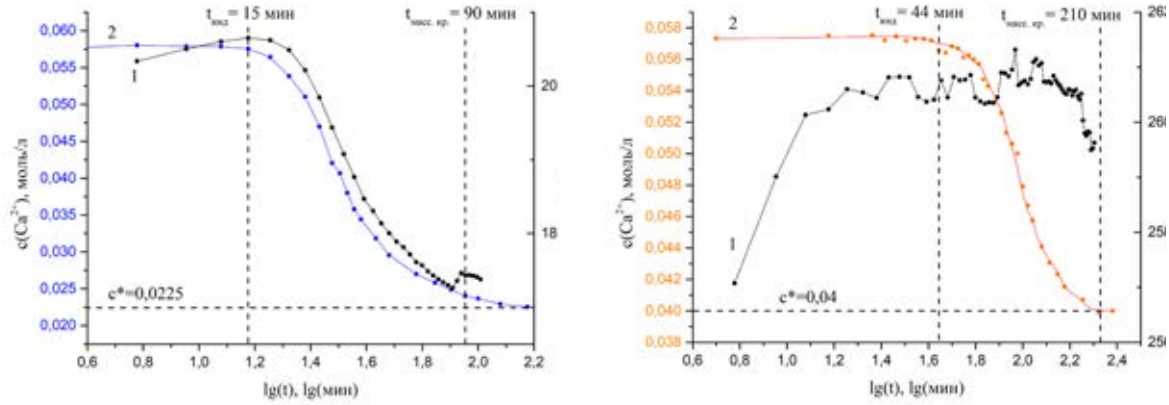


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – реактор с исследуемой системой, 2 – термостат, 3 – крышка, 4 – отверстие для датчика/отбора проб, 5 – погружной датчик кондуктометра, 6 – информационный блок, 7 – персональный компьютер, 8 – магнитная мешалка

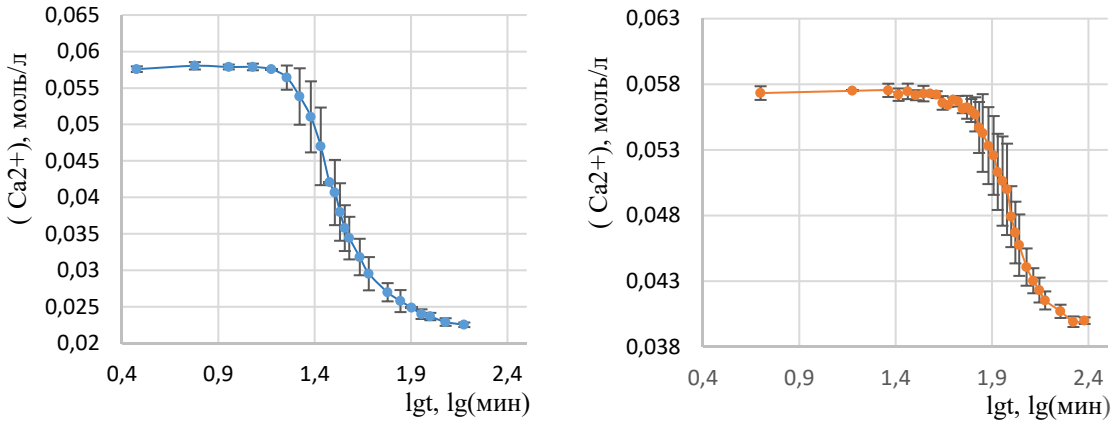
Аналитический контроль показателя электропроводности осуществлялся непосредственно, в реакционном объеме, концентрация Ca^{2+} определялась методом комплексонометрии отбором проб в заданные моменты времени (рис. 2–4). Каждая

экспериментальная точка на графиках является среднеарифметическим результатом трех измерений, для которых рассчитано среднее квадратичное отклонение (рис. 3).



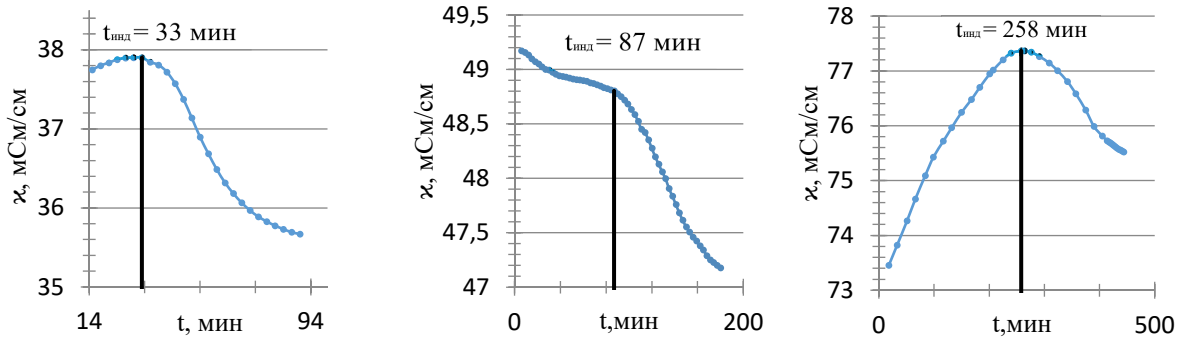
а) C(NaCl)=0 г/л б) C(NaCl)=300 г/л

Рис. 2. Результаты аналитического контроля процесса кристаллизации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ методами: кондуктометрии (1) и комплексонометрии (2)



а) C(NaCl)=0 г/л б) C(NaCl)=300 г/л

Рис. 3. Результаты статистической обработки аналитического контроля процесса кристаллизации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ методом комплексонометрии



а) C(NaCl)=5.85 г/л б) C(NaCl)=20 г/л в) C(NaCl)=40 г/л

Рис. 4. Кондуктометрические кривые 4X $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Увеличение электропроводности до точки перегиба связан с накоплением переносчиков заряда, в качестве которых выступают зародыши кристаллов, образующиеся во время периода индукции. Присутствие заряда обусловлено наличием у поверхности зародышей двойного электрического слоя. Когда зародыши кристаллов достигают критического размера [6], происходит агломерация и рост кристаллов на сформировавшейся поверхности, из-за чего снижается общая площадь заряда и происходит закономерное уменьшение электропроводности.

Этот факт обусловлен возникновением двойного электрического слоя, вероятно, образующегося, за счёт преимущественной сольватации в присутствии NaCl одного из ионов, образующих осадок $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [7].

На рис. 4, *а* видно, что в отсутствии NaCl кондуктометрическая кривая коррелирует с кривой титрования, а на рис. 4, *в* кондуктометрическая кривая некорректно описывает кинетику кристаллизации из-за наличия ДЭС, из чего следует вывод о ограниченной применимости метода кондуктометрии, равной 40 г/л NaCl, при которой и свыше которой происходит формирование ДЭС, затрудняющего интерпретацию полученных данных. В сравнении с ним метод комплексонометрии не имеет подобных ограничений.

Следует отметить, что увеличение периода индукции может быть вызвано не только увеличением равновесной концентрации и снижением движущей силы вследствие добавления индифферентного электролита, но и наличием одноимённого заряда на поверхности образующихся зародышей из-за ДЭС, что препятствует их взаимодействию и формированию зародышей критического размера вследствие взаимного отталкивания.

Выводы

Получены кинетические кривые для широкого диапазона концентраций хлорида натрия: 5.85; 20; 40; 300 г/л. Исследовано влияние концентрации NaCl на результаты аналитического контроля процесса кристаллизации гипса методом кондуктометрии, оценено влияние ДЭС на кинетику кристаллизации гипса, предположен механизм формирования ДЭС, определены границы применимости кондуктометрического метода анализа, которые ограничиваются C(NaCl) = 40 г/л.

Список литературы

1. Ebrahimi M., Deymi O., Hadavimoghaddam F., Hemmati-Sarapardeh A. Derivation of explicit mathematical equations for gypsum solubility in aqueous electrolyte solutions using GP, GEP, and GMDH techniques // Sci. Rep. 2025. Vol. 15. Art. 34086.

1a Ebrahimi M., Deymi O., Hadavimoghaddam F., Hemmati-Sarapardeh A. Correction: Derivation of explicit mathematical equations for gypsum solubility in aqueous electrolyte solutions using GP, GEP, and GMDH techniques // Sci. Rep. 2026. Vol. 16. Art. 5148.

2. He Y., Li X., Zhu H., Ke B. A microscopic mechanism of efflorescence on hemihydrate gypsum: Insight into the formation and diffusion of sodium impurities in hemihydrate gypsum crystals // Colloids Surf. A. 2023. Vol. 674. Art. 131873.

3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии Изд. 3, стереотип. 1971. 456 с.

4. Розвезев К.Г., Почиталкина И.А. Влияние ионной силы на равновесие $CaSO_4$(тв) ↔ $CaSO_4$(ж) // Успехи в химии и химической технологии. 2011. № 8. С. 58-60.

5. Marshall W. L., Slusher R. Thermodynamics of Calcium Sulfate Dihydrate in Aqueous Sodium Chloride Solutions, 0-110° // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70(12). P. 4015–4027.

6. Почиталкина И.А., Морозов А.Н., Петрова О.Б. Теоретические основы процесса кристаллизации в водных растворах и их практическое применение в технологии неорганических веществ: учебное пособие. Москва: Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, РХТУ имени Д. И. Менделеева, 2022. 63 с.

7. Назаров В.В. Коллоидная химия учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки "Химическая технология",

"Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии". Москва: Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, РХТУ имени Д. И. Менделеева, ДеЛи плюс, 2015. — 250 с.

The appearance of a double electric layer in the $NaCl-CaSO_4-H_2O$ system and its effect on the results of analytical control of the gypsum crystallization process by the conductometric method

Polikurov P.I.,* Pochitalkina I.A.

**Student*

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Faculty of Inorganic Substances and High-Temperature Materials, Moscow, Russia

E-mail: p.polikurov@mail.ru

The process of gypsum crystallization in the $NaCl-CaSO_4-H_2O$ system with different concentrations of sodium chloride under isothermal conditions with constant stirring is investigated. Analytical control was carried out using the methods of complexometry and conductometry. Kinetic curves with NaCl concentrations of 0 and 300 g/l were obtained with parallel measurements of electrical conductivity and Ca^{2+} ion concentrations, and curves with NaCl concentrations of 5.85; 20 and 40 g/l with measurements of electrical conductivity only. The effect of the concentration of sodium chloride on the nature of kinetic dependences and the conditions for the formation of a double electric layer is shown.

Keywords: double electric layer, crystallization, gypsum, kinetics, conductometry, titrimetry

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-317-321
УДК 544.35+536.912:539.196.3

Исследование ассоциации молекул N,N-диметилформамида в водных растворах методом молекулярной динамики

Пронкевич С.А.,* Фирсов Д.А., Богдан Т.В., Абрамович А.И.

**Студент, 1 курс специалитета*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: sofia40542@rambler.ru

Методом молекулярной динамики изучена самоассоциация молекул диметилформамида (ДМФА) в водных растворах. Проведено моделирование водных растворов ДМФА с концентрациями 0.05, 0.2 и 0.5 мольных долей ДМФА. Для моделирования использовался пакет программ GROMACS. Были построены радиальные функции распределения для расстояний N···N, N···O, O···O, C···C и C···O молекул ДМФА в системе вода–ДМФА. Получено, что ассоциация ДМФА возможна несколькими способами, но преимущественно реализуется через диполь-дипольные взаимодействия.

Ключевые слова: диметилформамид, ассоциация, водные растворы, молекулярная динамика

Водные растворы N,N-диметилформамида (ДМФА) широко используются в качестве растворителей, в микротитровании, газо-жидкостной хроматографии, синтезе металл-органических каркасных структур, а также в химических и фармацевтических процессах, в которых ДМФА применяется в качестве полярного апротонного растворителя.

В экспериментальных исследованиях обнаружено, что растворы вода–ДМФА показывают сильное отклонение от идеальности, и на концентрационных зависимостях ряда их физико-химических свойств обнаружены особенности [1-5], указывающие на структурные изменения при определенных концентрациях ДМФА.

Структурные и динамические свойства, водородные связи, особенности сольватации, взаимодействие между компонентами в растворах вода–ДМФА широко изучаются методом молекулярной динамики (МД) [6-10]. В работе [6] были проанализированы структурные (парные функции распределения), термодинамические (плотность, избыточная энтальпия) и динамические/диэлектрические свойства, зависящие от состава, что позволило авторам получить представление о сетке водородных связей (СВС) и изменениях молекулярных взаимодействий и обнаружить сильные структурные изменения во всем диапазоне концентраций. В работе [7] методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля впервые были измерены коэффициенты самодиффузии ДМФА и воды в зависимости от температуры, давления и состава и проведено молекулярно-динамическое моделирование в тех же условиях. Экспериментальные значения коэффициентов самодиффузии ДМФА и воды показали минимумы при мольной доле ДМФА, равной 0.250 и 0.328, что указывает на образование двух видов комплексов ДМФА с водой, а именно ДМФА·$2H_2O$ и ДМФА·$3H_2O$. Расчетные значения коэффициентов самодиффузии ДМФА и воды хорошо согласуются с полученными экспериментальными значениями. В работе [9] методом МД показано, что ДМФА и вода смешиваются даже на молекулярном уровне, однако самоагрегация молекул каждого компонента существует даже при их низких концентрациях. Водородные связи между

молекулами воды существуют во всей области концентраций, в то время как кластеры, состоящие из более чем 3-х и 2-х молекул воды, исчезают при концентрациях ДМФА выше примерно 0.7 и 0.9 м.д. соответственно. Атомы кислорода ДМФА интегрируются в СВС, замещая атомы кислорода воды, кроме того, гидрофобные метильные группы ДМФА, попадая в пустоты СВС, упрочняют общую структуру водородных связей. С другой стороны, при добавлении ДМФА в воду, СВС постепенно разрушается вследствие того, что молекулы ДМФА не способны выступать в роли доноров протонов. Структура жидкого ДМФА также изучалась методом МД [8, 10-12]. Авторы указывают, что в структуре ДМФА определяющее значение имеют диполь-дипольные взаимодействия, которые приводят к образованию «стопочных» димеров с антипараллельным расположением молекул. Вместе с тем, в работе [12] отмечается, что в структуре чистого ДМФА существуют слабые водородные связи между атомом кислорода карбонильной группы (C=O) одной молекулы и атомами водорода метильных групп (CH_3) и/или формильной группы (–CHO) другой молекулы.

В работах, посвященных водным растворам ДМФА, область сильно разбавленных растворов и взаимодействия между молекулами ДМФА часто остаются без внимания. В настоящей работе с помощью метода МД мы рассмотрели самоассоциацию молекул ДМФА в водных растворах при мольной концентрации ДМФА 0.05, 0.2 и 0.50.

Расчетная часть

Для моделирования использовался пакет программ GROMACS [13]. В модельную ячейку размером 5×5×5 нм помещали 174, 490, 855 молекул ДМФА и добавляли 3335, 1971, 855 молекул воды соответственно. На модельную систему накладывали периодические граничные условия. Моделирование проводили при давлении 1 атм и температуре 298 К. Были использованы потенциалы OPLSAA [14] для ДМФА и TIP4P [15] для воды. Протокол расчёта включал этап уравновешивания системы в течение 5 нс с шагом интегрирования 1 фс (NPT ансамбль, термостат Берендсена и баростат Берендсена) и этап записи траектории продолжительностью 10 нс с шагом интегрирования 2 фс (NVT ансамбль, термостат Нозе-Гувера, баростат Парринелло-Рамана).

Результаты и их обсуждение

На основе полученных траекторий построены функции радиального распределения (ФРР) для неводородных атомов молекулы ДМФА (рис. 1). ФРР N...N характеризует взаимное расположение молекул ДМФА в растворах безотносительно наличия специфических контактов, поскольку положения атома азота практически совпадает с центром масс молекулы ДМФА. Диаметр молекулы ДМФА в сферическом приближении составляет 5.05 Å. Именно на этом расстоянии на ФРР N...N находится небольшой пик (для концентраций 0.05 и 0.5 м.д. ДМФА) или плечо (для 0.2 м.д. ДМФА), что указывает на возможное нахождение молекул ДМФА в непосредственном контакте как в разбавленных, так и в более концентрированных растворах. Второй максимум на расстоянии 6.0 Å для 0.5 м.д. ДМФА и 6.2 Å для 0.05 м.д. ДМФА характеризует ассоциацию молекул ДМФА, разделенных 1-2 молекулами воды.

Более выражен первый максимум на ФРР N...O, находящийся на расстоянии 4.7 Å для всех концентраций. Это расстояние меньше диаметра молекулы ДМФА, но может реализоваться по принципу «выступ-к-впадине» [16] при антипараллельном расположении групп O=C-N. Существование этого максимума указывает на сильное диполь-дипольное взаимодействие молекул ДМФА.

ФРР для расстояний O...O иллюстрируют образование водородных связей между атомами кислорода и водорода формильной группы. Первый максимум ФРР O...O для концентрации 0.02 м.д. ДМФА раздвоен и соответствует расстояниям 3.5 и 4.2 Å.

Расстояние 3.5 Å отвечает слабой водородной связи, однако для концентрации 0.02 м.д. ДМФА при $r_{N...N}$ =3.5 Å значение ФРР $g(r_{N...N})$ близко к 1. Это говорит о том, что такие контакты при концентрации 0.02 м.д. ДМФА носят случайный характер. При увеличении концентрации ДМФА до 0.2 и 0.5 м.д. ДМФА первый максимум ФРР O…O увеличивается и смещается к 4.5 Å, однако на этом расстоянии прямой контакт формильных групп отсутствует. Таким образом, в водных растворах ДМФА водородные связи посредством формильных групп для молекул ДМФА отсутствуют.

Первый максимум ФРР C...O для всех концентраций находится на расстоянии 3.8 Å, однако при $r_{C...O}$ = 3.8 Å значение $g(r_{C...O})$ =1. Это говорит о том, что водородные связи между атомом кислорода формильной группы и атомами водорода метильных групп могут образовываться, но такого рода контакты не являются структурообразующими. Второй максимум на расстоянии 5.5 Å исключает прямые контакты формильной и метильной групп, однако существование этого максимума указывает на ассоциацию сольватированных молекул ДМФА.

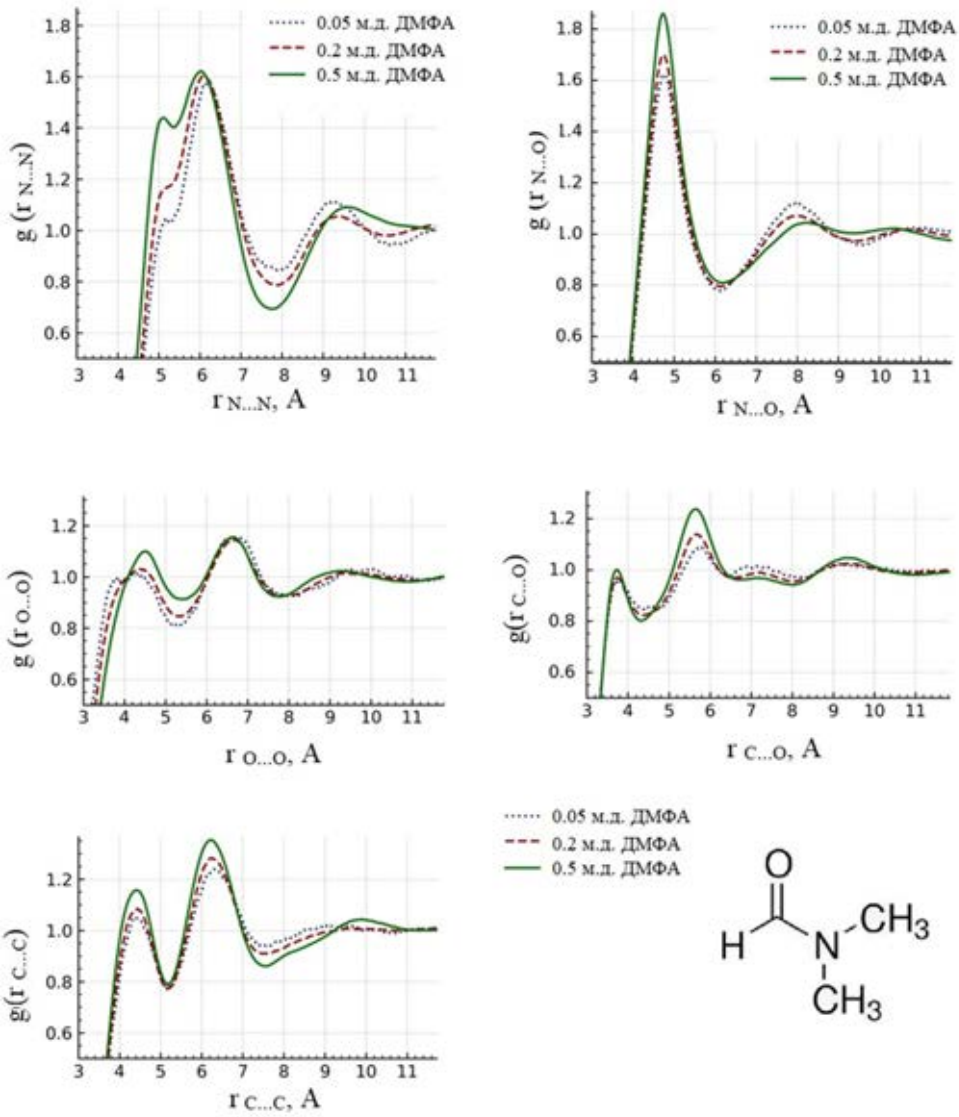


Рис. 1. Функции радиального распределения для расстояний N…N, N…O, O…O, C…O и C…C молекул ДМФА в системе вода–ДМФА; структурная формула молекулы ДМФА.

Первый максимум на ФРР C…C на расстоянии 4.3 Å соответствует слабо выраженной агрегации метильных групп. Такой тип гидрофобных контактов наблюдается в структуре жидкого толуола [16]. Второй максимум на ФРР C…C в области 6.2–6.4 Å хорошо выражен, что указывает на ассоциацию молекул ДМФА, разделенных гидратными оболочками.

Выводы

Получено, что в водных растворах ассоциация молекул ДМФА может осуществляться посредством взаимодействий разного типа. Наиболее сильное среди них – диполь-дипольное взаимодействие OCN-групп, которое приводит к антипараллельному расположению молекул. Установлено, что прямые взаимодействия другой природы (агрегация метильных групп, слабые водородные связи O…H) не оказывают существенного влияния на ассоциацию молекул ДМФА. Более вероятными оказываются непрямые контакты молекул ДМФА (через молекулы воды сольватных оболочек), что приводит к ассоциации сольватированных молекул ДМФА. Полученные результаты могут быть использованы для уточнения структурной модели растворов вода–ДМФА.

Работа выполнена в рамках темы «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов» (121031300090-2).

Список литературы

1. Komudzińska M., Tyczyńska M., Jóźwiak M., Burakowski A., Gliński J. Volumetric, acoustic and thermal properties of aqueous N,N-dimethylformamide system. Effect of temperature and composition //J. Mol. Liq. 2020. V. 300. Art. 112321.
2. Visser C. de, Perron G., Desnoyers J.E., Heuvelsland W.J.M., Somsen G. Volumes and heat capacities of mixtures of N,N-dimethylformamide and water at 298.15K // Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. P. 74-79.
3. Begoña García, Rafael Alcalde, José M. Leal, José S. Matos. Solute−Solvent Interactions in Amide−Water Mixed Solvents //J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 40. P. 7991–7997.
4. Egorov, G. I.; Makarov, D. M.; Kolker, A. M. Compressibility and Partial Molar Volumes in the Water-N,N-Dimethylformamide System. Russ. J. Phys. Chem. 2007. V. 81. P. 528−534.
5. Муртазалиев Е.А., Абрамович А.И. Объёмные и упругие свойства в богатой водой области тройных растворов вода–диметилформамид–ацетон // Научные чтения Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Выпуск 1. Лунинские чтения 12 февраля 2025 г. Сборник статей. М.: КДУ, 2025. С. 172-176.
6. Dominguez, H.; Pizio, O. On the Composition Dependence of the Microscopic Structure, Thermodynamic, Dynamic and Dielectric Properties of Water-Dimethyl Formamide Model Mixtures. Molecular Dynamics Simulation Results. //Condens. Matter. Phys. 2017. V. 20 Art. 43602.
7. Wang J., Gao W., Zhong H., Liang C., Chen H., Lüdemann H., Chen L. Intradiffusion and structure of DMF–water mixtures // RSC Adv. 2016. Vol. 6. № 88. P. 85603–85611.
8. Lei Y., Li H., Pan H., Han S. Structures and hydrogen bonding analysis of N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylformamide-water mixtures by molecular dynamics simulations // J. Phys. Chem. A 2003. Vol. 107 (10). P. 1574-1583.
9. Koverga V., Juhász Á., Dudariev D., Lebedev M., Idrissi A., Jedlovszky P. Local Structure of DMF-Water Mixtures, as Seen from Computer Simulations and Voronoi Analysis // J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 126(36). P. 6964-6978.
10. Yashonath S., Rao C.N.R. Structure and dynamics of polar liquids: a molecular dynamics investigation of N,N-dimethyl formamide // Chem. Phys. 1991. Vol. 155. P. 351-356.

11. Puhovski Y.P., Safonova L.P., Rode B.M. Molecular dynamic simulations of a liquid formamide and N,N-dimethylformamide with new quantum mechanical potential // J. Mol. Liq. 2003. Vol. 103–104. P. 15–31.
12. Mudalip S.K.A., Adam F., Bakar M.R.A. Evaluation of the intermolecular interactions and polymorphism of mefenamic acid crystals in N,N-dimethyl formamide solution: A molecular dynamic simulation and experimental study // C. R. Chimie 2019. Vol. 22 (11-12). P. 771-778.
13. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers // Software X. 2015. Vol. 1–2. P. 19–25.
14. Jorgensen W. L., Maxwell D. S., Tirado-Rives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids //J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. P. 11225-11236.
15. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M. L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79. P. 926–935.
16. А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 59 с.
17. Богдан Т.В., Ланшина Л.В., Исаева Е.В. Структура жидкого толуола и его смесей с бензолом по данным молекулярно-динамического моделирования // Журнал физической химии 2005. Т. 79, № 8. С. 1442–1447.

A study of the association of N,N-dimethylformamide molecules in aqueous solutions using molecular dynamics

Pronkevich S.A.,* Firsov D.A., Bogdan T.V., Abramovich A.I.
**Student*
M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: sofia40542@rambler.ru

The self-association of dimethylformamide (DMFA) molecules in aqueous solutions has been studied by the method of molecular dynamics. The simulation of aqueous solutions of DMF with concentrations of 0.05, 0.2 and 0.5 mole fractions of DMF was carried out. The GROMACS software package was used for the simulation. Radial distribution functions were constructed for the distances N···N, N···O, O···O, C···C and C···O of DMFA molecules in the water–DMFA system. It has been found that DMFA association may proceeds in several ways, but it is mainly realized by dipole-dipole interactions.
Keywords: dimethylformamide, association, aqueous solutions, molecular dynamics

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-322-325
УДК 544.47

Тандемный синтез замещенных олефинов в присутствии PdCu биметаллического катализатора

Рассолов А.В.,* Патиль Е.Д., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю.

**Старший научный сотрудник*
[1]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: rav@ioc.ac.ru

Показана принципиальная возможность селективного синтеза цис- и транс-стильбена в условиях тандемного процесса, включающего в себя последовательное проведение кросс-сочетания Соногаширы и жидкофазного гидрирования полученного интернального алкина в присутствии биметаллического PdCu катализатора. Установлено, что ключевое влияние на ход каждой стадии процесса оказывает природа растворителя и соотношение исходных реагентов. Оптимальные каталитические характеристики получены при использовании N,N-диметилацетамида в качестве растворителя и при соотношении PhI : PhA = 1:1.

Ключевые слова: тандемный катализ, кросс-сочетание Соногаширы, селективное гидрирование, синтез олефинов, PdCu

Разработка новых и усовершенствование уже существующих методов получения функционализированных непредельных углеводородов, таких как замещенные олефины и диены, в настоящее время является одним из актуальных направлений развития современной синтетической химии. Основные причины этого связаны с активным применением данных соединений в целом ряде промышленных процессов. При этом наиболее предпочтительными являются каталитические процессы, реализуемые на гетерогенных каталитических системах. В ходе направленного получения этих соединений значительное внимание уделяется решению множества практических задач, в числе которых повышение энергоэффективности химических производств, уменьшение числа элементарных стадий, а также снижение количества образующихся отходов. Поэтому выбор гетерогенных катализаторов обусловлен принципиальной возможностью их регенерации и повторного использования, что оказывает положительное влияние не только на экономическую составляющую процесса, но и на его экологическую безопасность [1].

Перспективным подходом для решения указанных задач представляется применение комплексной стратегии, известной в научной литературе как тандемный или каскадный катализ. Ее основная идея заключается в последовательном проведении нескольких каталитических реакций, протекающих, как правило, на одном катализаторе и в одном реакторе. В качестве одной из стадий тандемного процесса активно применяются реакции кросс-сочетания, катализируемые переходными металлами, что обусловлено их эффективностью и универсальностью в создании связей C–C и C-гетероатом [2].

Не смотря на большое разнообразие реакций кросс-сочетания наиболее перспективными и привлекательными с точки зрения получения ценных химических продуктов являются процессы образования новых углерод-углеродных связей. Ярким представителем подобного рода процессов является катализируемое палладием сочетание терминальных

алкинов с арилгалогенидами (реакция Соногаширы), в результате которого образуется новая $C(sp^2)$–C(sp) связь. Полученные в ходе кросс-сочетания дизамещенные алкины в свою очередь могут выступать в качестве исходного сырья для получения олефиновых стереоизомеров путем их парциального гидрирования [3].

Разработка тандемного процесса с целью направленного получения олефинов, однако, может сопровождаться некоторыми затруднениями, в числе которых необходимость установления ключевых факторов, оказывающих влияние на эффективность всего процесса, оптимизация условий каждого отдельного этапа и строгий контроль селективности по целевому продукту. Вместе с тем, существенное значение оказывает и выбор гетерогенного катализатора, на активных центрах которого с высокой эффективностью протекал бы каждый этап тандемного процесса. Для отдельных стадий такого процесса перспективные результаты получены при использовании PdCu сплавных наночастиц, что обусловлено уникальными синергетическими свойствами их компонентов. Однако примеров работ, описывающие принципиальную возможность селективного тандемного синтеза замещенных олефинов при участии нанесенных биметаллических наночастиц, практически не представлено.

В этой связи цель данного исследования заключается в изучении принципиальной возможности селективного получения дизамещенных олефинов в условиях тандемного процесса в присутствии катализатора $PdCu/\alpha\text{-}Al_2O_3$. Основой данного процесса служит последовательное проведение реакции Соногаширы и селективного гидрирования образовавшегося интернального алкина в условиях единой реакционной смеси. Преимущественным направлением исследования является изучение влияния природы растворителя и соотношения исходных реагентов на селективность по целевым продуктам процесса.

Экспериментальная часть

Катализатор $PdCu/\alpha\text{-}Al_2O_3$, содержащий 3 масс. % Pd и 5.4 масс. % Cu, приготовлен методом совместной пропитки носителя по влагоемкости водными растворами $Pd(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$. После пропитки образец сушили при комнатной температуре 24 часа, прокаливали в токе воздуха (550 °C, 4 часа) и восстанавливали в токе 5 % H_2 в Ar (550 °C, 3 часа). После завершения восстановления образец охлаждался в токе 5 % H_2 в Ar. Каталитические свойства изучали на примере последовательного проведения реакций Соногаширы и жидкофазного гидрирования образовавшегося продукта. Для этого в виалу, снабженную магнитной мешалкой, помещали по массе фенилацетилен (0.5 ммоль, 51 мг, 1.1 экв.), иодбензол (0.45 ммоль, 91.8 мг, 1 экв.), катализатор (1.1 мол. % Pd), основание K_2CO_3 (0.6 ммоль, 1.3 экв.), внутренний стандарт – нафталин (0.1 ммоль, 12.8 мг) и растворитель (1 мл). Кросс-сочетание проводили в течение 21 ч при температуре 80 °C, атмосферном давлении.

Гидрирование полученного продукта (дифенилацетилена) проводили на каталитической установке автоклавного типа в течение 21 часа. Потоком He в реактор нагнетали 5 бар и включали нагрев. По достижении 80 °C проводился сброс давления и заполнение автоклава водородом до рабочего давления (5 бар). Контроль за установлением постоянного давления, а также за скоростью поглощения водорода осуществляли с помощью предустановленного датчика давления. Анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл 5000» («Хроматэк», Россия). Количественный расчет состава реакционных смесей проводили по методу внутреннего стандарта (нафталина).

Результаты и их обсуждение

Результаты каталитических экспериментов в присутствии различных растворителей приведены на рисунке 1а.

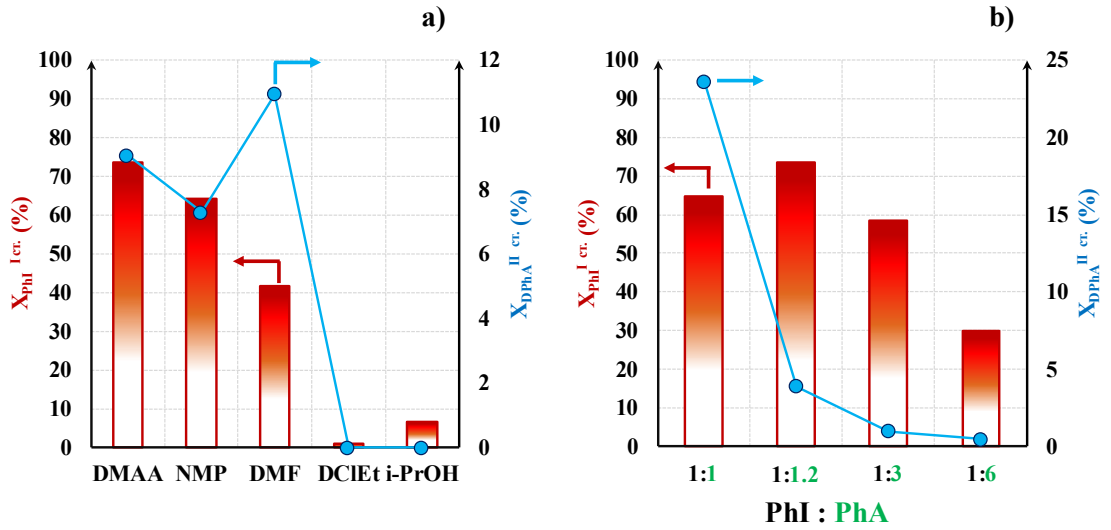


Рис. 1. Зависимости конверсии иодбензола ($X_{PhI}^{I\ ст.}$) и дифенилацетиалена ($X_{DPhA}^{II\ ст}$) от природы растворителя (a) и соотношения исходных реагентов (b)

Наиболее эффективно стадия кросс-сочетания протекает в присутствии типичных апротонных растворителей, таких как DMF, NMP и DMAA. В этих случаях конверсия иодбензола варьируется от 42 % до 64 % и 73 % соответственно. Однако в случае дихлорэтана конверсия резко снижается, что сопровождается преимущественным образованием продукта побочной реакции гомосочетания исходного фенилацетилена по Глазеру-Хею (дифенилбутадиина). Использование же протонного растворителя i-PrOH существенно интенсифицирует его образование, тогда как целевой продукт идентифицирован в следовых количествах.

При гидрировании образовавшегося дифенилацетилена (ДФА) на второй стадии тандемного процесса установлено, что в случае DMF и DMAA конверсия ДФА составила 11 % и 9 % соответственно. При этом необходимо отметить высокую селективность по цис-и транс-стильбенам (~99 %), что говорит о крайне низкой скорости образования алкана. В присутствии NMP жидкофазное гидрирование протекает несколько медленнее (X_{DPhA} = 7 %), тогда как при использовании дихлорэтана и i-PrOH активность близка к нулю. Примечательно также, что наблюдаемое снижение конверсии как исходного иодбензола, так и ДФА коррелирует с изменением величины диэлектрической константы (ε) указанных растворителей.

На основании полученных данных можно предположить, что для достижения высокой конверсии исходного субстрата на первой стадии тандемного процесса обязательным условием является использование апротонного растворителя с высокой полярностью. В этой связи в качестве оптимального растворителя был выбран DMAA.

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что соотношение исходных реагентов (PhI:PhA) также оказывает существенное влияние на ход каждой стадии тандемного процесса. Основные результаты, представленные на рисунке 1b и в таблице 1, позволяют заключить, что наиболее эффективно кросс-сочетание протекает при соотношениях PhI : PhA близких к стехиометрическому. Так в случае PhI : PhA = 1:1 и 1.2 X_{PhI} = 65 % и 73 % соответственно. Использование же 3-х и 6-кратного избытка фенилацетилена способствует существенному снижению скорости первой стадии (X_{PhI} = 59 % и 30 %). Предположительно наблюдаемая зависимость может быть обусловлена конкурентной адсорбцией на активных центрах катализатора, протекающей между терминальным алкином и исходным субстратом. Данное предположение также

справедливо и для стадии гидрирования, поскольку в этом случае с увеличением соотношения PhI : PhA наблюдается резкое снижение конверсии ДФА, образовавшегося на первой стадии. Примечательно также и то, что наблюдаемое уменьшение активности сопровождается постепенным снижением селективности по цис- и транс-стильбенам.

Таблица 1. Зависимость каталитических характеристик $PdCu_3/\alpha\text{-}Al_2O_3$ в тандемном процессе от мольного соотношения исходных реагентов

№ п.п.	PhI : PhA[a]	X_{PhI}^{Ist}, %[b]	$n_{DPhA}:n_{DPhB}$[c]	X_{DPhA}^{IInd} (%)[d]	$S\sum_{cis-+\ trans}$ (%)[e]
1	1:1	64.6	3.1	23.6	100.0
2	1:1.2	73.4	3.4	3.9	97.0
3	1:3	58.5	2.5	1.0	91.9
4	1:6	30.0	3.4	0.5	85.7

Выводы

Таким образом можно сделать вывод о принципиальной возможности реализации тандемного селективного синтеза замещенных олефинов с использованием биметаллических PdCu наночастиц, нанесенных на оксидный носитель, в качестве катализатора. Существенное влияние на эффективность каждой стадии процесса оказывает природа используемого растворителя и соотношение исходных реагентов. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что оптимальные каталитические характеристики могут быть получены с использованием N,N-диметилацетамида в качестве растворителя и при соотношении PhI : PhA = 1:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-73-00079).

Список литературы

1. Descorme C., Gallezot P., Geantet C., George C. Heterogeneous Catalysis: A Key Tool toward Sustainability. ChemCatChem. 2012. Vol. 4. № 12. P. 1897-1906.
2. Ashraf M., Ahmad M. S., Inomata Y., Ullah N., Tahir M. N., Kida T. Transition metal nanoparticles as nanocatalysts for Suzuki, Heck and Sonogashira cross-coupling reactions. Coord. Chem. Rev. 2023. Vol. 476. Art. 214928.
3. Armstrong M. K., Goodstein M. B., Lalic G. Diastereodivergent Reductive Cross Coupling of Alkynes through Tandem Catalysis: Z- and E-Selective Hydroarylation of Terminal Alkynes. J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140. № 32. P. 10233-10241.

Substituted olefins tandem synthesis in the presence of PdCu bimetallic catalyst

Rassolov A.V.,* Patil E.D., Baeva G.N., Stakheev A.Yu.

**Senior researcher*

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

E-mail: rav@ioc.ac.ru

The fundamental feasibility of selective cis- and trans-stilbene synthesis using a tandem process involving the sequential Sonogashira cross-coupling and liquid-phase hydrogenation of the resulting internal alkyne in the presence of a bimetallic PdCu catalyst is demonstrated. The nature of the solvent and the ratio of the starting reactants are found to have a key influence on the course of each step of the process. Optimal catalytic performance was achieved using N,N-dimethylacetamide as the solvent and a PhI:PhA ratio of 1:1.

Keywords: tandem catalysis, Sonogashira cross-coupling, selective hydrogenation, olefin synthesis, PdCu

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-326-329
УДК 544.1

Полиморфизм β-аланината Cu(II)

Саварец А.Р.,[1*] Карманов А.Д.,[1,2] Новикова Е.А.,[3] Долженко В.Д.[1,3]

**Младший научный сотрудник, аспирант*
[1]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[2] Российский химико-технологический университет, ВХК Российской академии наук, Москва, Россия
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: alekesander.savaretz@yandex.ru

*В рамках исследования бинарной системы, содержащей ионы меди(II), анионы β-аланина и воду, была установлена способность к образованию целого ряда различных координационных соединений. В работе осуществлён синтез и физико-химическое исследование следующих соединений: гексагидрата бис(β-аланинато)меди(II) (**1**), его моногидрата (**2**), дигидрата (**3**) и безводной формы (**4**). Установлено, что соединение **1**, формирующееся в условиях комнатной температуры, подвержено спонтанной дегидратации на воздухе с образованием комплекса **2**. Выделение дигидратной формы (**3**) требует проведения кристаллизации при повышенной температуре (50 °C). Для установления строения соединения **1** применён метод РСА.*

Ключевые слова: бета-аланин, полиморфизм, спектроскопия ИК, комплексы Cu(II), ТПЛ

Литературные данные по составу, строению и спектроскопическим данным для известного комплекса Cu(β-Ala)$_2$·6H$_2$O различны, что связано с его гидратной неустойчивостью. По данным [1] гексагидрат Cu(β-Ala)$_2$·6H$_2$O на воздухе деградирует до Cu(β-Ala)2·2H2O, а при нагревании в вакууме при 120 ºC образуется Cu(β-Ala)2·0-1H2O. Также известна структура полимера Cu(β-Ala)$_2$·4H$_2$O с мостиковой карбоксильной группой [2]. По данным [3] структура синтез полимера Cu(β-Ala)$_2$·4H$_2$O не воспроизводим, а решение структуры произведено неверно и с низким качеством. Данные ЭПР и электронных спектров [4] для Cu(β-Ala)$_2$·2H$_2$O также не сходятся с [1].

Экспериментальная часть

Cu(β-Ala)$_2$·6H$_2$O (**1**). Синтезирован добавлением раствора бета-аланина и гидроксида меди с последующим осаждением кристаллического осадка при пониженной температуре.

Cu(β-Ala)$_2$·H$_2$O (**2**). Cu(β-Ala)$_2$·6H$_2$O (**2**) на воздухе деградирует до фиолетового моногидрата **2.**

Cu(β-Ala)$_2$·2H$_2$O (**3**). При выдерживании водной суспензии Cu(β-Ala)$_2$·6H$_2$O (**1**) или Cu(β-Ala)$_2$·H$_2$O (**2**) при 50 ºC синтезировали голубой комплекс **3**, который отфильтровали при пониженном давлении на стеклянном фильтре.

Cu(β-Ala)$_2$ (**4**). При нагревании на воздухе комплексов **1**-**3** синтезировали безводный комплекс **4**.

Полученные соединения исследовали методами ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-2202 в диапазоне 4000-400 см$^{-1}$. Элементный состав (CHN) исследовали на CNHS-анализаторе «LECO TruSpec Micro CHNS». Рентгеноструктурный

анализ комплекса **1** проводили при температуре 100 К на четырехкружном дифрактометре Rigaku Synergy S с использованием монохроматизированного Cu Kα-излучения. ЭПР-спектры регистрировали на радиоспектрометре Varian E-12.

Обсуждение результатов

По данным элементного анализа комплекс **1** на воздухе в течение нескольких часов деградирует до фиолетового моногидрата Cu(β-Ala)$_2$·H$_2$O (**2**). При нагревании навески комплексов **1** или **2** при 50 ºС во влажной среде комплекс становится дигидратом голубого цвета Cu(β-Ala)$_2$·2H$_2$O (**3**). Для полного обезвоживания и образования соединения Cu(β-Ala)$_2$ (**4**) достаточно выдерживания на воздухе при температуре 70 ºС, при этом комплекс **4** может быть обратно превращен в комплекс **3** при выдерживании вещества на водяной бане при T = 50 ºС.

Структура Cu(β-Ala)$_2$·6H$_2$O (**1**) ранее была исследована [1], однако ввиду давности публикации качество решения данной структуры не соответствует современным критериям. Структура **1** представляет собой классический комплекс двухвалентного d-металла с аминокислотами, лиганды β-Ala расположены в экваториальной плоскости в транс-положении, аксиальные положения заняты двумя координированными молекулами воды со значительным удлинением (рис. 1), что связано с проявлением статического эффекта Яна-Теллера.

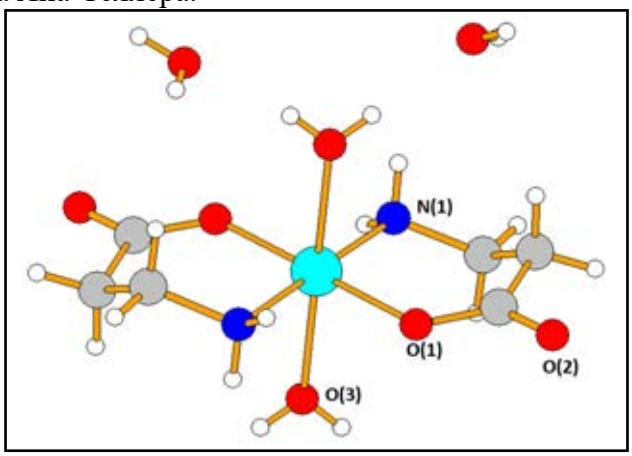


Рис. 1. Структура Cu(β-Ala)$_2$·6H$_2$O (**1**)

По данным ЭПР комплексы **2**-**4** в твердом состоянии обладают симметрией, не выше ромбической. Спектр комплекс **2** хорошо описывается одним координационным полиэдром с ВЗМО d_{z2}, поэтому может иметь геометрию лишь тригональной пирамиды. Напротив, спектр комплекса **3** плохо описывается одним координационными полиэдром, хорошее согласие достигается лишь при использовании двух полиэдров с ВЗМО d_{z2}. Комплекс **4** имеет ВЗМО d_{x2-y2} и тетрагональную геометрию.

Соотнесение полос ИК-спектров комплексов **1**-**4** производилось на основании данных изотопного замещения (-ND$_2$, D$_2$O). По данным D-замещения в ИК-спектре Cu(β-Ala)$_2$·H$_2$O (**2**) расщеплены полосы $\nu_{as}(COO^-)$ и $\nu_{sym}(COO^-)$ с Δ = 240 и 190 см$^{-1}$, что характеризует координацию карбоксильных групп как монодентантную без водородных связей и монодентантную с Н-связями. Также стоит отметить расщепление $\nu(NH_2)$ и $\nu(CH_2)$, показывающее их неэквивалентность в двух хелатных циклах. Расщепление колебаний $\nu(NH_2)$ показывает, что одна из карбоксильных групп связана водородными связями с NH$_2$-фрагментом, а другая – нет. Энергия колебания $\omega(H_2O)$ связана с координацией к атому Cu(II).

В ИК-спектре комплекса **3** обнаружено расщепление $\nu_{as}(COO^-)$, приводящее к монодентантной и мостиковой координации COO^-, в то же время по данным ИК обе

молекулы воды являются кристаллизационными, поскольку имеют высокую энергию колебания δ(H_2O). Для безводного Cu(β-Ala)$_2$ (**4**) не характерно расщепление полос карбоксильной группы, а также показано отсутствие как кристаллизационной, так и координированной воды. Энергия ν(NH_2) демонстрирует значительное участие в водородных связях с COO^-. ИК-спектры комплексов **1-4** приведены на рисунке 2.

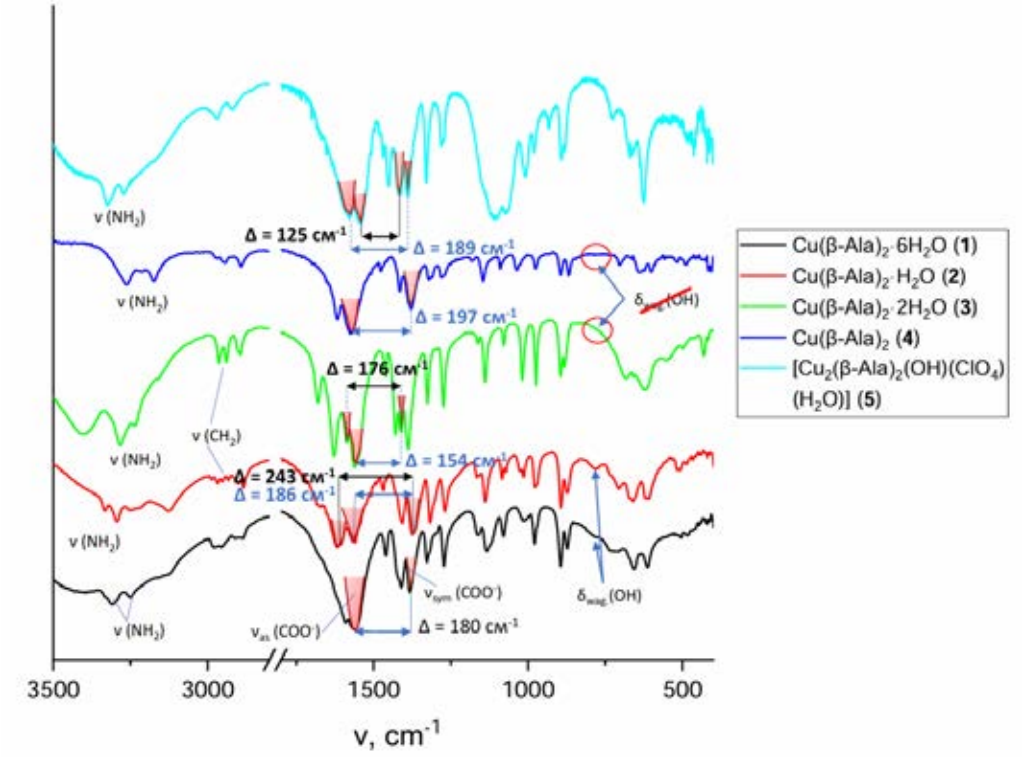


Рис. 2. ИК-спектры комплексов **1-4**

Таким образом, на основании данных ЭПР и ИК-спектроскопии предложено следующее строение комплексов **2-4**, приведенное на рис. 3.

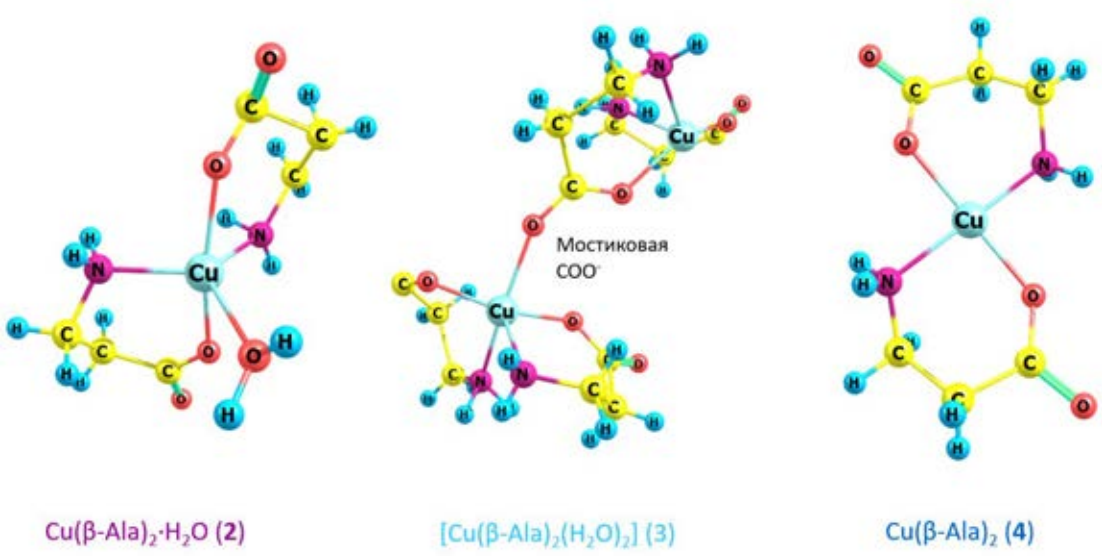


Рис. 3. Предположительное строение комплексов **2-4**

Выводы

В настоящей работе исследован полиморфизм бета-аланината меди: так, исходный комплекс $Cu(\beta\text{-}Ala)_2 \cdot 6H_2O$ (**1**) на воздухе дегидратируется в комплекс $Cu(\beta\text{-}Ala)_2 \cdot H_2O$ (**2**), который при 70 °C переходит в безводную форму **4**. В условиях влажного нагрева до 50 °C комплексы **1** или **2** трансформируются в дигидрат **3**. Строение комплекса 1 исследовано методом РСА, комплексов **2**-**4** – на основании данных ИК-спектроскопии и ЭПР.

Список литературы

1. Misumi S., Isobe T., Kimoto S. An ESR study of copper (II) complexes with β-alanine // Chem. Lett. 1972. Vol. 1. №. 11. P. 1101-1104.
2. Mitsui Y., Iitaka Y., Sakaguchi H. The crystal structure of bis (β-alaninato) copper (II) tetrahydrate // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1976. Vol. 32. №. 6. P. 1634-1638.
3. Dejehet F., Debuyst R. Single-crystal electron spin resonance and electronic spectra of bis-(β-alaninato) copper (II) hexahydrate // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978. № 5. P. 526-530.
4. Yokoi H. ESR of Copper (II) Complexes in Magnetically Non-dilute Crystals. II. Polycrystals of Various Bis (amino acidato) copper (II) Complexes // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974. Vol. 47. № 3. P. 639-644.

Polymorphism of Cu(II) β-Alaninate

Savarets A.R.,[1*] Karmanov A.D.,[1,2] Novikova E.A.,[3] Dolzhenko V.D.[1,3]

**Junior researcher, Graduate student*

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2] D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Higher Chemical College of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[3]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: alekesander.savaretz@yandex.ru

*Within the study of the binary system containing copper(II) ions, β-alanine anions, and water, the ability to form a whole series of different coordination compounds was established. This work reports the synthesis and physicochemical investigation of the following compounds: bis(β-alaninato)copper(II) hexahydrate (**1**), its monohydrate (**2**), dihydrate (**3**), and anhydrous form (4). It was found that compound 1, formed at room temperature, undergoes spontaneous dehydration in air to yield complex **2**. The isolation of the dihydrate form (**3**) requires crystallization at an elevated temperature (50 °C). The method of single-crystal X-ray diffraction (XRD) was used to determine the structure of compound **1**.*

Keywords: beta-alanine, polymorphism, IR spectroscopy, Cu(II) complexes, TLF

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-330-333
УДК 544.473

Физико-химическое превращение станната кальция при конверсии 1,4-диоксана в сверхкритических условиях

Саварец А.Р.[1*], Богдан Т.В.[1,2], Коклин А.Е.[1], Мащенко Н.В.[1], Богдан В.И.[1,2]

**Младший научный сотрудник, аспирант*
[1]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: alekesander.savaretz@yandex.ru

В настоящей работе проведена конверсия диоксана на аморфном станнате кальция при 350 °C, 400°C и 120 атм в водной и безводной среде. Основной путь конверсии – изомеризация в 2-метил-1,3-диоксолан, термическое разложение до этаналя и продукты его превращения в ходе альдольно-кротоновой конденсаци, восстановления и изомеризации. Изменение среды с безводной на водную повышает конверсию по этилацетату, аллиловому спирту и метилэтиловому эфиру, в безводных условиях основным продуктом является 2-метил-1,3-диоксолан. В ходе конверсии смеси 1,4-диоксана и H_2O наблюдается превращение аморфного станната кальция в $CaCO_3$ и SnO_2, в безводной среде также наблюдаются продукты восстановления SnO_2.

Ключевые слова: 1,4-диоксан, сверхкритические условия, станнат кальция $CaSnO_3$, катализатор, кристаллизация

Ранее станнаты щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) исследовали как катализаторы в конверсии ацетона [1], этанола [2], изопропанола [3] и смеси изопропанол-ацетон [4], была продемонстрирована значительная активность катализаторов в реакциях альдольно-кротоновой конденсации. В ходе конверсии аморфные катализаторы – станнаты ЩЗМ – кристаллизовались. В данной работе исследовано физико-химическое превращение аморфного станната кальция при конверсии 1,4-диоксана в сверхкритических условиях.

Экспериментальная часть

Катализатор $CaSnO_3$ синтезировали, как и в работе [4]. Конверсию 1,4-диоксана проводили в трубчатом реакторе проточного типа при температуре 400 °C и 12 МПа. Катализатор массой 0.2 г и 0.5г (размер частиц 0.14–0.25 мм) помещали в центр реактора, оставшийся объем заполняли кварцевым песком. Скорость подачи диоксана составляла 0.20 мл·мин$^{-1}$, что соответствует 47 г·ч$^{-1}$·г$_{кат}^{-1}$. Продукты реакции собирали в ловушке и далее анализировали методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии. Образцы катализаторов исследовали методом порошковой рентгенографии с использованием дифрактометра Rigaku D/Max-2500 с CuKα излучением в диапазоне $20° < 2\theta < 60°$.

Результаты и их обсуждение

Каталитическая конверсия

Используемые в ходе эксперимента температура и давление (400 °C, 120 атм) обеспечивают нахождение 1,4-диоксана в сверхкритическом состоянии. В ходе его конверсии обнаружены следующие группы продуктов: продукты изомеризации (2-метил-1,3-диоксолан), продукты превращения этаналя (этанол, этилацетат, 2-бутанон, α-

метилакролеин, α-метилпентаналь), продукты распада углеродной цепи (метилэтиловый эфир, аллиловый спирт) (рис. 1).

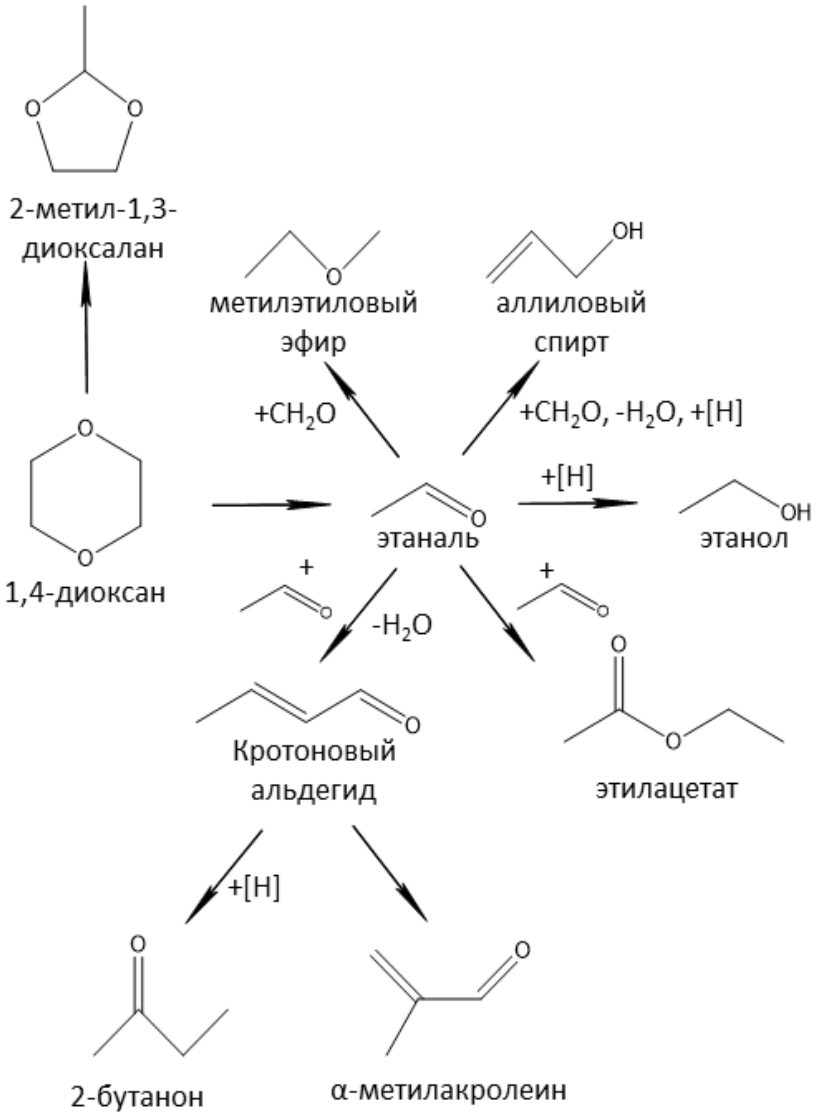


Рис 1. Схема каталитических превращений 1,4-диоксана

Превращения 1,4-диоксана провели как в безводной среде, так и с добавлением 10% воды. Данные каталитических экспериментов: селективности по продуктам и конверсии 1,4-диоксана приведены в таблице 1. Основным направлением трансформации 1,4-диоксана при 400 ºС в безводной среде является изомеризация: с селективностью 35-40% образуется 2-метил-1,3-диоксолан. Следующим продуктом с селективностью более 14% является α-метилакролеин, продукт альдольно-кротоновой конденсации и изомеризации этаналя. В водной среде состав продуктов частично изменяется: значительно увеличивается селективность по этилацетату, метилэтиловому эфиру, аллиловому спирту.

Таблица 1. Конверсия 1,4-диоксана и селективность по продуктам (%) в ходе каталитических экспериментов. Давление во всех экспериментах – 120 атм.

Условия	Конверсия, %	Время, мин	Метил-этиловый эфир	Этаналь	Аллиловый спирт	α-метилакролеин	2-метил-1,3-диоксалан	Этилацетат
0.2г, 10% H_2O-диоксан, 400 ºС, 120 атм	2.12	90	0.0	20.1	24.4	1.1	21.1	19.1
	2.65	150	16.7	18.5	20.4	2.3	19.2	11.6
	2.24	210	19.6	15.0	22.3	2.1	21.7	10.7
	2.05	270	20.2	18.0	22.4	1.6	21.2	11.5
	2.74	330	19.1	17.8	22.1	1.8	18.3	11.2
0.2г, диоксан 400 ºС, 120 атм	2.57	90	6.2	13.3	16.6	17.2	36.5	0.0
	4.80	150	6.5	15.8	11.8	17.3	38.3	0.0
	5.32	210	6.4	32.3	8.1	13.2	31.2	0.0
	5.86	270	5.7	28.3	7.7	14.4	35.8	0.0
	4.96	330	6.7	19.8	8.9	15.6	40.2	0.0

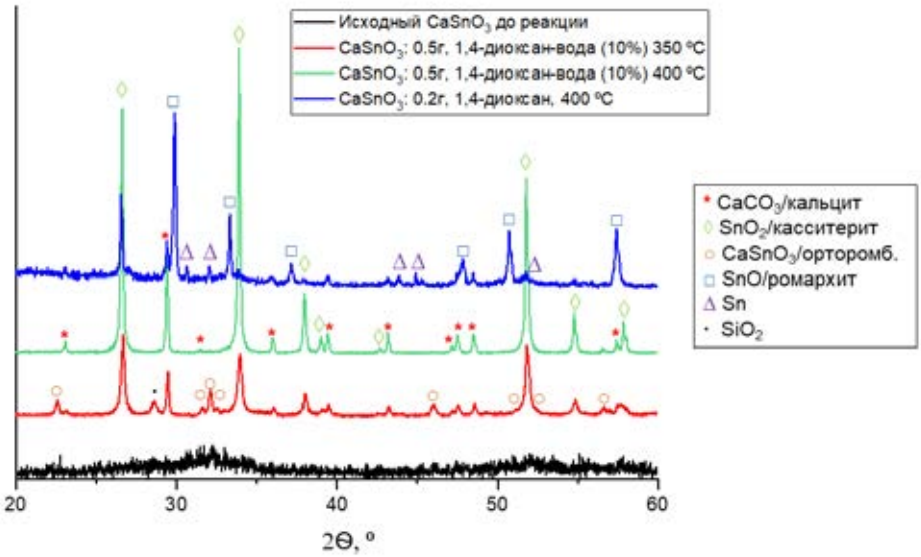


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $CaSnO_3$: исходного и после каталитической конверсии в 1,4-диоксане, смеси 1,4-диоксана и воды при 400 °С, 350 °С и 120 атм

Структура катализатора

Исследование структуры катализатора методом порошковой рентгенографии (рис. 2) после реакции показывает, что в ходе реакции аморфный $CaSnO_3$ претерпевает значительные фазовые изменения. В ходе каталитической реакции в среде 1,4-диоксан – H_2O при температуре 400 ºС станнат кальция полностью превращается в карбонат

кальция и SnO_2. Образование карбоната возможно лишь при достаточном количестве CO_2, который образуется в ходе конверсии 1,4-диоксана. При наличии в каталитической схеме продуктов, требующих восстановления, можно сказать, что происходит частичное диспропорционирование 1,4-диоксана в продукты его восстановления и CO_2, который реагирует с $CaSnO_3$ с образованием $CaCO_3$ и SnO_2. В безводной среде фазовый состав катализатора показывает наличие и продуктов восстановления самого катализатора: SnO, Sn в тетрагональной модификации, $CaCO_3$, SnO_2.

Выводы

В настоящей работе исследовано фазовое превращение аморфного станната кальция при конверсии 1,4-диоксана в водной и безводной среде в сверхкритических условиях: при 400 °C, 350 °C и 120 атм. Показано, что станнат кальция практически полностью реагирует с образующимся при конверсии 1,4-диоксана CO_2 с образованием карбоната кальция и SnO_2. В безводной среде станнат восстанавливается и основным продуктом трансформации является SnO, также присутствует Sn в тетрагональной модификации. Полученные результаты по изменению фазового состава катализатора значительно отличаются от ранее исследованной конверсии этанола на станнате кальция [5], несмотря на частично схожую каталитическую схему превращения.

Список литературы

1. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В., Мащенко Н.В., Смирнов А.В., Саварец А.Р., Богдан В.И. Формирование кристаллической фазы $CaSnO_3$ при каталитической альдольной конденсации ацетона в сверхкритических условиях // Изв. АН. Сер. химич. 2022. Vol. 71(9). С.1930–1939.

2. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. Conversion of ethanol over calcium stannate catalyst under supercritical conditions //Mend. Comm. 2024. Vol. 34(2). P. 218-220.

3. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Ткаченко О.П., Богдан, В.И. Станнаты кальция и магния в каталитической конверсии изопропилового спирта в сверхкритических условиях. // Изв. АН. Сер. химич. 2024. Т. 73(5). С. 1165-1175.

4. Саварец А.Р., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И. Тандемные реакции в системе ацетон-изопропанол на катализаторе $MgSnO_3$ в сверхкритических условиях // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2022. N 4. С. 71–83.

Physico-chemical transformation of calcium stannate during conversion of 1,4-dioxane under supercritical conditions

Savarets A.R.[1*], Bogdan T.V.[1,2], Koklin A.E.[1], Mashchenko N.V.[1], Bogdan V.I.[1,2]

**Junior researcher, Graduate student*

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: alekesander.savaretz@yandex.ru

In this work, the conversion of dioxane over amorphous calcium stannate at 400 and 350 °C, 120 atm in aqueous and anhydrous media was carried out. The main conversion pathway is isomerization to 2-methyl-1,3-dioxolane, thermal decomposition to acetaldehyde and products of its transformations via aldol-crotonic condensation, reduction and isomerization. Changing the medium from anhydrous to aqueous increases the conversion to ethyl acetate, allyl alcohol and methylethyl ether, while under anhydrous conditions the main product is 2-methyl-1,3-dioxolane. During the conversion of 1,4-dioxane and H_2O mixture, transformation of amorphous calcium stannate into $CaCO_3$ and SnO_2 is observed; in an anhydrous medium, the products of SnO_2 reduction are also observed.

Keywords: catalyst crystallization, calcium stannate $CaSnO_3$, solid-state mobility, ethanol, 1,4-dioxane, supercritical conditions

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-334-338
УДК 532.785+621.3.032.35

Исследование влияния ингибитора на процесс и механизм кристаллизации $CaSO_4$

Самохин Н.А.,* Почиталкина И.А.

**Студент*
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет технологий неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Москва, Россия
E-mail: k_samokhin@list.ru

На серии водных растворов сульфата кальция четырехкратного пересыщения относительно C_{CaSO4} = 0.01495 моль/л исследовано влияние ингибитора «Аметек 01» на процесс кристаллизации. Для целей исследования в состав растворов был добавлен люминофор в качестве визуальной метки. При варьировании концентрации ингибитора, получены кинетические зависимости $C(CaSO_4)=f(t)$. Анализ жидкой фазы осуществляли методом комплексонометрии, а осадка методами РФА и оптической микроскопии. Показано влияние концентрации ингибитора на морфологию полученного осадка и механизм кристаллизации.*

Ключевые слова: кристаллизация, ингибитор, «Аметек 01», люминофор, сульфат кальция, кинетика, механизм кристаллизации

Процесс роста и кристаллизации веществ является предметом пристального внимания ученых и инженеров, поскольку он лежит в основе многочисленных технологических процессов, применяемых в химической технологии. За годы развития было предложено несколько научных теорий, каждая из которых раскрывает определенный аспект и помогает глубже понять природу данного феномена.

Диффузионная теория. Основная суть данной теории сводится к тому, что рост кристалла происходит за счет непрерывного привнесения вещества из глубины раствора на поверхность кристалла. Весь процесс развивается поэтапно и последовательно, демонстрируя четкую взаимосвязь между параметрами раствора и характеристиками роста кристалла. Сначала молекулы или ионы вещества диффундируют через толщу раствора к пограничному слою, прилегающему к поверхности растущего кристалла. Этот этап обеспечивается механизмом простой диффузии, направленной на выравнивание концентрационного градиента между раствором и границей кристалла. Чем сильнее разница концентраций (пересыщение), тем выше скорость транспорта молекул к поверхности. Попав в пограничный слой, вещество вступает в новую среду с особыми условиями. Здесь молекулы испытывают влияние сил, создаваемых кристаллом, включая электростатические и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Скорость прохождения молекул через границу также зависит от толщины пограничного слоя и величины пересыщения раствора. Высокое пересыщение создает значительный поток молекул, позволяющий поддерживать быстрый темп роста кристалла [1].

Молекулярно-кинетическая теория. В основу данной теории положены представления о поведении молекул, входящих в соприкосновение с поверхностью растущего кристалла. Приближаясь к поверхности, молекула утрачивает значительную часть своей

первоначальной кинетической энергии, попадая в особый поверхностный адсорбционный слой. Внутри этого слоя молекула испытывает резкое ограничение свободы движений, оставаясь связанной силами взаимодействия с поверхностью кристалла. Находясь в таком положении, молекула сталкивается с тремя возможными дальнейшими судьбами: возвращение в раствор, создание метастабильного зародыша, интеграция в кристаллическую решетку. Весь процесс наращивания кристалла повторяется многократно, продвигаясь слой за слоем. Эта последовательность слоев обеспечивает постепенное увеличение размеров кристалла, а также гарантирует чёткое соблюдение его правильной геометрической формы [2].

Стоит отметить, что хотя приведённое описание кажется простым и ясным, на практике ученым приходится сталкиваться с рядом трудностей и разногласий при интерпретации результатов исследований. Одна из главных проблем – неопределённость относительно характера начала процесса кристаллизации. Каждый подход поддерживается различными группами учёных, и споры продолжаются вплоть до настоящего момента.

Существуют две конкурирующие точки зрения:

Гомогенное зарождение. Сторонники этого подхода считают, что кристалл зарождается спонтанно в объеме раствора, где имеется превышение концентрации вещества над предельно возможной величиной растворимости. Дальнейшее развитие кристалла происходит за счет добавления молекул к поверхности зародыша.

Гетерогенное зарождение. Противоположная точка зрения утверждает, что начало кристаллизации происходит на имеющихся в растворе центрах, представленных твердыми частицами различного происхождения (например, пыль, пузырьки газа, посторонние примеси). Такие центры действуют как катализаторы, стимулируя образование зародышей и ускоряя процесс роста кристалла [3].

Цель работы: исследование влияния ингибирующей добавки Аметек 01 на кинетику и механизм кристаллизации сульфата кальция, а также на морфологию полученного кристалла. Для целей исследования в состав растворов был добавлен люминофор в качестве визуальной метки.

Экспериментальная часть

Для достижения поставленной цели решались *следующие задачи*:

1) Исследовать кинетику процесса кристаллизации $CaSO_4$ в присутствии ингибитора;

2) Выполнить идентификацию осадка методами рентгенофазового анализа (РФА) и оптической микроскопии;

3) Исследовать влияние ингибитора на морфологию кристаллов сульфата кальция;

4) Исследовать характер кристаллизации с применением визуальной метки люминофора.

Объекты исследования:

-серия водных растворов сульфата кальция со степенью пересыщения X равной 4 при температуре 30 ºС с концентрацией ингибитора с люминофором «Аметек 01»: 0.002 мг/л; 0.003 мг/л; 0.004 мг/л; 0,005 мг/л; – и без ингибитора;

-осадки, выделенные из каждого модельного раствора.

Исследование морфологии осажденных фаз проводили с помощью оптического микроскопа Levenhuk (Китай) с цифровой камерой c130 Microscope Digital Camera.

РФА выполнен с помощью дифрактометра DX-2700BH (Haoyuan Instrument, Китай)

Результаты и их обсуждение

Получены кинетические зависимости кристаллизации сульфата кальция в присутствии ингибитора «Аметек-01» с концентрацией от 0.002 мг/л до 0.005 мг/л и без ингибитора (холостой опыт). Графические зависимости кинетического эксперимента вида $C(Ca^{2+})=f(t)$ представлены на рис. 1. На них можно выделить три периода протекания процесса: период индукции – образование зародышей кристаллов сульфата кальция (концентрация ионов Ca^{2+} в растворе изменяется незначительно); период массовой

кристаллизации сульфата кальция (резкое падение текущей концентрации ионов Ca^{2+} в растворе); Выход на равновесие – время достижения равновесной концентрации[3] ($C^{*}_{эксп}$ ($CaSO_4$) = 0.017 моль/л при 30°C).

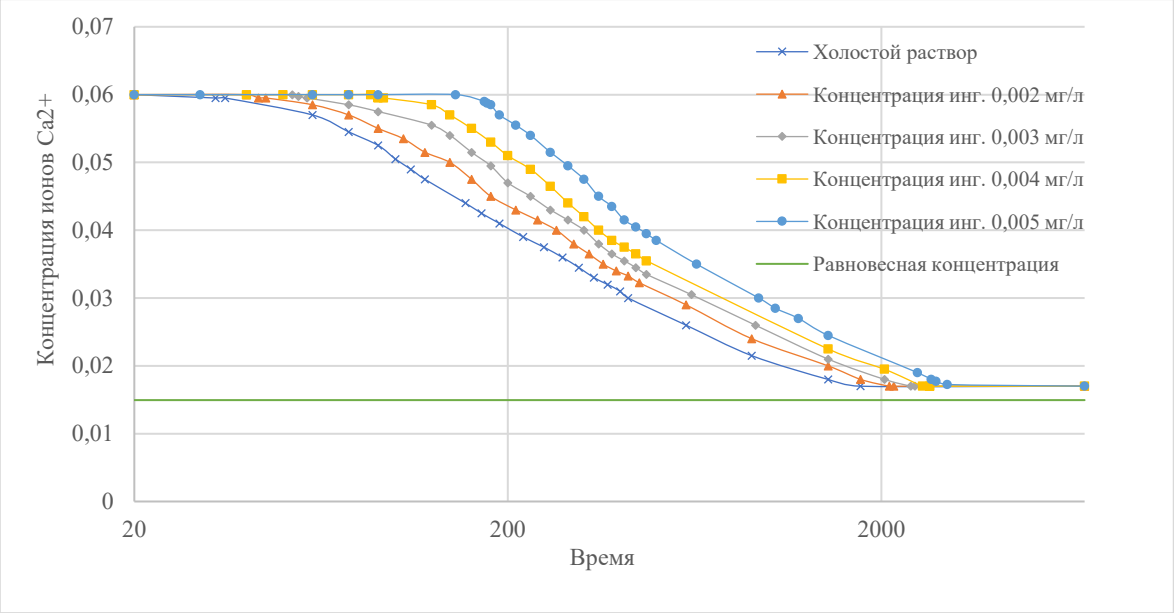
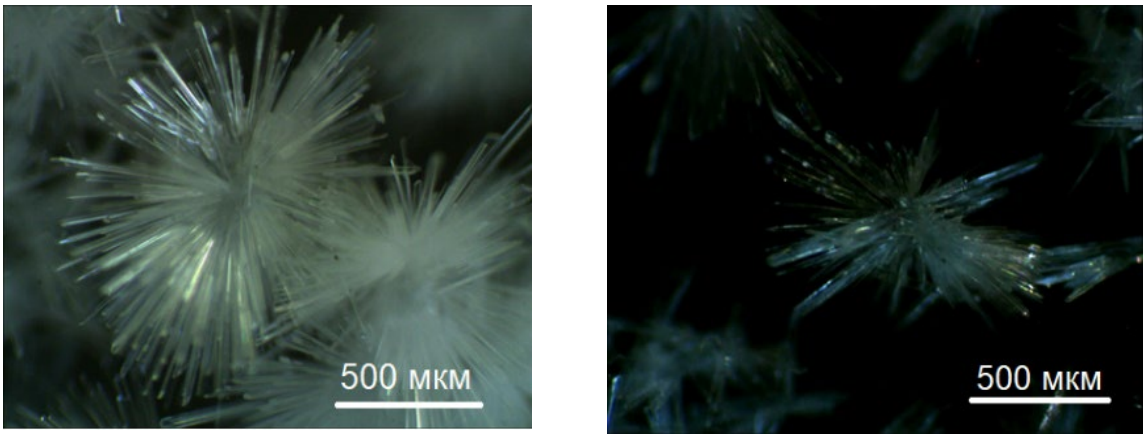


Рис. 1. Кинетические кривые процесса кристаллизации сульфата кальция при 30 ºС в присутствии ингибитора разной концентрации и без него.

По полученным данным определены периоды индукции. Продолжительность периода индукции увеличивается с 33 минут в холостом опыте до 126 минут в растворе с концентрацией ингибитора 0.005 мг/л. Для растворов с концентрацией ингибитора 0.002 мг/л; 0.003 мг/л; 0.004 мг/л; 0,005 мг/л увеличение периода индукции составляет 30, 76, 172, 282 % соответственно по сравнению с холостым опытом.

На микрофотографиях осадка видны кристаллы пластинчатой формы, характерной для дигидрата сульфата кальция (рис. 2). С увеличением концентрации ингибитора в растворе от 0 до 0.005 мг/л, кристалл, состоящий из пластинок и имеющий сферический вид, постепенно теряет его. Некоторые пластинки начинают приобретать более вытянутый вид, тем самым уменьшая сферичность кристалла, а также появляются пробелы между пластинами, которые еще больше изменяют вид кристалла со сферического до более произвольной формы.

На микрофотографиях видно свечение внутри кристаллов и на гранях. Люминесценция внутри кристалла свидетельствует о том, что во время кристаллизации люминофор находится рядом с поверхностным адсорбционным слоем растущего кристалла и далее под действием адсорбционных сил встраивается в кристаллическую решетку сульфата кальция. Это согласуется с молекулярно-кинетической теорией кристаллизации, а, значит, процесс кристаллизации сульфата кальция имеет преимущественно адсорбционный характер.



а *б*

Рис.2. Внешний вид кристаллов в процессе кристаллизации сульфата кальция: *а*) в холостом опыте; *б*) в пробе с концентрацией ингибитора равной 0.005 мг/л.

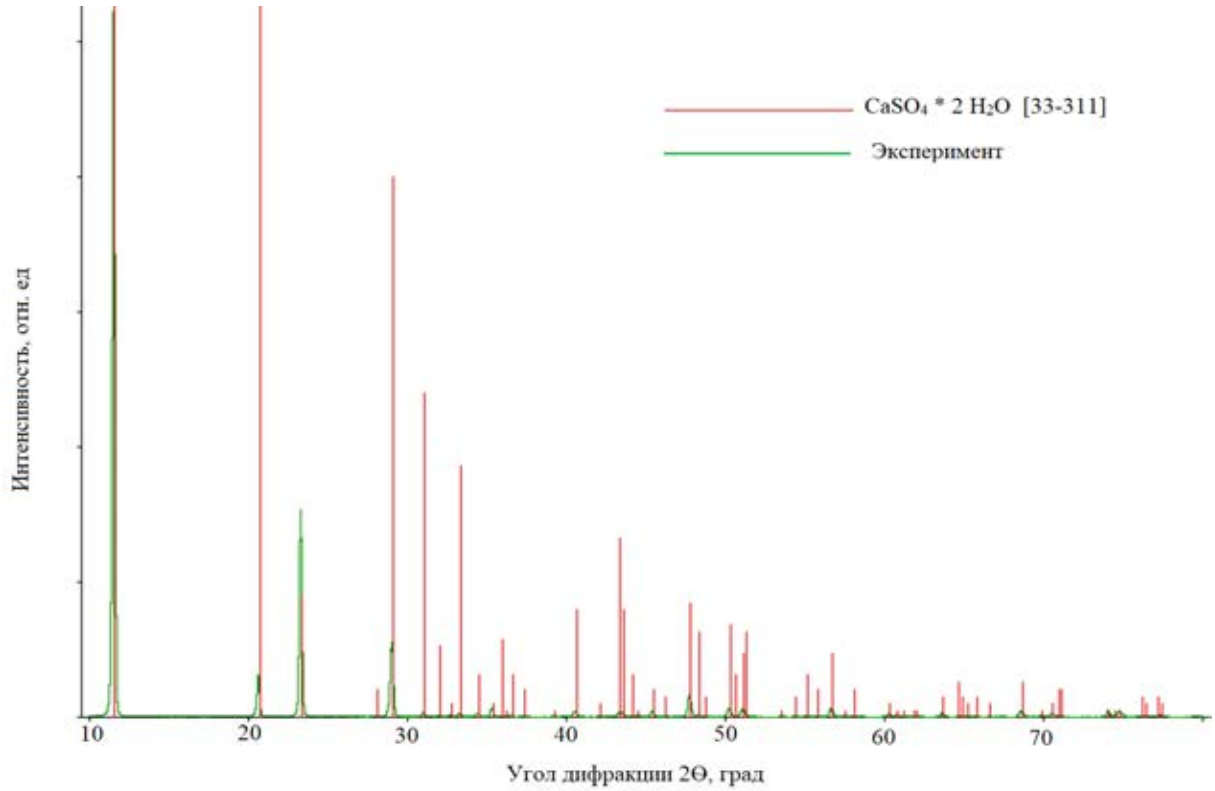


Рис. 3. Дифрактограмма исследуемого осадка, полученного в холостом опыте (без ингибитора)

Дифракционная картина, полученная методом РФА (рис. 3), для образцов осадка соответствуют структуре дигидрата сульфата кальция моноклинной сингонии (a = 6.28 Å; b = 15.15 Å; c =5 .67 Å; β = 114.12º), для которого характерна пластинчатая форма кристаллов.

Выводы

При температуре 30 ºС получены кинетические зависимости кристаллизации сульфата кальция в присутствии ингибитора «Аметек-01» концентрации от 0.002 мг/л до 0.005 мг/л. Обнаружено увеличение периода индукции по сравнению с холостым раствором. С ростом концентрации ингибитора происходит изменение морфологии кристалла: уменьшение сферичности кристалла и удлинение его пластинок.

Идентификация осадка методами РФА показала образование дигидрата сульфата кальция пластинчатой морфологии. Введение люминофора в раствор позволило установить механизм роста кристаллов. Установлено, что механизм кристаллизации осуществляется в основном за счет адсорбции, поскольку в процессе роста кристалла люминофор под действием адсорбционных сил встраивается в кристаллическую решетку сульфата кальция.

Авторы искренне благодарят кафедру технологий неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева за предоставленную возможность проведения исследований на базе кафедры, а также за оказанную помощь и поддержку в процессе работы.

Список литературы

1. Мурашкевич А.Н. Теория и методы выращивания монокристаллов: учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий». Минск: БГТУ, 2010. – 214 с.

2. Почиталкина И.А., Морозов А.Н., Петрова О.Б. Теоретические основы процесса кристаллизации в водных растворах и их практическое применение в технологии неорганических веществ – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 64 с.

3. Нефедочкина А.В., Почиталкина И.А. Кристаллизация сульфата кальция в водных растворах с постоянной ионной силой // Успехи в химии и химической технологии 2021. Т. 35. № 6. С. 77-78

Study of the effect of inhibitor on the process and mechanism of $CaSO_4$ crystallization

Samkhin N.A.,* Pochitalkina I.A.

**Student*

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Faculty of Inorganic Substances and High-Temperature Materials, Moscow, Russia

E-mail: k_samokhin@list.ru

Using a series of model aqueous calcium sulfate solutions with a supersaturation of 4X relative to C = 0.01495 mol/L, the effect of inhibitor "Ametek-01" on the crystallization process was studied. For the purposes of the study, phosphor was added to the solutions as a visual indicator. When varying the concentration of the inhibitor, kinetic dependences of $C(CaSO_4)=f(t)$ were obtained. The liquid phase was analyzed by complexometry, and the precipitated phase was analyzed by XRD and microscopy methods. The effect of the inhibitor concentration on the morphology of the resulting precipitate and the mechanism of the crystallization is shown.*

Keywords: crystallization, inhibitor, "Ametek-01", phosphor, calcium sulfate, kinetics, crystallization mechanism

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-339-343
УДК 544.47

Применение магнитного песка Халактырского пляжа в гидрировании CO_2

Скиба М.А.,[1,2*] Коклин А.Е.,[1] Богдан Т.В.,[1,3] Гордиенко Ю.А.,[4] Жолобенко В.Л.,[1,3] Богдан В.И.[1,3]

**Студент*
[1]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[4] Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: skibamaria21@yandex.ru

Изучены элементный и фазовый состав магнитного песка (МП) Халактырского пляжа (Камчатский край, Россия) методами рентгенофазового анализа, рентгено-флуоресцентной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Установлено, что наибольшим является содержание элементов Fe и Al, состав МП характеризуется преобладанием алюмосиликатных фаз и магнетита. Проведено гидрирование диоксида углерода при 400 °C и давлении 8.0 МПа с использованием МП в качестве катализатора. Конверсия CO_2 составила 4% при селективности по углеводородам около 50%. Сделан вывод, что для повышения эффективности катализа на МП необходимо отделить активную железосодержашую фракцию от алюмосиликатных компонентов.

Ключевые слова: магнитный песок, магнетит, гидрирование диоксида углерода, рентгенофазовый анализ, рентгено-флуоресцентная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Гидрирование диоксида углерода является перспективным способом снижения выбросов CO_2 и получения ценных химических продуктов. В данном процессе широко применяются железосодержащие катализаторы. Магнитные пески (МП) представляют собой рыхлые осадочные породы с размером частиц 0.05–2.0 мм, характеризующиеся повышенным содержанием ферромагнитных минералов, преимущественно магнетита (Fe_3O_4) (не менее 2%) и присутствием ряда металлов (Na, K, Al, Ca, Mg, Mn и др.) [1–2], что обусловливает возможность их использования в гетерогенном катализе.
Целью нашей работы было исследование перспектив применения МП на примере песка Халактырского пляжа (Камчатский край, Россия) в гидрировании диоксида углерода в качестве катализатора. Предварительно был проведен анализ элементного и фазового состава МП методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

Экспериментальная часть

Химический состав образцов определяли методом РФС на приборе СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM (Спектрон, РФ), оснащенным рентгеновской трубкой мощностью 240 Вт с Pd-мишенью, с энергией рентгеновского излучения 40 кэВ.

Измерения методом ИСП-МС проводились на спектрометре Supec 7000 (Focused Photonics, Китай). Для проведения анализа ИСП-МС образец МП последовательно обрабатывали HF (48%) и HNO_3/HCl (77–80%). После каждой из этих обработок оставшуюся после растворения твердую фазу отфильтровывали и анализировали полученный раствор.

РФА выполняли на дифрактометре «Rigaku D/MAX 2500» (CuK_α излучение, скорость вращения гониометра 5 град·мин$^{-1}$, диапазон съемки по 2θ = 10−60°).

Гидрирование CO_2 проводили в U-образном реакторе проточного типа. Магнитный песок предварительно обрабатывали в токе водорода при 400 °C в течение 4 ч. Эксперимент проводили при температуре 400 °C, давлении 8.0 МПа, соотношении CO_2:H_2 = 1:1. Общая скорость подачи реагентов составляла 2400 см^3·ч$^{-1}$·г$_{кат}^{-1}$. Масса загруженного образца магнитного песка составляла 2 г.

Анализ продуктов реакции проводили методом газовой хроматографии с использованием хроматографа Хроматэк Кристалл 5000 (ЗАО СКБ "Хроматэк", Россия) с насадочной колонкой с сорбентом Porapak Q (анализ CO_2, CO и CH_4) и капиллярной колонкой Zebron ZB-1 (анализ углеводородов). Отбор проб проводили непосредственно в ходе экспериментов.

Результаты и их обсуждение

Данные РФС о составе МП приведены на рис. 1. Основные компоненты – это кислород, кремний, железо, алюминий, кальций. Более детальную информацию о содержаниии металлов дает метод ИСП-МС (рис. 2), где исследованы фракции, растворимые в кислотах. Элементный состав растворимой в HF фракции характеризуется преобладанием железа, алюминия и кальция, содержание которых существенно превышает концентрации остальных элементов. В меньших количествах присутствуют Na, Ti, Mg и K, тогда как концентрации Mn, P, V, Sn, Zn, Ba, Cr, Ni, Zr, Sc и Co находятся на уровне следовых значений.

Из данных элементного анализа следует высокое содержание алюмосиликатов. Высокое содержание Fe подтверждает железосодержащую природу исследуемого материала, тогда как присутствие сопутствующих металлов может оказывать влияние на каталитические свойства магнитного песка в процессах гидрирования CO_2.

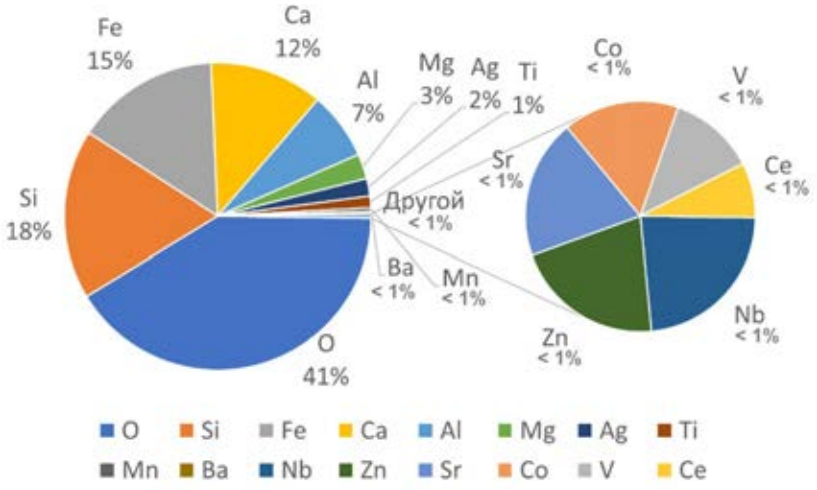
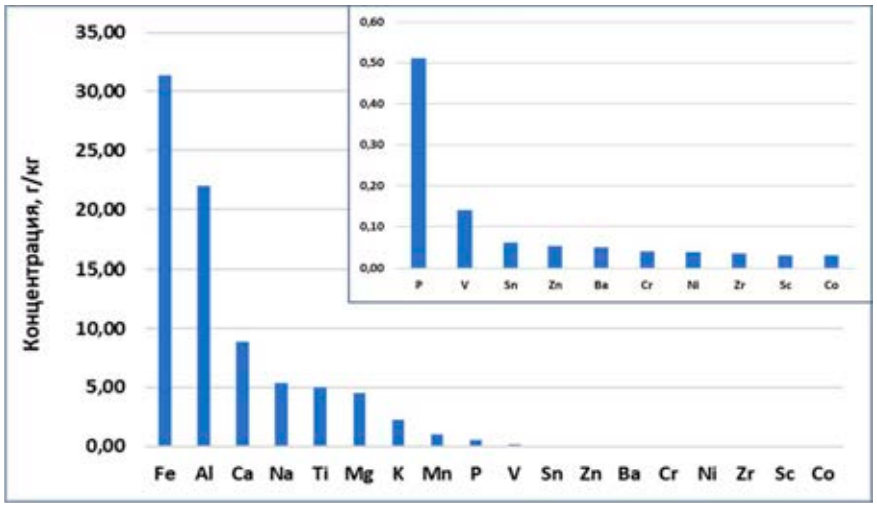
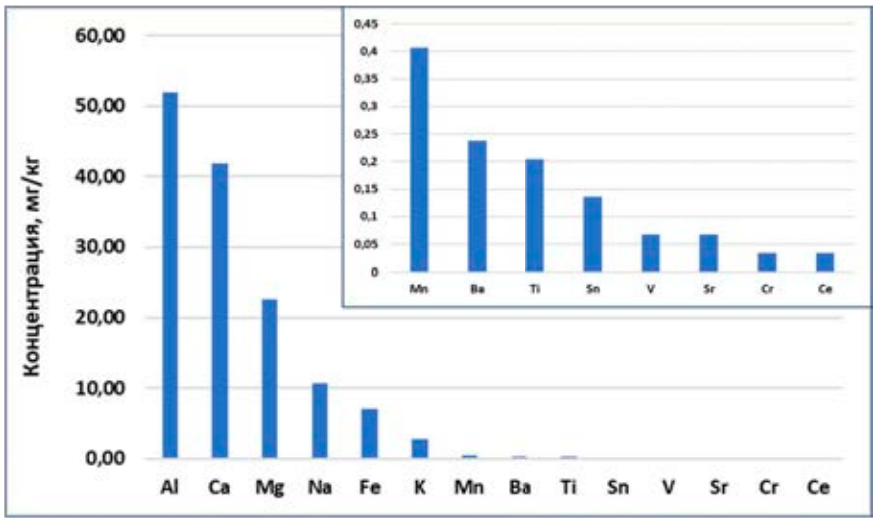


Рис. 1. Данные по элементному составу магнитных песков, полученные методом РФС



а



б

Рис. 2. Элементный состав магнитных песков, определенный методом ИСП:
а) фракция, растворимая в HF; б) фракция, нерастворимая в HF, но растворимая в царской водке.

Методом РФА идентифицированы рефлексы, соответствующие SiO_2, а также ряду железосодержащих фаз, включая шпинели типа Fe_3O_4, Fe_2NiO_4, $MgFe_2O_4$, Fe_2TiO_4 и $MnFe_2O_4$, а также $FeTiO_3$ (рис. 3, *а*). Часть рефлексов не поддаётся однозначной фазовой идентификации, что связано с минералогической неоднородностью природного материала.

Таблица. Результаты гидрирования CO_2 на магнитном песке при 400°C и 8.0 МПа.

Катализатор	Навеска, г	Конверсия CO_2, %	Селективность, %		Распределение, масс. %				α*
			CO	C_xH_y	C_1	C_2-C_4	C_{5+}	Окс.*	
Магнитный песок	2	4	51	49	48	40	12	следы	0.47
20Fe1K/C**	1	16	44	56	25	47	25	3	0.54

* α – вероятность роста цепи (параметр α в распределении Шульфа-Флори); Окс. – кислородсодержащие продукты.
** результаты получены ранее [3].

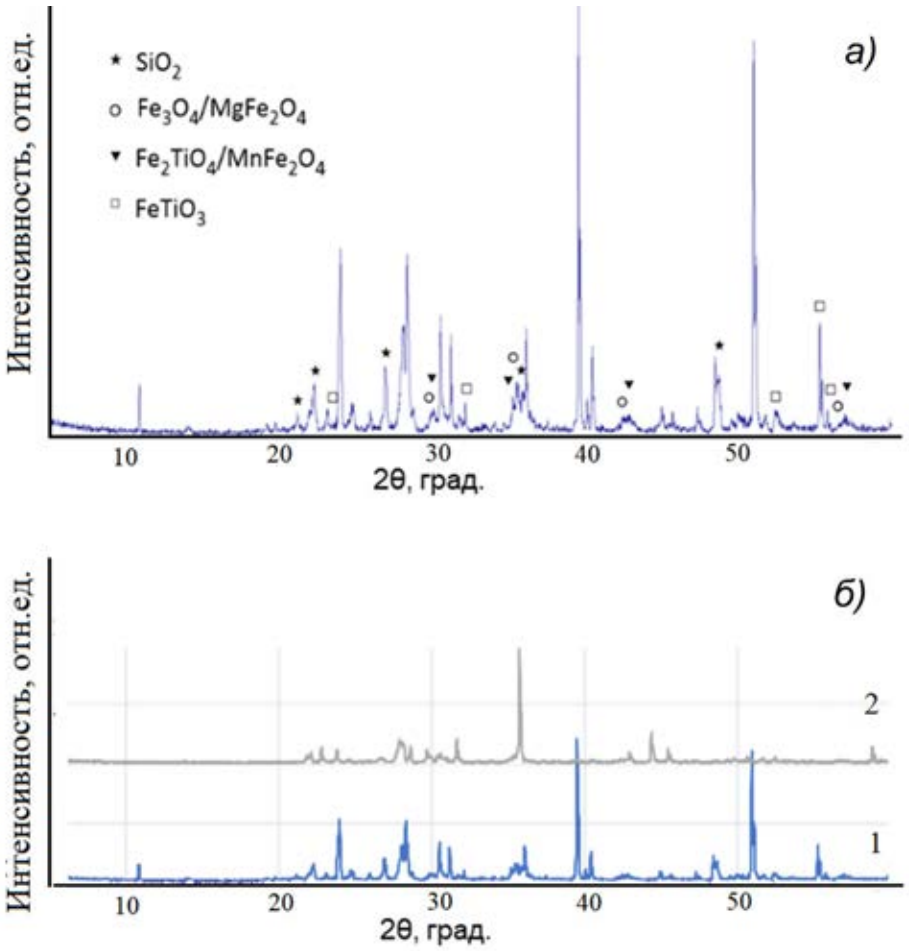


Рис. 3. Данные рентгенофазового анализа: а) основные фазы; б) сравнение дифрактограмм до (1) и после (2) гидрирования CO_2 при 400°С и 85 атм

Результаты каталитических испытаний МПв гидрировании CO_2 приведены в таблице выше. Для сравнения приведены результаты гидрирования на катализаторе 20Fe1K/C (20% Fe, 1% K, носитель Сибунит) [3].

Процесс гидрирования CO_2 с образованием углеводородов рассматривают как двухстадийный. На первой стадии CO_2 восстанавливается до CO по обратной реакции водяного газа, на второй – происходит каталитическая конверсия синтез-газа в углеводороды:

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O,$$
$$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O.$$

В продуктах реакции обнаружены углеводороды C_1–C_{10} Молекулярно-массовое распределение углеводородов подчиняется распределению Шульца–Флори в образовании углеводородов при взаимодействии монооксида углерода и водорода.

МП показали невысокую активность (конверсия CO_2 4%). Селективность по CO и углеводородам составляет 51% и 49% соответственно. Среди углеводородов доминирует метан.

Сравнение дифрактограмм МП до и после реакции затруднено вследствие неоднородности состава МП, однако наблюдается совпадение ряда характерных рефлексов (рис. 3, *б*).

Заключение

МП обладают высоким содержанием железа и рядом железосодержащих кристаллических фаз, что определяет их активность в гидрировании диоксида углерода. Более высокая активность катализатора 20Fe1K/C [3] объясняется с значительно большим содержанием железа в образце по сравнению с МП. Таким образом, для эффективного применения МП в гидрировании CO_2 необходимо отделить активную железосодержашую фракцию от алюмосиликатных компонентов МП.

Список литературы

1. Курников Ю.А., Кравченко С.Н., Орлюк М.И. Магнитный песок – новый взгляд на практическое использование // Геология и полезные ископаемые мирового океана. 2005. №2. С.111–120.

2. Курников Ю.А., Орлюк М.И. Магнитно-минералогическая характеристика, классификация и использование природных магнитных песков // Геофизический журнал. 2011. Т. 33. С. 39–53.

3. Васькова Д.А., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Минаев Н.В., Богдан В.И. Влияние давления на гидрирование CO_2 на катализаторе, содержащем железо на углеродном носителе // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2025. Т. 20(4). С. 26-33.

Application of magnetic sand from Khalaktyrsky beach in CO_2 hydrogenation

Skiba M.A.,[1*,2] Koklin A.E.,[1] Bogdan T.V.,[1,3] Gordienko Yu.A.,[4] Zholobenko V.L.,[1,3] Bogdan V.I.[1,3]

**Student*

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2]D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

[3] 1M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

[4] N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences

E-mail: skibamaria21@yandex.ru

The elemental and phase composition of magnetic sand from Khalaktyrsky Beach (Kamchatka Krai, Russia) was studied using X-ray phase analysis, X-ray fluorescence spectroscopy, and inductively coupled plasma mass spectrometry. It was found that the content of Fe and Al elements is the highest, and the composition of the magnetic sand is characterized by a predominance of aluminosilicate phases and magnetite. Carbon dioxide was hydrogenated using magnetic sand as a catalyst at 400 °C and a pressure of 8.0 MPa. The CO_2 conversion was 4% with a hydrocarbon selectivity of about 50%. It is concluded that in order to increase the efficiency of catalysis on magnetic sand, it is necessary to separate the active iron-containing fraction from the aluminosilicate components..

Keywords: magnetic sand, magnetite, hydrogenation of carbon dioxide, X-ray phase analysis, X-ray fluorescence spectroscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-344-347
УДК 544.47, 544.478

Исследование «корочковых» $PdAu_x/Al_2O_3$ катализаторов в условиях фронтального гидрирования ацетилена в этилен

Смирнова Н.С.,[1*] Машковский И.С.,[1] Ваулина А.Е.,[1] Мельников Д.П.,[2] Марков П.В.,[1] Баева Г.Н.,[1] Стахеев А.Ю.[1]

**Старший научный сотрудник*
[1]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
E-mail: ns-smirnova@ioc.ac.ru

В работе получены новые сплавные биметаллические Pd-Au катализаторы с ультрамалым содержанием палладия и «корочковым» распределением компонентов. Методом DRIFT-CO спектроскопии показано изменение структуры активных центров Pd/Al_2O_3 при введении различных количеств золота. Полученные Pd-Au катализаторы проявляют высокую селективность по этилену и могут рассматриваться как перспективные для реакции селективного гидрирования ацетилена во фронтальном режиме.

Ключевые слова: селективное гидрирование ацетилена, DRIFT спектроскопия адсорбированного CO, Pd-Au сплавные катализаторы

В настоящее время производство этилена является одним из важнейших промышленных процессов, темпы роста которого постоянно увеличиваются. Этилен используется как сырье для производства полимеров (в основном – полиэтилена), ацетальдегида, этиленоксида, этанола и т.д. [1, 2]. Поскольку в исходном потоке этилена может содержаться до 2 об.% ацетилена, который является ядом для катализаторов Циглера-Натта на последующей стадии полимеризации [3], его удаляют селективным гидрированием до этилена. В промышленности существует две основных схемы гидрирования этиленовой фракции – «front-end» (фронтальная схема), для которой характерно избыточное количество водорода в реакционной смеси, а также присутствие CO и других примесей, и «tail-end», где процессу селективного гидрирования подвергается смесь после предварительной очистки, в которой соотношение H_2:C_2H_2 близко к стехиометрическому. Несмотря на то, что большая часть производств работает по «tail-end» схеме, в последнее время особое внимание уделяется проектированию новых каталитических установок, работающих по фронтальной схеме из-за более простой схемы реализации и меньших операционных затрат.

В качестве катализатора в обеих схемах гидрирования традиционно используют палладий, нанесенный на оксидные носители. Так как монометаллический палладий имеет высокую активность, но ограниченную селективность по этилену, для улучшения его каталитических свойств вводят второй элемент (чаще всего металлы IB группы – серебро, золото, медь). Поскольку в случае реализации «frond-end» схемы гидрирования требования к катализаторам существенно выше (высокая селективность по этилену, устойчивость к дезактивации и значительным колебаниям CO в составе реакционной

смеси), возникает потребность в создании нового типа высокоэффективных каталитических систем.

В научной литературе широко освещается концепция получения катализаторов с изолированными активными центрами (так называемые «single-atom», одноатомные катализаторы), что позволяет значительно улучшить их селективность и стабильность. Предполагается, что применение данной концепции к созданию «корочковых» каталитических систем, где активный компонент и промотор располагаются в тонком приповерхностном слое гранулы катализатора, позволит получить более эффективные катализаторы. Ранее нами было показано, что образование структуры, содержащей изолированные активные центры, способствует заметному увеличению селективности по этилену в случае использования «корочковых» биметаллических Pd-Ag катализаторов в условиях «front-end» гидрирования ацетилена [4].

Поскольку известно, что, как и серебро, золото также может являться эффективным промотором для палладия в гидрировании ацетилена, в настоящей работе предпринята попытка синтеза «корочковых» Pd-Au катализаторов с «single-atom» активными центрами Pd_1, изолированными друг от друга атомами Au. Исследована их структура и каталитические свойства в селективном гидрировании ацетилена в этилене в условиях, моделирующих проведение процесса по фронтальной схеме.

Экспериментальная часть

Биметаллические «корочковые» катализаторы с различными мольными отношениями Au:Pd были приготовлены методом последовательной пропитки по влагоемкости. Сферические гранулы γ-Al_2O_3 ($S_{БЭТ}$ = 150 $м^2/г$) пропитывали водным раствором H_2PdCl_4, сушили при 120°C, после чего прокаливали (450°C 3 ч), и восстанавливали в токе 5%H_2/Ar при 500°C 2 ч. После этого катализатор пропитывали по влагоёмкости раствором $HAuCl_4$ с последующей сушкой, прокаливанием и восстановлением по ранее описанной схеме. Содержание палладия во всех образцах составляло 0.15 масс.%, мольные отношения Au:Pd = 1; 5; 10. Полученные катализаторы были исследованы методом DRIFT спектроскопии адсорбированного CO (DRIFT-CO).

Спектры DRIFT-CO были получены с использованием ИК-спектрометра Tensor 27 («Bruker», Германия), снабженного приставкой Harrick Diffuse Reflectance Kit и MCT-детектором. Навеску катализатора (4-5 цельных гранул) помещали в ячейку с окнами из CaF_2, предварительно восстанавливали *in situ* при 500°C в токе 5%H_2/Ar 1 ч, после чего охлаждали до 150°C. Дальнейшее охлаждение до 50°C с последующей съемкой фона осуществлялось в токе Ar (30 мл/мин). Спектры адсорбированного CO были получены в токе 0.5%CO/N_2 (50°C, разрешение 4 $см^{-1}$, 250 сканов).

Каталитические свойства Pd-Au/Al_2O_3 и референсного Pd/Al_2O_3 катализатора исследовали в реакции селективного гидрирования ацетилена на проточной установке при атмосферном давлении. Масса загружаемой навески составляла 250 мг, состав газовой смеси моделировал условия реакции при фронтальной схеме гидрирования: соотношение H_2/C_2H_2 = 60, 150 ppm CO, 0.4 об.% C_2H_2, 37.4 об.% C_2H_4, 23.1 об.% H_2.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры адсорбированного CO как для монометаллических Pd, Au, так и для биметаллических $PdAu_x$ катализаторов приведены на рис.1. Согласно полученным данным, в ИК-спектре Pd/Al_2O_3 образца присутствуют полосы поглощения в области < 2000 $см^{-1}$, соответствующие главным образом мультикоординированным формам адсорбированного CO, тогда как для Au/Al_2O_3 характерным является наличие полос поглощения, относящихся к CO, линейно связанному с атомами Au. С увеличением содержания золота в катализаторе наблюдается значительное уменьшение интенсивности полос поглощения, отвечающих мостиковой и трехкоординированной

формам CO (~1990-1800 см$^{-1}$) на мультитатомных центрах Pd_n ($n \geq 2$) с одновременным увеличением интенсивности от линейно адсорбированного CO на атомах Pd и Au.

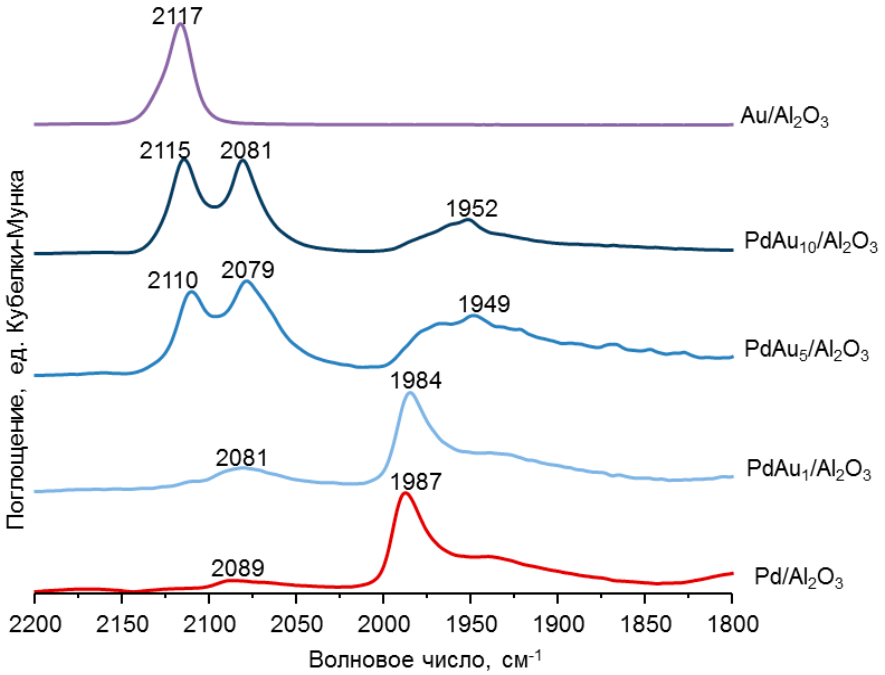
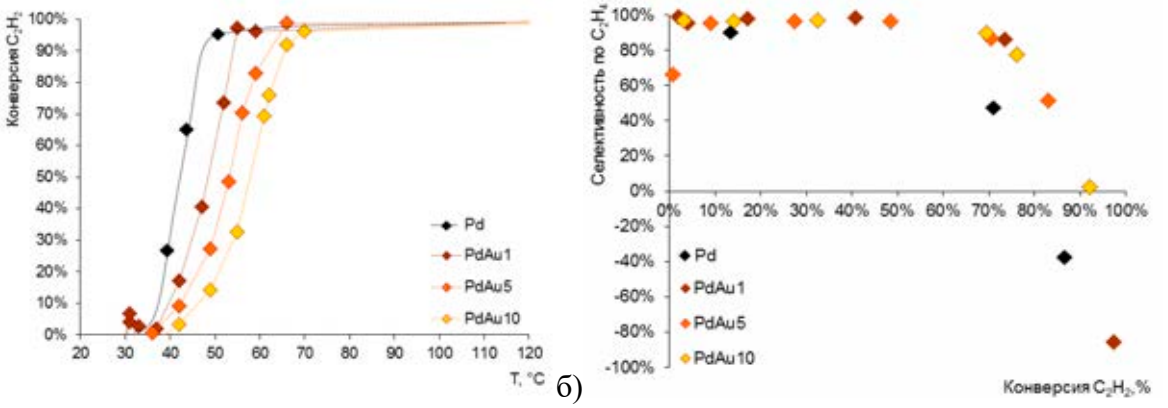


Рис.1. Спектры DRIFT-CO для серии Pd-Au катализаторов с разным соотношением Au:Pd

Почти полное исчезновение мостиковых форм в случае катализатора $PdAu_{10}/Al_2O_3$ свидетельствует об образовании поверхностной структуры, в которой атомы Pd изолированы друг от друга атомами Au. Низкоинтенсивный ассиметричный пик с максимумом в районе 1952 см$^{-1}$ может быть приписан мостиковому CO, адсорбированному на атомах Pd и Au. Небольшие (~8-10 см$^{-1}$) сдвиги полос поглощения линейного CO для Pd-Au катализаторов относительно монометаллического Pd свидетельствуют о перераспределении электронной плотности между компонентами сплава при его образовании.



а) б)

Рис.2. Зависимость конверсии ацетилена от температуры реакции (а) и селективности по этилену от конверсии ацетилена (б) для серии «корочковых» PdAu катализаторов с различным мольным отношением Au:Pd

На рис.2 приведены каталитические данные как для референсного Pd/Al_2O_3, так и для серии Pd-Au образцов. Монометаллический золотой катализатор (на рисунке не приведен) практически неактивен (X_{C2H2}< 2-3%) в температурном интервале от 20 до 120°C. Pd/Al_2O_3 является самым активным в данной серии, однако с увеличением

конверсии ацетилена до 60-70% его селективность резко падает до отрицательных значений, что указывает на вовлечение в реакцию гидрирования этилена из исходной реакционной смеси. Введение в катализатор золота заметно снижает его активность, однако способствует значительному увеличению селективности по этилену. Увеличение мольного отношения Au:Pd с 1 до 10 снижает активность Pd-Au катализаторов, однако селективность по этилену для всех биметаллических образцов остается практически одинаковой (рис.2 б). Можно предположить, что в данном случае образование Pd-Au сплава способствует росту селективности за счет подавления эффекта локального перегрева в области высоких (60%) конверсий ацетилена.

Выводы

В данной работе были получены биметаллические Pd-Au катализаторы с «корочковым» распределением компонентов по грануле. С помощью DRIFT-спектроскопии адсорбированного CO показано, что образование Pd-Au сплава изменяет как геометрические, так и электронные свойства нанесенных металлов. Полученные Pd-Au катализаторы проявляют высокую селективность по этилену в реакции селективного гидрирования ацетилена при реализации процесса во фронтальном режиме.

Методология работы разработана при выполнении проекта РНФ 23-13-00301.

Список литературы

1. Chen Y., Kuo M.-J., Lobo R., Ierapetritou M. Ethylene production: process design, technoeconomic and life-cycle assessments // Green Chem. 2024. V. 26. P. 2903-2911.
2. Gyrdymova Yu. V., Rodygin K. S. Acetylene semi-hydrogenation: recent advances // Russ. Chem. Rev. 2025. V. 94. RCR5182.
3. Xie K., Xu K., Liu M., Song Xi., Xu S., Si H. Catalysts for selective hydrogenation of acetylene: A review // Mater. Today Catal. 2023. Vol. 3. P. 100029.
4. Машковский И.С., Марков П.В., Баева Г.Н., Смирнова Н.С., Ваулина А.Е., Мельников Д.П., Стахеев А.Ю. Свойства одноатомных «корочковых» $PdAg/Al_2O_3$ катализаторов в условиях фронтального гидрирования ацетилена // Современные молекулярные сита. 2024. Т. 6 (2). С. 100-110.

Study of egg-shell $PdAu_x/Al_2O_3$ catalysts in the front-end hydrogenation of acetylene to ethylene

Smirnova N.S.,[1*] Mashkovsky I.S.,[1] Vaulina A.E.,[1] Melnikov D.P.,[2] Markov P.V.,[1] Baeva G.N.,[1] Stakheev A.Yu.[1]

**Senior Research*

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2]I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia

E-mail: ns-smirnova@ioc.ac.ru

In this study, new alloyed bimetallic Pd-Au catalysts with ultra-low palladium content and egg-shell distribution of components were synthesized. DRIFT-CO spectroscopy showed that the structure of the Pd/Al_2O_3 active sites altered when different amounts of gold were introduced. The obtained Pd-Au catalysts exhibit high selectivity for ethylene and can be considered as promising for the front-end selective hydrogenation of acetylene.

Keywords: selective hydrogenation of acetylene, DRIFT spectroscopy of adsorbed CO, Pd-Au alloy catalysts

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-348-352
УДК 544.022

Установление сорбционных и структурных характеристик композитных материалов на основе аэрогеля НКЦ, импрегнированного фенаматами, на основе данных спектроскопии ЯМР

Соборнова В.В.[1*], Белов К.В.[1], Дышин А.А.[1], Толстой П.М.[2], Муллоярова В.В.[2], Киселев М.Г.[1], Ходов И.А.[1]

**Аспирант*
[1]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
[2]Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vvs@isc-ras.ru

Методами ЯМР высокого давления и MAS ЯМР проведено исследование структурных и сорбционных характеристик композитных материалов на основе аэрогелей нанокристаллической целлюлозы. Анализ ^{13}C ЯМР позволил определить кинетические параметры сорбции, а ^{19}F MAS ЯМР – впервые выявить два стабильных фазовых состояния флуфенамовой кислоты в пористой структуре. Показано, что уникальная архитектура целлюлозных аэрогелей стабилизирует метастабильные аморфные фазы активных фармацевтических ингредиентов, что, в дальнейшем, может быть применено для доставки лекарственных соединений.

Ключевые слова: ЯМР спектроскопия, композитные материалы, сверхкритический флюид, пространственная структура, сорбция, конформация

На протяжении продолжительного периода приоритет в исследованиях композитных материалов был отдан мезопористым системам на основе диоксида кремния, таким как SBA, MCM, MSU, FSM, FDU и KIT [1, 2]. Благодаря своим уникальным свойствам данные композиты нашли свое применение и в прикладных сферах, в частности, в разработке систем направленной доставки фармацевтических агентов и создании функционализированных имплантатов.

В настоящее время все чаще используются микропористые матриц-носители на основе аэрогелей, синтез и импрегнирование которых осуществляется с применением сверхкритических флюидных технологий [3]. Основная стратегия в модификации плохо растворимых активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) заключается в том, чтобы «зафиксировать» их в порах носителя в аморфной форме. Поскольку аморфное состояние энергетически нестабильно и стремится перейти в кристаллическое, критически важным является не только его достижение, но и обеспечение долговременной стабильности внутри композита [4]. Тем не менее, детальные механизмы и количественные закономерности, описывающие влияние параметров микроокружения и эффектов конфайнмента на функциональные характеристики как допанта, так и композитного материала в целом, остаются в значительной степени нераскрытыми, формируя актуальное направление для дальнейших фундаментальных исследований.

В настоящей работе представлены результаты изучения структурных и сорбционных характеристик композитных материалов на основе аэрогеля нанокристаллической целлюлозы (НКЦ), допированного мефенамовой (МК) и флуфенамовой (ФК) кислотами, при помощи методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в среде сверхкритического диоксида углерода (скCO_2).

Экспериментальная часть

ЯМР-эксперименты в среде сверхкритического диоксида углерода (скCO_2) проводились с использованием системы для создания и поддержания высокого давления на уникальной научной установке «Fluid-Spectrum» (https://ckp-rf.ru/catalog/usu/503933) в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук.

Спектры ЯМР в скCO_2 получены для всех трех систем: исходного аэрогеля (НКЦ_исх.) и аэрогелей, допированных мефенамовой (НКЦ_МК) и флуфенамовой (НКЦ_ФК) кислотами. Проведён анализ ^{13}C ЯМР спектров в среде скCO_2.

Результаты и их обсуждение

Спектры показали два резонансных сигнала, соответствующих атомам углерода внешнего стандарта (бензол-$д_6$) и диоксида углерода соответственно. По мере проведения экспериментов наблюдался заметный сдвиг сигнала углерода CO_2 в область сильного поля и увеличение интенсивности сигнала (рис. 1).

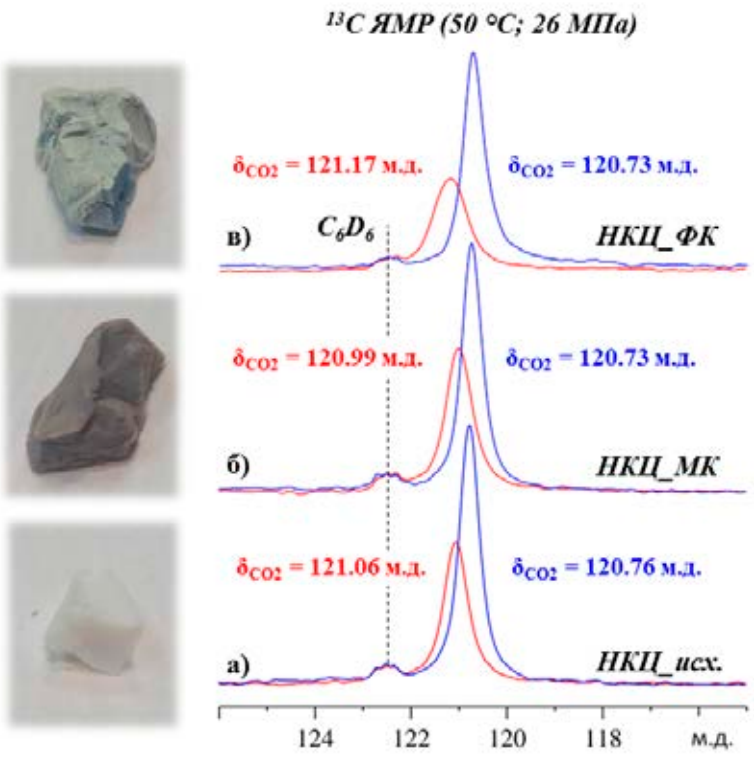


Рис. 1. ^{13}C ЯМР спектры, зарегистрированных в начальный момент времени (красная линия) и через 150 ч (синяя линия) для систем НКЦ_исх. (а), НКЦ_МК (б) и НКЦ_ФК (в). Пунктирная линия – сигнал внешнего стандарта. Слева – изображения образцов аэрогеля на основе НКЦ

Химический сдвиг сигнала CO_2 изменяется следующим образом: 121.06 м.д. → 120.76 м.д., 120.99 м.д. → 120.73 м.д., и 121.17 м.д. → 120.73 м.д. для систем НКЦ_исх., НКЦ_МК и НКЦ_ФК соответственно. Сдвиг резонансного сигнала в область сильного поля указывает на увеличение экранирования атомов углерода в молекулах CO_2 вследствие процесса сорбции и «встраивания» допанта в поры НКЦ. Значения

химического сдвига в спектрах ^{13}C ЯМР были использованы для построения кинетической зависимости (рис. 2).

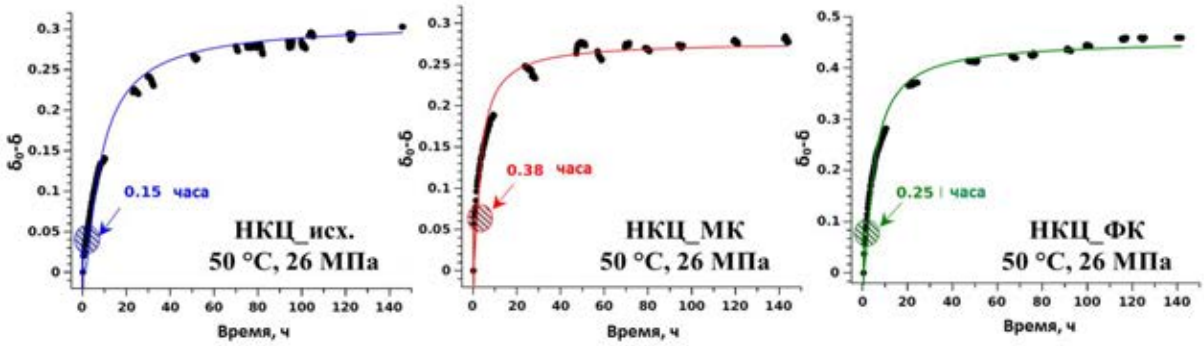


Рис. 2. Кинетические зависимости изменения химического сдвига от времени, полученные в результате анализа спектров ^{13}C ЯМР для систем НКЦ_исх., НКЦ_МК и НКЦ_ФК. Линии на графиках представляют собой аппроксимирующие кривые

Данные на графиках были аппроксимированы с использованием одноэкспоненциальной модели. Аппроксимация позволила определить характерные времена корреляции (τ_c = 1/k) для процессов сорбции CO_2 композитными материалами. Установлено, что время корреляции для НКЦ_исх. равнялось τ_c = 0.15 ч, тогда как для композитных материалов НКЦ_МК и НКЦ_ФК соответствующие значения составляют 0.38 и 0.25 ч, что примерно в 2.5 и 1.7 раза больше соответственно.

Кроме того, были проведены исследования на основе твердотельной ЯМР-спектроскопии с вращением под магическим углом (MAS) для понимания процессов, происходящих в структуре композитного материала на основе НКЦ. Были зарегистрированы спектры ^{13}C MAS ЯМР (рисунок 3). Наблюдаемые резонансные сигналы соответствуют атомам углерода в молекулярной структуре целлюлозы и сохраняют свои химические сдвиги, интенсивности и форму линий независимо от наличия или отсутствия допанта и его природы.

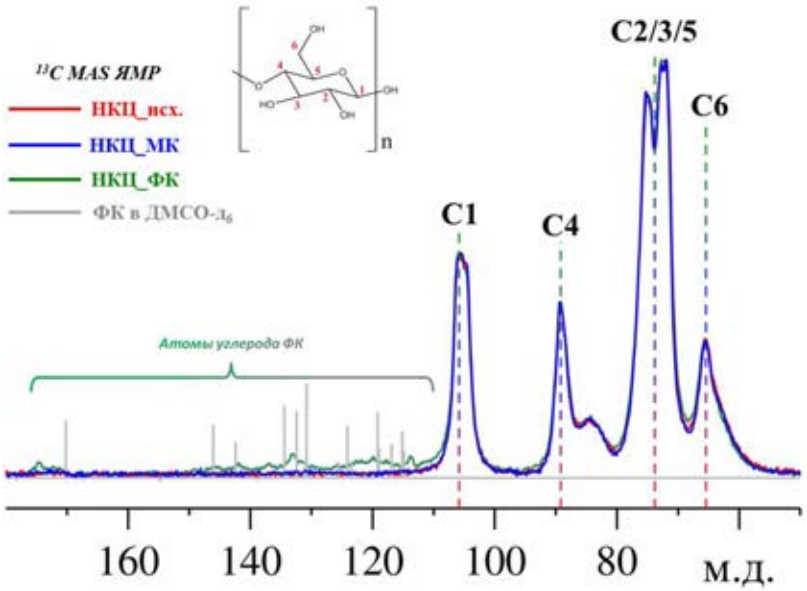


Рис. 3. ^{13}C MAS ЯМР спектры для систем: НКЦ_исх. (красная линия), НКЦ_МК (синяя линия), НКЦ_ФК (зеленая линия) и ФК в ДМСО-$д_6$ (серая линия)

^{13}C MAS ЯМР спектр для НКЦ_ФК демонстрирует слабые резонансные сигналы от 110 до 170 м.д., вероятно, соответствующие атомам углерода допанта (ФК). Для сравнения показан спектр чистой ФК в ДМСО-$д_6$ (рисунок 3, серая линия). Сигнал, находящийся на 174 м.д., соответствует карбоксильному углероду, а четвертичные атомы углерода появляются при 145 и 142 м.д.. Наиболее интенсивные сигналы находятся в диапазоне 130–140 м.д. и, вероятно, исходят от мета-расположенных ароматических атомов углерода двух колец ФК. Наблюдаемое уширение сигнала в композите объясняется тем, что молекулы ФК испытывают распределение водородных связей с гидроксильными группами целлюлозы, что приводит к небольшим изменениям химического сдвига.
Благодаря наличию трифторметильного фрагмента в структуре молекулы ФК, были зарегистрированы ^{19}F MAS ЯМР для композита НКЦ_ФК (рисунок 4).

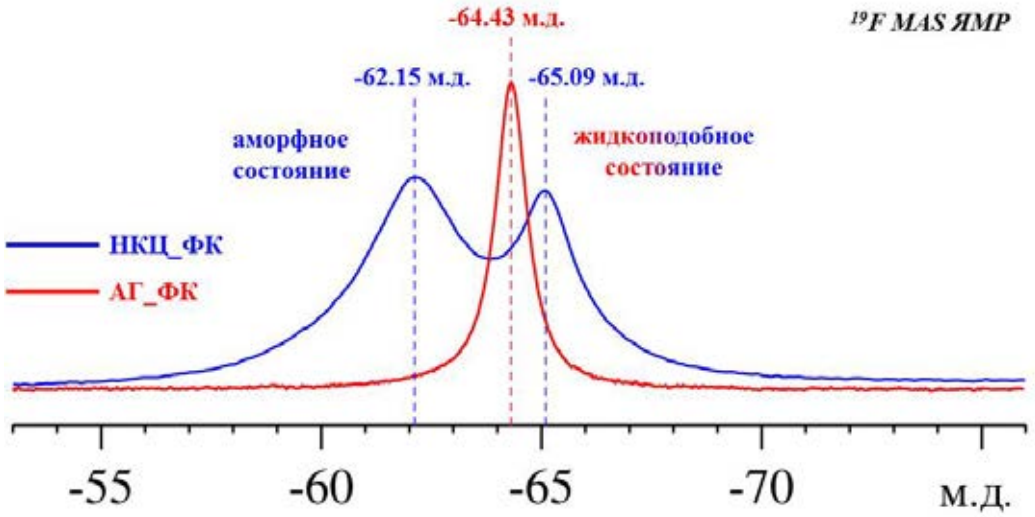


Рис. 4. ^{19}F MAS ЯМР спектры для композитных материалов на основе аэрогеля кремзема (АГ_ФК, красная линия) и нанокристаллической целлюлозы (НКЦ_ФК, синяя линия), допированных флуфенамовой кислотой

Было установлено, что спектр ^{19}F MAS ЯМР НКЦ_ФК демонстрирует сигналы при −62.15 м.д. и −65.09 м.д., соответствующие аморфному и жидкоподобному состояниям ФК в объеме и на поверхности пор, соответственно. Таким образом, полученные результаты, представленные впервые, носят инновационный характер, поскольку они не только раскрывают новый аспект физико-химии композитов, но и открывают путь к дизайну материалов для контролируемой доставки лекарств.
Комплексное применение методов ЯМР-спектроскопии высокого давления и MAS ЯМР позволило детально исследовать структурные и сорбционные характеристики композитных материалов на основе аэрогелей НКЦ. Кинетика сорбции АФИ в среде $скCO_2$ для матрицы НКЦ оказалась существенно иной, что указывает на уникальный механизм взаимодействия. Ключевым моментом стало прямое обнаружение с помощью ^{19}F MAS ЯМР двух различных стабильных фазовых состояний флуфенамовой кислоты в пористой структуре: аморфной фазы, локализованной в объеме пор (−62.15 м.д.), и жидкоподобной фазы на поверхности пор (−65.09 м.д.) в соотношении 2:1.

Выводы

Таким образом, результаты работы показывают, что целлюлозные аэрогели представляют собой перспективную платформу для контролируемой стабилизации аморфных фаз АФИ, открывая новые возможности для создания композитных

материалов с заданными функциональными свойствами в области направленной доставки лекарств.

Работа выполнена при помощи гранта РНФ № 22-13-00257-П.

Список литературы

1. Singh S., Kumar R., Setiabudi H.D., Nanda S., Vo D.V.N. Advanced Synthesis Strategies of Mesoporous SBA-15 Supported Catalysts for Catalytic Reforming Applications: A State-of-the-Art review. // Appl. Catal. A Gen. 2018. Vol. 559. P. 57-74.
2. Alhassawi H., Asuquo E., Zainal S., Zhang Y., Alhelali A., Qie Z., Parlett C.M.A., D'Agostino C., Fan X., Garforth A.A. Formulation of Zeolite-Mesoporous Silica Composite Catalysts for Light Olefin Production from Catalytic Cracking // Front. Chem. Sci. Eng. 2024. Vol. 18 (11). P. 1-12.
3. Okolie J.A., Nanda S., Dalai A.K., Kozinski J.A. Advances in455 the Industrial Applications of Supercritical Carbon Dioxide // Carbon 456 Dioxide Capture Convers. Adv. Mater. Process. 2022. P. 237-256.
4. Anduix-Canto C., Kim Y.Y., Wang Y.W., Kulak A., Meldrum F.C., Christenson H.K. Effect of Nanoscale Confinement on the Crystallization of Potassium Ferrocyanide // Cryst. Growth Des. 2016. Vol. 16 (9). P. 5403-5411.

Establishment of sorption and structural characteristics of composite materials based on NCC aerogel impregnated with fenamates, based on NMR spectroscopy data

Sobornova V.V.[1*], Belov K.V.[1], Dyshin A.A.[1], Tolstoy P.M.[2], Mulloyarova V.V.[2], Kiselev M.G.[1], Khodov I.A.[1]

**Graduate student*

[1]G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
[2]Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia
E-mail: vvs@isc-ras.ru

High-pressure NMR and MAS NMR were used to study the structural and sorption characteristics of composite materials based on nanocrystalline cellulose aerogels. ^{13}C NMR analysis allowed us to determine the kinetic parameters of sorption, while ^{19}F MAS NMR revealed for the first time two stable phase states of flufenamic acid in the porous structure. It was shown that the unique architecture of cellulose aerogels stabilizes the metastable amorphous phases of active pharmaceutical ingredients, which can be used for drug delivery.

Keywords: NMR spectroscopy, composite materials, supercritical fluid, spatial structure, sorption, conformation

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-353-355
УДК 54.057

Окисление гваякола пероксидом водорода в мягких условиях

Соколова А.В.,* Бородкина П.М., Акинчиц М.В., Маркова М.Е., Степачёва А.А.

**Аспирант*
Тверской государственный технический университет,
химико-технологический факультет, Тверь, Россия
E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Окисление гваякола представляет собой важный процесс, имеющий значительное значение в химической и биохимической промышленности. Существует несколько подходов к окислению гваякола, среди которых можно выделить каталитическое, микробиологическое и электрокаталитическое окисление.
Каталитическое окисление, использующее различные катализаторы, такие как металлы переходной группы или их оксиды, позволяет достигать высокой селективности и скорости реакции. Этот подход часто применяется в промышленности для получения ценных продуктов, таких как ванилин и другие ароматические соединения.
В данной работе изучалось окисление гваякола пероксидом водорода в хиноны в присутствии шунгитовой пыли в качестве катализатора. Процесс проводился в диапазоне температур 40-80 °С при атмосферном давлении.

Ключевые слова: гваякол, пероксид водорода, шунгит, окисление, хиноны

Лигнин – растительный биополимер, составляющей от 15 до 30 % растительной биомассы. Наряду с целлюлозой и гемицеллюлозой он формирует структурный каркас растительных клеток, обеспечивая механическую прочность и гидрофобность тканей. В мировой практике ежегодно в процессе переработки древесины и сельскохозяйственных отходов накапливаются десятки миллионов тонн лигнина, большая часть которого до сих пор утилизируется как низкосортное топливо или складируется, создавая экологические риски [1].
В то же время лигнин представляет собой уникальный источник ароматических соединений – структурных блоков, востребованных в химической промышленности для синтеза полимеров, фармацевтических субстанций, ароматизаторов и функциональных материалов. Сложная структура и высокая стабильность лигнина усложняют его валоризацию [2]. Как правило, для переработки лигнина используются такие методы, как щелочной гидролиз, газификация, быстрый пиролиз, гидрогенолиз. Эти методы дают довольно низкий выход целевых продуктов, которые требуют дальнейшей очистки или переработки [3].
С этой точки зрения каталитическое окисление лигнина является перспективным направлением. Процесс окисления позволяет селективно разрывать С-О и С-С связи в макромолекуле, минимизировать энергозатраты, а также получать ценные ароматические продукты (фенолы, хиноны, ароматические альдегиды и кислоты) [4].
Однако изучение методов деградации лигнина с точки зрения механизма и процессов превращения продуктов затрудняется в связи со сложной структурой самой макромолекулы. Поэтому целесообразным является исследование процессов превращения модельных соединений, к которым относится гваякол. Гваякол, как

производное лигнина, используется в различных научных исследованиях и промышленности для изучения свойств и реакций лигнина, а также его взаимодействия с другими компонентами растительных тканей.

Окисление гваякола, также как и окисление лигнина, проводится с помощью:

- окислителей – оксидов переходных металлов (CrO_3, Mn_2O_7 и т.д.);
- нитросоединений (например, нитробензолом);
- кислорода воздуха в присутствии катализаторов – комплексов Co, V, Ce, Cu;
- озона;
- пероксида водорода (в присутствии ферментов или катализаторов разложения перекиси);
- микроорганизмов;
- электрокаталитического окисления.

Целью данной работы является исследование окисления гваякола, как мономера лигнина, в мягких условиях.

Экспериментальная часть

Окисление гваякола проводили при атмосферном давлении. Схема используемой установки представлена на рис. 1. Установка состоит из трехгорлой колбы, термометра и обратного холодильника. В трехгорлую колбу на 150 мл помещают 20 мл гваякола и 0,5 г катализатора – шунгита. Смесь нагревают до 40-80 °С при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Далее в колбу добавляют 30 мл 30 %-ного H_2O_2 и выдерживают при постоянном перемешивании в течение 1-2 часов, отбирая пробы через каждые 30 минут. Анализ проб проводят методом газовой хроматомасс-спектрометрии.

Результаты и их обсуждение

Целью экспериментальных исследований является каталитическое окисление гваякола пероксидом водорода. Первичные эксперименты устанавливают возможность проведения процесса при мягких условиях с получением хинонов или полигидроксильных фенолов.

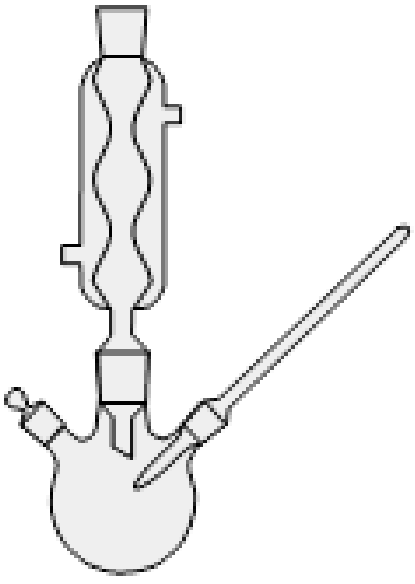


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

В качестве катализатора выбран шунгит. Шунгит является промежуточной формой между аморфным углеродом и кристаллом графита. Содержит фуллереновый углерод (30%), кремнезем (45%) и силикатную слюду (около 20%). Благодаря уникальной пористой структуре природный минерал шунгит является идеальным адсорбентом. Благодаря наличию оксидов металлов шунгит обладает каталитическим действием за счет большого числа кислородных вакансий в структурах оксидов титана и марганца. Содержащиеся в шунгите оксиды щелочных и щелочноземельных металлов способствуют увеличению каталитической активности в процессах окисления.

При окислении гваякола в реакционной массе были обнаружены следующие продукты: фенол, пирокатехин, 6-метокси-пирокатехин, п-хинон, 6-метокси-о-хинон. Целевыми продуктами были выбраны хиноны. Результаты исследований влияния температуры на конверсию гваякола и выход хинонов представлены в Таблице. Можно отметить, что с ростом температуры увеличивается конверсия гваякола, а также выход хинонов.

Таблица. Результаты исследования влияния температуры на окисление гваякола

Температура, ºС	Конверсия гваякола, %	Суммарный выход хинонов, %
40	8.4	4.6
50	15.7	8.2
60	32.2	12.1
70	48.4	16.4
80	60.8	22.3

Заключение

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что окисление гваякола пероксидом водорода возможно. Продуктами окисления являются в основном хиноны. Однако из-за низкого выхода целевых продуктов необходим подбор условий проведения процесса, а также поиск эффективных катализаторов. Поэтому дальнейшим направлением исследований будет:

- модификация шунгита для усиления каталитических свойств;
- подбор растворителя;
- варьирование условий проведения процесса и окислителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-79-10096-П).

Список литературы

1. Laurichesse S., Avérous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers // Progress in Polymer Science. 2014. V. 39. N.7. P. 1266-1290.
2. Chio C., Sain M., Qin W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019. V. 107. P. 232-249.
3. Ye K., Liu Y., Wu S., Zhuang J. A review for lignin valorization: Challenges and perspectives in catalytic hydrogenolysis // Industrial Crops and Products. 2021. V. 172. Art. 114008.
4. Liu C., Wu S., Zhang H., Xiao R. Catalytic oxidation of lignin to valuable biomass-based platform chemicals: A review // Fuel Processing Technology. 2019. V. 191. P. 181-201.

Guaiacol oxidation with hydrogen peroxide at mild conditions

Sokolova A.V.,* Borodkina P.M., Akinchits M.V., Markova M.E., Stepacheva A.A.

**Graduate student*

Tver State Technical University, Tver, Russia

E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

The oxidation of guaiacol is an important process in chemical and biochemical industries. There are several approaches to guaiacol oxidation, including catalytic, microbiological, and electrocatalytic oxidationCatalytic oxidation using various catalysts, such as transition metals or their oxides, allows achieving high selectivity and reaction rate. This approach is often used in industry to produce valuable products such as vanillin and other aromatic compounds.

In this work, the oxidation of guaiacol by hydrogen peroxide to quinones in the presence of shungite dust as a catalyst was studied. The process was carried out in the temperature range of 40-80 ° C at atmospheric pressure.

Keywords: guaiacol, hydrogen peroxide, shungite, oxidation, quinones

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-356-359
УДК 544.47

Влияние содержания оксидов меди(II) и церия(IV) на эффективность реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта на кремниевых носителях

Солнцева А.В.,[1*,2] Фёдорова А.А.,[1] Кнотько А.В.,[1] Сорокина Н.М.,[1] Шестеркина А.А.[1]

**Студент*
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: alinasolntceva@yandex.ru

Изучено влияние содержания оксидов меди(II) и церия(IV) в катализаторах на кремниевых носителях на эффективность гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт. Носители SiO_2 и CeO_2/SiO_2 синтезированы золь-гель методом с использованием β-циклодекстрина и его метилированного производного. Оксиды CeO_2, CuO нанесены на носители методом пропитки по влагоёмкости. Полученные катализаторы CuO/SiO_2 и $CuO/CeO_2/SiO_2$ охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2, рентгеноспектрального микроанализа и атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. Показано, что системы на смешанном носителе CeO_2/SiO_2 проявляют более высокую активность. Максимальную конверсию фурфурола при 150 °C показал образец $CuO/CeO_2/SiO_2$ с 5 масс.% CuO.

Ключевые слова: фурфурол, фурфуриловый спирт, гидрирование, медные катализаторы, церийсодержащие носители

Фурфуриловый спирт является важным химическим веществом, применяемым в производстве литейных смол с хорошими химическими и термическими свойствами, а также он используется в производстве пластиков и каучуковых смол, в качестве разбавителя для эпоксидных и фенолформальдегидных смол и плохо растворимых пигментов [1]. Фурфуриловый спирт преимущественно получают методом каталитического гидрирования фурфурола, однако применяемые в данном процессе катализаторы обладают существенными ограничениями. Каталитические системы на основе благородных металлов, таких как платина, палладий и рутений отличаются высокой стоимостью и малой доступностью. Промышленные катализаторы на основе хромитов меди и цинка требуют жёстких условий проведения реакций (температуры выше 300 °C, давление водорода 20–30 МПа), обладают повышенной токсичностью, а в свою очередь катализаторы Ренея (на основе кобальта, никеля и меди) обладают низкой селективностью и каталитической активностью [2].

Разработка и исследование более эффективных, экологически безопасных и дешёвых каталитических систем остаётся важной задачей современного катализа. В настоящее время наиболее перспективной альтернативой благородным металлам и хромитам меди являются медьсодержащие катализаторы на кремниевых носителях [3]. Основной задачей в применении таких каталитических систем является подбор носителя с большой удельной площадью поверхности и пористостью, поскольку это обеспечивает высокую

дисперсность наночастиц меди на поверхности катализатора, а также контроль соотношения элементов для достижения максимальной каталитической эффективности [4]. Например, использование восстанавливаемого носителя — диоксида церия предотвращает агрегацию и спекание частиц меди и повышает её каталитическую активность за счёт образования твёрдого раствора Cu^{2+} в решётке CeO_2. Кроме того, присутствие церия способствует формированию кислородных вакансий, что усиливает окислительно–восстановительные свойства катализатора [5, 6]. В данной работе рассматривается применение медьсодержащих катализаторов на кремниевых носителях с добавлением диоксида церия(IV) для гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт, а также изучается влияние содержания меди на эффективность процесса.

Экспериментальная часть

Золь-гель методом с использованием метилированного β-циклодекстрина в качестве темплата был синтезирован носитель SiO_2. Для получения смешанного CeO_2/SiO_2 носителя, содержащего диоксид церия в составе, использовали золь-гель метод с применением β-циклодекстрина и мочевины. Методом пропитки по влагоёмкости был синтезирован CeO_2/SiO_2 образец, используя в качестве прекурсора церия водный раствор $Ce(NO_3)_3 \cdot 5{,}58H_2O$ так, чтобы содержание CeO_2 по отношению к носителю составило 30 масс.%. На синтезированном носителе CeO_2/SiO_2 методом пропитки по влагоёмкости были получены катализаторы $CuO/CeO_2/SiO_2$ с применением $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ так, чтобы массовое содержание оксида меди в образцах составило 5, 10, 15 масс. %. Аналогичным образом синтезировали катализатор $15CuO/SiO_2$ с содержанием CuO 15 масс. %. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (ИСП–АЭС), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, а также исследована их каталитическая активность в реакции гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным РФА, все исследуемые катализаторы серии $CuO/CeO_2/SiO_2$ демонстрируют чёткие дифракционные максимумы, соответствующие кристаллической фазе диоксида церия. Рефлексы кристаллического оксида меди(II) отчётливо наблюдаются для всех образцов, за исключением катализатора с минимальным (5 масс.%) содержанием CuO, что, вероятно, вызвано чувствительностью метода. Для каждого образца на рентгенограмме зафиксировано характерное аморфное гало от кремниевого носителя.

Синтезированные образцы характеризуются сравнительно большими величинами удельных площадей поверхности (265-360 $м^2/г$). Было показано, что катализатор на основе чистого SiO_2 содержит как мезо-, так и микропоры. В то же время образцы, полученные на смешанном носителе CeO_2/SiO_2, являются исключительно мезопористыми.

По результатам РСМА установлено, что распределение меди и церия на поверхности большинства каталитических образцов является однородным и отличается узким доверительным интервалом. Однако оно отличается от теоретически рассчитанных значений. Наибольшая погрешность в атомном соотношении меди к кремнию наблюдается в образце, не содержащем диоксид церия. Данное расхождение может быть объяснено наличием микропор в данном образце, а также возможным влиянием диоксида церия на равномерность распределения меди по поверхности носителя.

По результатам ИСП–АЭС наблюдалось небольшое расхождение экспериментальных и теоретических значений атомного отношения элементов. Вместе с тем атомные соотношения церий/кремний идентичны для всех изученных образцов в рамках

допустимых статистических отклонений, что позволяет сопоставлять активности каталитических материалов исходя из содержания меди.

Анализ каталитической активности в реакции гидрирования фурфурола при температуре 150 °C и давлении водорода 2 МПа показал обратную зависимость между содержанием меди в образцах $CuO/CeO_2/SiO_2$ и достигнутой конверсией исходного вещества. Наибольшее значение конверсии (56 %) было достигнуто на образце с минимальным содержанием CuO — $5CuO/CeO_2/SiO_2$, селективность образования фурфурилового спирта на котором составила 72 %. При этом максимальная селективность образования целевого фурфурилового спирта (89 %) наблюдалась для образца с наибольшим содержанием меди ($15CuO/CeO_2/SiO_2$), конверсия для которого составила 29 %. Для остальных катализаторов селективность реакции находилась на уровне около 70 %. Конверсия у образца, не содержащего диоксид церия, составила 50 %, селективность — 73 %.

Выводы

1. Во всех катализаторах серии $CuO/CeO_2/SiO_2$ идентифицирована кристаллическая фаза CeO_2. Кристаллические рефлексы CuO наблюдаются во всех образцах, кроме $5CuO/CeO_2/SiO_2$, что связано с пределом обнаружения метода РФА.
2. Все синтезированные катализаторы обладают высокой удельной площадью поверхности (265–360 м²/г). Введение CeO_2 в состав носителя приводит к изменению пористой структуры: катализатор на SiO_2 содержит как мезо-, так и микропоры, а смешанный носитель (CeO_2/SiO_2) — только мезопоры.
3. РСМА показал однородное распределение Cu и Ce по поверхности. Наибольшее отклонение экспериментального состава от теоретического наблюдается для образца без CeO_2, что может быть связано с его микропористой структурой и влиянием церия на дисперсность наночастиц меди.
4. Активность катализаторов в реакции гидрирования фурфурола возрастает с уменьшением содержания меди. Наибольшую конверсию показал образец с минимальным содержанием CuO на церийсодержащем носителе — $5CuO/CeO_2/SiO_2$. Селективность процесса, напротив, растёт с увеличением содержания меди, достигая максимума (89 %) для образца $15CuO/CeO_2/SiO_2$. Таким образом, состав катализатора оказывает противоположное влияние на конверсию и селективность.

Список литературы

1.Langer H. J., Dunnavant W. R. Foundry resins // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Ed.: Wiley. 2002. V. 7. P. 138–290.

2.Huang Z., Qiu L. Development of a non–toxic catalyst for hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // Pet. Technol. 1992. Vol. 21. P. 35–42.

3.Du H., Ma X., Yan P., Jiang M., Zhao Z., Zhang Z.C. Catalytic furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over Cu/SiO_2 catalysts: a comparative study of the preparation methods // Fuel Process. Technol. 2019. Vol. 193. P. 221–231.

4.Jiménez-Gómez C.P., Cecilia J.A., Durán-Martín D., Moreno-Tost R., Santamaría-González J., Mérida-Robles J., Mariscal R., Maireles-Torres P. Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts // J. Catal. 2016. Vol. 336. P. 107-115.

5.Dong F., Meng Y., Han W., Zhao H., Tang Z. Morphology effects on surface chemical properties and lattice defects of Cu/CeO_2 catalysts applied for low-temperature CO oxidation // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. Art. № 12056.

6.Zhou X., Shan J., Chen L., Xia B.Y., Ling T., Duan J., Jiao Y., Zheng Y., Qiao S. Stabilizing Cu^{2+} ions by solid solutions to promote CO_2 electroreduction to methane // J. Am. Chem. Soc. 2022. Vol. 144, № 5. P. 2079-2084.

The effect of copper(II) and cerium(IV) oxide content on the efficiency of furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over silica-based supports

Solntseva A.V.[1*,2], Fedorova A.A.[1], Knotko A.V.[1], Sorokina N.M.[1], Shesterkina A.A.[1]

**Student*

[1]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

[2]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

E-mail: alinasolntceva@yandex.ru

The effect of copper(II) and cerium(IV) oxides in silica-based catalysts on the efficiency of furfural hydrogenation into furfuryl alcohol has been studied. The SiO_2 and CeO_2/SiO_2 suppots were synthesized by the sol-gel method using β-cyclodextrin and its methylated derivative. The oxides CeO_2 and CuO are deposited by the moisture capacity impregnation method. Catalysts CuO/SiO_2 and $CuO/CeO_2/SiO_2$ are characterized by methods of X-ray phase analysis, low-temperature adsorption-desorption of N_2, X-ray diffraction microanalysis and atomic emission analysis with inductively coupled plasma. Systems based on a CeO_2/SiO_2 mixed support exhibit higher activity. The maximum conversion of furfural at 150 °C was shown by the sample — $CuO/CeO_2/SiO_2$ with 5 mass.% CuO.

Keywords: furfural, furfuryl alcohol, hydrogenation, copper catalysts, cerium-containing carriers

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-360-361
УДК 544.47

Исследование влияния эфиров жирных кислот на физико-химические характеристики дизельного топлива

Степанов Е.Д.,* Буров Е.А.

**Студент*
Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: stepanov.elisey.dm@yandex.ru

Проведена оценка влияния добавок эфиров жирных кислот талловых масел на физико-химические свойства дизельного топлива. Синтез эфиров выполняли путем каталитической этерификации жирных кислот в присутствии гетерогенного кислотного катализатора на основе ионообменной смолы (H^+-форма). Качество полученного биодизельного топлива оценивали по ключевым показателям согласно действующим стандартам.

Ключевые слова: утилизация отходов, биодизель, биотопливо, сложные эфиры жирных кислот; вторичное сырье

Ужесточение экологических требований к моторным топливам, а также постепенное истощение традиционных сырьевых ресурсов, начиная с конца XX века, обусловили необходимость поиска альтернативных видов топлива. За последние десятилетия в мировой практике накоплен значительный опыт производства и применения биотоплива. В настоящее время объем выпуска биодизельного топлива в странах Европейского союза превышает 13 млн тонн в год [1]. Во всем мире активно проводятся исследования, направленные на разработку биодизельных компонентов на основе отходов растительного происхождения. При этом введение биодизельных добавок в состав нефтяных дизельных топлив позволяет улучшать отдельные эксплуатационные характеристики, в том числе смазывающую способность и цетановое число [2].

Целью настоящей работы являлась оценка влияния продуктов этерификации жирных кислот таллового масла, на свойства гидроочищенного дизельного топлива (ГО ДТ), а также анализ перспектив использования указанных продуктов в качестве компонентов топлива при концентрациях 6 и 20 % в соответствии с требованиями ГОСТ 33131–2014.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовались отходы деревообрабатывающей промышленности, суммарный объем которых превышает 2 млн тонн в год. Сложные эфиры получали путем взаимодействия жирных кислот таллового масла с *н*-бутанолом и *изо*-бутанолом. Синтез проводили при мольном соотношении талловое масло : спирт = 3:1, при температуре 115–120 °С и постоянном перемешивании в присутствии гетерогенного кислотного катализатора — ионообменной смолы в H^+-форме.

Для оценки возможности применения продуктов этерификации в качестве компонентов топлива были приготовлены композиции ГО ДТ со сложными эфирами при содержании последних 6 и 20 %.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов приведены в таблице. Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что эфиры на основе н-бутилового и изо-бутилового спирта с коэффициентом смешения до 6 % удовлетворяют требованиям ГОСТ 33131-2014 «Смеси биодизельного топлива (B6-B20)».

Таблица. Физико-химические характеристики образцов дизельного топлива, содержащих разные концентрации разных ПЭ

Показатель	Содержание эфира, %	Кинематическая вязкость при 40°С, мм²/с	Температура застывания, °С	Температура помутнения, °С	Температура вспышки в закрытом тигле, не менее	Плотность при 20°С , кг/м³	Кислотное число, мг КОН/г, не	Содержание серы, мг/кг
ГО ДТ	-	3.8	-5	-2	70.5	832	-	менее 10
Эфир ЖКТМ *н*-бутиловый	6	3.8	-8	-1	70.1	834	0.05	1
	20	4.1	-8	-2	71.0	843	0.05	35
Эир ЖКТМ *изо*-бутиловый	6	3.9	-8	-1	70.6	832	0.02	1
	20	4.1	-8	-2	72.9	842	0.04	34
ГОСТ 33131-2014		1.9-4.1	-	-	52.0	-	0.30	не более 15

Выводы

Полученные эфиры ЖКТМ на основе н-бутилового и изо-бутилового спирта могут быть использованы в качестве добавок для биодизельного топлива.

Список литературы

1. Biodiesel & Co 2023/2024 Report, UFOP

2. Говорин А. С., Коновалов Н. П., Губанов Н. Д., Рыбарчук О. В., Ищук Н. А. Оценка влияния продукта этерификации жирных кислот талловых масел на свойства дизельного топлива // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. N 2. С. 330-338.

Studies of the effect of fatty acid esters on physicochemical characteristics of diesel fuel

Stepanov E.D.,* Burov E.A.

**Student*

I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia

E-mail: stepanov.elisey.dm@yandex.ru

The effect of additives of fatty acid esters of tall oil (FAE) on physicochemical properties of diesel fuel was investigated. Synthesis of target esters was carried out by the method of catalytic esterification of fatty acids in the presence of heterogeneous acid catalyst, as which ion exchange resin (H+ form) was used. The key parameters for biodiesel (BDT) were determined in accordance with the current standard.

Keywords: waste utilisation, biodiesel, biofuel, fatty acid esters, secondary raw materials

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-362-365
УДК 662.7

Получение компонентов экологически чистых топлив прямым и двухстадийным ожижением биоуглей

Сулейманов Х.А.,* Куликова М.В.

**Младший научный сотрудник, аспирант 1 г/о*
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: suleimanov@ips.ac.ru

В работе представлены результаты комплексного исследования процессов получения компонентов экологически чистых топлив из биоуглей, полученных низкотемпературной обработкой биомассы при 250 °С. Проведено сравнение использования прямого термического растворения биоуглей в тетралине при 400 °С и двухстадийного процесса, включающего паровую газификацию с последующим синтезом Фишера-Тропша. Установлено, что природа исходной биомассы и метод низкотемпературной обработки оказывают существенное влияние на реакционную способность биоуглей. Результаты демонстрируют перспективность комплексного подхода к использованию различных типов биоуглей: торрефиката для получения жидких топлив прямым ожижением и карбонизата для производства синтез-газа, «зеленого» водорода и компонентов экологически чистых топлив.

Ключевые слова: биоуголь, газификация, ожижение (термическое растворение), гидротермальная карбонизация, торрефакция, биомасса, гидроталькит, SAF, зеленый водород

В условиях затрудненности перехода на электрические или водородные самолеты, ключевым путем снижения углеродного следа становится переход на экологичное авиационное топливо (*Sustainable Aviation Fuel, SAF*). SAF представляет собой экологически чистое топливо, производимое из возобновляемого сырья (а не из ископаемой нефти), химически идентичное традиционному авиакеросину и полностью совместимое с существующей инфраструктурой и двигателями [1]. Международный стандарт *ASTM D7566* определяет несколько утвержденных технологических путей производства SAF, включая гидропереработку эфиров и жирных кислот (*HEFA*), синтез Фишера-Тропша (*FT*), превращение спиртов в реактивное топливо (*ATJ*) и другие [1]. Особый интерес представляет синтетический парафиновый керосин (*FT-SPK*), получаемый посредством каталитического синтеза Фишера-Тропша из синтез-газа. Однако в данном случае также требуется смешение 1:1 с нефтяным авиакеросином (*JET A/A-1*), что является стандартной практикой для снижения выбросов CO_2 без необходимости полной замены существующего топлива. В России, несмотря на богатый опыт газо- и углехимии, собственные технологии производства синтетического SAF находятся в стадии разработки. Перспективным возобновляемым сырьем для производства SAF выступает биоуголь, получаемый из вторичной биомассы методами термической обработки, такими как торрефикация и гидротермальная карбонизация (ГТК). Получаемые торрефикат и карбонизат по своим теплотехническим характеристикам (фиксированный углерод, летучесть, калорийность) приближаются к

низкокалорийным природным углям (бурым) [3]. Это открывает возможность применения для них существующих технологий переработки твердого топлива, но в рамках «зеленого», CO_2-нейтрального пути.

Научная новизна настоящей работы заключается в разработке комплексного подхода в получении полностью возобновляемых компонентов SAF из биоуглей. В отличие от исследований, фокусирующихся на одном пути сырья в SAF с дальнейшим смешением с традиционным авиакеросином, данный подход рассматривает и сравнивает два принципиально различных маршрута для биоуглей: прямое ожижение (термическое растворение) и двухстадийный процесс (паровая газификация с последующим синтезом Фишера-Тропша), в обоих случаях получаются углеводороды разного состава, при смешении которых можно получить устойчивый авиакеросин.

Целью работы является сравнительное изучение эффективности прямого и двухстадийного ожижения биоуглей (торрефиката и карбонизата) для получения жидких углеводородных компонентов топлив и синтез-газа, пригодных для последующего синтеза экологически чистых топлив, включая SAF. Особое внимание уделяется управлению составом продукта, в частности, регулированию соотношения H_2/CO в синтез-газе с использованием катализатора на основе слоистого двойного гидроксида (Ni-EDTA-LDH).

Экспериментальная часть

Получение биоуглей осуществляли низкотемпературной обработкой биомассы (опил хвойных деревьев) при температуре 250 °C. Торрефакцию проводили в поточном реакторе, гидротермальную карбонизацию в реакторе автоклавного типа.

Физико-химические исследования. Полученные биоугли были изучены при помощи термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК- и КР-спектроскопии. Элементный состав определяли с помощью элементного анализатора Thermo Flash 2000. Удельную поверхность рассчитывали по методу Брунауэра-Эммета-Теллера.

*Синтез катализатора.*Получение образца Ni-EDTA-LDH на основе слоистого двойного гидроксида ($Mg_{0.78}Al_{0.22}(OH)_2(NiEDTA)_{0.11}\cdot nH_2O$ (Ni, 5 масс.%)) проводили в две стадии с использованием метода pH-контролируемого соосаждения из растворов нитратов металлов Mg и Al с осадителями в качестве NaOH и Na_2CO_3 с дальнейшим термолизом при 500 °C. На второй стадии в раствор Na_2[Ni-EDTA] помещали продукты термолиза и выдерживали в течение 10 ч. Полученный синий осадок промывали, фильтровали под вакуумом до обесцвечивания промывных вод и высушивали до постоянной массы. Катализатор анализировали при помощи ТГА и РФА.

*Термическое растворение биоуглей.*Термическое растворение биоуглей проводили в стальном термостатируемом автоклаве с тефлоновым якорем магнитной мешалки, загружая в него смесь биоугля и тетралина в массовом соотношении 1:4. В реактор подавали водород (3-5 МПа) и нагревали до 400 °C, выдерживали в изотермическом режиме 1−2 ч и охлаждали. Полученную густую суспензию разделяли на фильтре на твердый остаток и жидкие продукты. Из твердого остатка посредством экстракции выделяли асфальтены (растворимые в толуоле), преасфальтены (растворимые в тетрагидрофуране).

*Газификация биоуглей.*Образцы биоуглей исследованы в процессе газификации водяным паром в бескислородной среде с инертным газ-носителем в виде азота. Газификация проводилась в токе N_2 со скоростью подачи газа ~0.35 л/ч в проточном кварцевом реакторе с неподвижным слоем, нагреваемым трубчатой печью, при температурном диапазоне от 600 до 800 °C с интервалом 100 °C с одномоментной подачей сырья и добавлением воды в качестве газифицирующего агента со скоростью ~10 мл/ч. Среднее оптимальное время проведения экспериментов составляло ~1 ч, за меньшее время

газификация не успевает протекать в полном объеме на основании расчетов математического баланса по углероду.

Состав газообразных продуктов определяли на хроматографе Кристаллюкс-4000 М с двумя колонками. Газ-носители – гелий и аргон, детекторы – катарометр и ПИД.

Результаты и их обсуждение

Биоугли, полученные торрефакцией и гидротермальной карбонизацией при одинаковых условиях (250 °C, 2 ч), существенно различаются по реакционной природе и последующему поведению в процессах ожижения. Выход торрефиката составил 79 %, тогда как выход карбонизата – 47 %, что связано с избыточной жёсткостью выбранных условий для ГТК в водной среде. При термическом растворении биоуглей из твёрдого остатка экстракцией выделялись асфальтены (растворимые в толуоле) и преасфальтены (растворимые в ТГФ). Наличие этих высокомолекулярных компонентов нефти подтверждает, что биоуголь представляет собой не инертный углерод, а сложную систему поликонденсированных ароматических структур, способных к дальнейшему превращению в жидкие продукты (например, жидкие алканы и моноароматические соединения). Термическое растворение в тетралине (донор H_2 *in situ* в реакции) при 400 °C и 3-5 МПа H_2 показало высокую конверсию обоих биоуглей: 97 % для торрефиката и 95 % для карбонизата. Однако селективность существенно различалась. Для торрефиката массовая доля жидких продуктов достигала 74 %, тогда как для карбонизата – 54 %. Общее количество тяжелых продуктов, включая асфальтены, преасфальтены и твердый остаток, составляло 16 и 37 % соответственно, то есть при одинаковых условиях (1 ч, 400 °C) торрефикат превращался более эффективно, чем карбонизат, несмотря на его большую плотность и более крупные частицы. В отличие от ожижения нативной биомассы, в продуктах практически не фиксировались гваяколы и фенолы, типичные для деструкции лигнина, что указывает на принципиальное изменение химической природы сырья после термической обработки. Основную массу жидких продуктов представляют парафины и моноциклические арены (более 50 масс.%), пригодные для дальнейшего превращения в нафтеновые углеводороды, из которых можно получать компоненты SAF.

В процессе паровой газификации поведение торрефиката и карбонизата принципиально различалось. Для карбонизата в некаталитическом режиме при 800°C выход водорода в смеси газов достигал 72 % (что в дальнейшем может использоваться при получении «зеленого» водорода), тогда как для торрефиката – около 40 %. Рост температуры сопровождался снижением содержания метана и углеводородов C_2-C_4 вплоть до их полного исчезновения при 800 °C, что связано с глубоким паровым риформингом. Ключевым параметром для последующего ФТ-синтеза является отношение H_2/CO. Для карбонизата в каталитической газификации при 700−800 °C получены значения ~1.6, а в некаталитической при 700 °C – ~1.9, что соответствует требованиям как железных, так и кобальтовых катализаторов ФТ. Для торрефиката отношение не превышало 1.1-1.2, что делает его менее предпочтительным сырьём для синтеза Фишера-Тропша.

Применение катализатора Ni-EDTA-LDH существенно влияло на состав газа: при 700 °C для торрефиката доля H_2 возрастала ~ с 30 до 33 %, а для карбонизата при 600 °C содержание CH_4 снижалось ~ с 38 до 19 %. Одновременно наблюдалось перераспределение между CO и CO_2 вследствие реакции конверсии водяного газа. Таким образом, катализатор позволяет целенаправленно регулировать состав синтез-газа для дальнейшей стадии Фишера-Тропша.

Таким образом, сравнение двух подходов показывает, что прямая схема с термическим растворением биоугля наиболее эффективна для торрефиката, тогда как карбонизат проявляет максимальный потенциал именно в паровой газификации с последующим ФТ-

синтезом, обеспечивая высокие выходы водорода и требуемое мольное соотношение H_2/CO.

Выводы

Биоугли содержат реакционноспособные фракции асфальтенов и преасфальтенов, что обеспечивает их пригодность для прямого ожижения и отличает от исходной биомассы. В продуктах прямого ожижения практически отсутствуют гваяколы и фенолы, типичные для переработки нативной биомассы, что подтверждает эффективность предварительной термообработки. В двухстадийной схеме получения экологически чистых компонентов топлив карбонизат обеспечивает выход водорода до 72 % и формирование синтез-газа с отношением H_2/CO = 1.6-1.9, оптимальным для дальнейшего синтеза Фишера-Тропша, тогда как торрефикат менее пригоден для этой цели. Катализатор Ni-EDTA-LDH позволяет регулировать состав газа газификации, снижая содержание метана и смещая равновесие в сторону образования H_2 и CO_2. Показано, что оптимальная стратегия использования биоуглей должна быть дифференцированной: торрефикат целесообразно направлять на прямое ожижение с получением жидких компонентов топлив, а карбонизат – на газификацию и последующий ФТ-синтез (основными продуктами которого являются жидкие парафины). Полученные результаты подтверждают возможность комплексного получения компонентов экологически чистых топлив из биоуглей за счёт сочетания прямого и двухстадийного ожижения.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Список литературы

1.Shahriar M. F., Khanal A. The current techno-economic, environmental, policy status and perspectives of sustainable aviation fuel (SAF) // Fuel. 2022. Т. 325. С. 124905.
2.Braganti P. R., Donaire S. R., Calavia S. V. Sustainable Aviation Fuels: Its Role in the Decarbonisation of European Air Transport: дис. Universitat Politècnica de Catalunya. 2025.
3.Funke A., Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering // Biofuels, Bioprod. Biorefin. 2010. Т. 4. №. 2. С. 160-177.

Production of Sustainable Fuel Components via Direct and Two-Stage Liquefaction of Biochars

Suleimanov Kh.A.,* Kulikova M.V.

**Junior Research Assistant, Graduate student*

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

E-mail: suleimanov@ips.ac.ru

This paper presents the results of a comprehensive study on the production of Sustainable Fuel Components from Biochars obtained via Low-Temperature Biomass Processing at 250 °C. A comparison is made between the Direct Thermal Dissolution of biochars in tetralin at 400 °C and a two-stage process involving Steam Gasification followed by Fischer-Tropsch synthesis. It has been established that the nature of the initial biomass and the method of low-temperature treatment significantly influence the reactivity of the biochars. The results demonstrate the promise of an integrated approach for utilizing different types of biochars: torreficate for liquid fuel production via direct liquefaction and carbonizate for the production of syngas, "green" hydrogen and sustainable fuel components.

Keywords: biochar, gasification, liquefaction (thermal dissolution), hydrothermal carbonization, torrefaction, biomass, hydrotalcite, SAF, green hydrogen

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-366-369
УДК 536.46 544.478.1544.478-03544.478.01544.478.02

Порошкообразные MeAl сплавы как прекурсоры керамометаллических катализаторов и носителей

Тихов С.Ф.

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО Российской академии наук, Новосибирск, Россия
E-mail: tikhov@catalysis.ru

Исследована механохимическая обработка порошков Fe-Al, Cu-Al. Выявлена эволюция микроструктуры частиц от слоистой к гомогенной, а также изменения фазового состава получаемых нанокомпозитов. Пористые керамометаллы CuAlO/CuAl и CuO/Al_2O_3/FeAlO/FeAl были синтезированы путем гидротермальной обработки порошков с последующей термообработкой на воздухе. Керамометаллы, полученные из нанокомпозитных продуктов МА, были исследованы в качестве катализаторов для сжигания топлива и паровой конверсии CO с использованием методов рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, масс-спектрометрии, ТГ, РФЭС, ЭДА и адсорбции. Показано, что преимущества кераметаллических катализаторов обусловлены их высокой прочностью, развитой макропористой структурой и теплопроводностью.

Ключевые слова: мехактивация MeAl порошков, нанокомпозиты, керамометаллические катализаторы сжигания топлив и конверсии CO

Катализаторы Ренеевского типа на основе Me-Al сплавов используют для экзотермических процессов полного окисления и синтеза Фишера-Тропша. Их отличает высокая пористость, активность и теплопроводность [1]. Синтез таких катализаторов включает высокотемпературное сплавление металлов с алюминием и выщелачивание. Нами разработан другой подход для синтеза пористых металл-оксидных систем, основанный на гидротермальном цементировании порошкообразных MeAl продуктов механохимической обработки (МА). В данной работе представлены результаты синтеза нанокомпозитных металлических порошков и пористых керамометаллов использованных как катализаторов сжигания топлив и паровой конверсии CO [2,3].

Экспериментальная часть

Механохимическую обработку Fe+Al и Cu+Al порошков проводили в высоконергетических планетарных мельницах при варьировании времени МА. Синтез керамометаллов включал загрузку продуктов МА в специальные пресс-формы, обеспечивающие доступ воды внутрь и вход газообразного водорода наружу; гидротермальную обработку, которая приводили к частичному окислению; гидратации алюминия и цементированию порошков в прочный монолит. Катализатор сжигания топлив синтезировали смешением оксида алюминия с продуктом МА FeAl порошка. Затем монолиты извлекали и подвергали термообработке. В керамометалл Al_2O_3/FeAlO/FeAl дополнительно вводили оксид меди методом пропитки. Керамометаллы исследовали методами РСА, ЭМ, энергодисперсионной спектроскопии (ЭДА), мессбауэровской спектроскопии, дифференцирующего растворения (ДД), термического анализа, адсорбционными методами. Исследование активности в

сжигании бурого угля проводили в псевдоожиженном режиме. Активность в паровой конверсии CO проводили в проточном реакторе для смеси CO: H_2O:H_2 = 8:42:50.

Результаты и их обсуждение

Синтез продуктов МА. С увеличением времени МА микроструктура частиц продуктов изменяется от слоистой к более однородной (рис.1). Размер частиц обычно уменьшается, однако в ряде случаев частицы снова укрупняются вследствие наклепа (рис.2). Фазовый состав меняется от твердых растворов до интерметаллидов, например:

$Cu+Al \rightarrow CuAl_2 + (Cu) \rightarrow Cu_9Al_4+(Cu) \rightarrow Cu(Al)$.

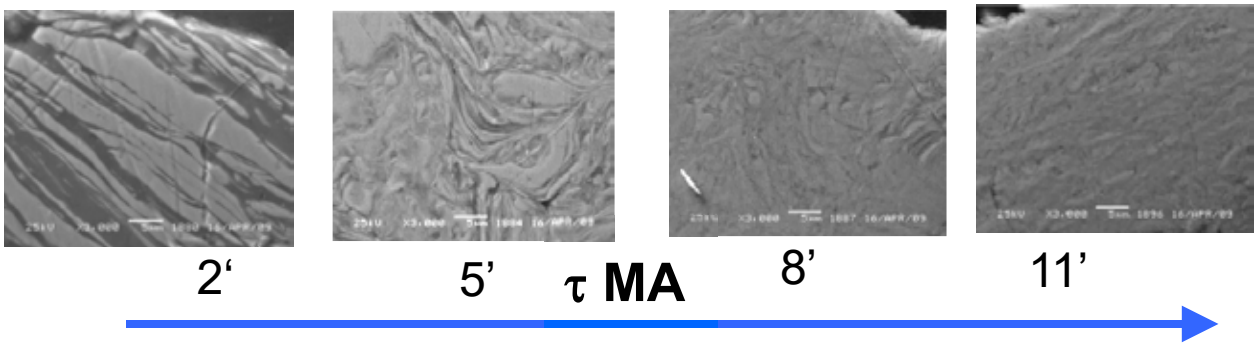


Рис.1. Изменение микроструктуры частиц FeAl с увеличением времени МА [4]

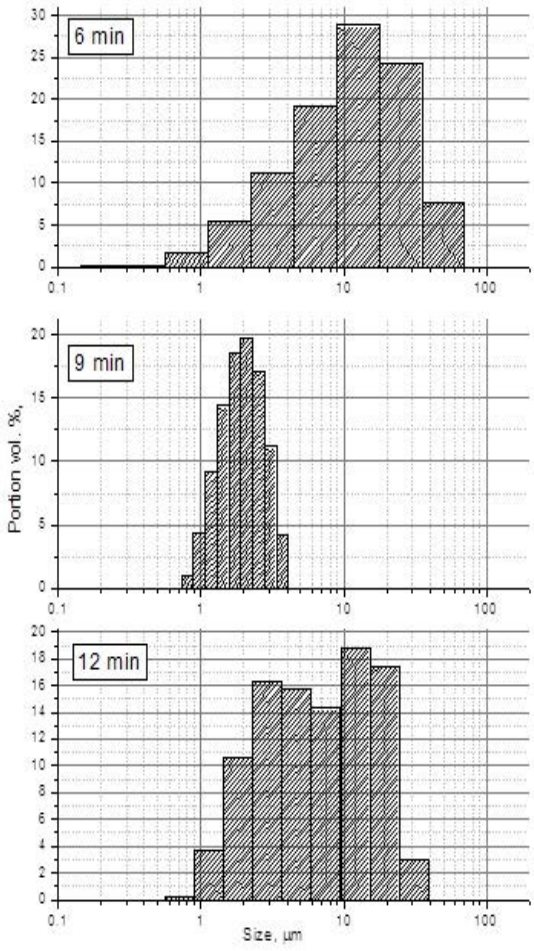


Рис.2. Изменение распределения частиц FeCuAl по размерам с увеличением времени МА [6]

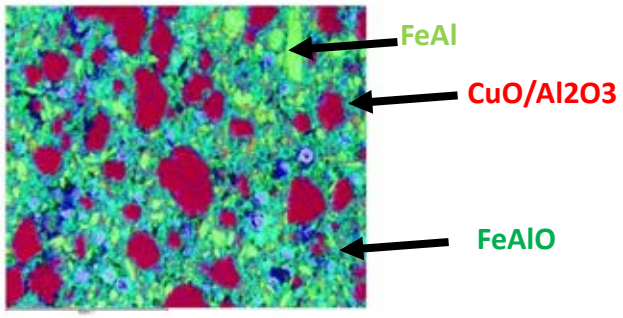


Рис.3. Микроструктура керамометаллического катализатора CuO/Al2O3/FeAlO/FeAl

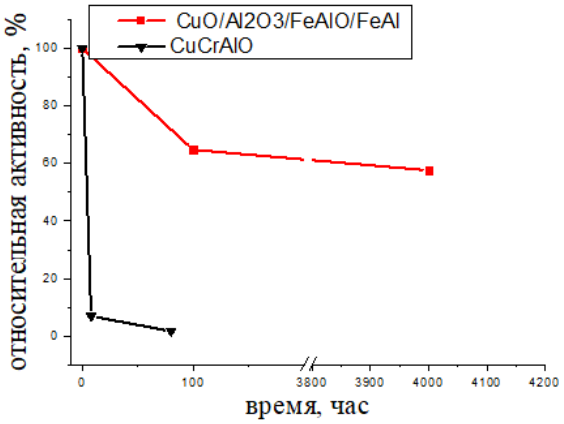


Рис.4. Относительное измененение активности керамометаллического катализатора по сравнению с оксидным в реакции полного окисления [3]

Это способствует увеличению устойчивости к объемному окислению. Однако продукты МА остаются высокодефектными метастабильными нанокомпозитами, что обеспечивает их высокую активность при окислении водой [2,3]. Так, для CuAl продукта МА сопоставление данных РСА, ДД, ЭДА позволило сделать вывод, что в агломератах частиц первичные кристаллиты интерметаллида окружены слоем рентгеноаморфного соединения с избытком алюминия [5].

Керамометаллы MeAlO/MeAl Исследование керамометаллов FeAlO/FeAl выявило их высокую прочность [4]. Поэтому данные системы использовали для синтеза керамометаллических катализаторов CuO/Al_2O_3/FeAlO/FeAl, которые представляют собой крупные частицы CuO/Al_2O_3 инкорпорированные в прочную матрицу FeAlO/FeAl (Рис.3). При сжигании топлив в псевдоожиженном слое традиционные катализаторы на основе оксидов дезактивируются за счет осаждения соединений серы и щелочных металлов на поверхности. Для данного процесса были разработаны сотовые катализаторы с большим свободным сечением, которые отличались существенно большей устойчивостью к каталитическим ядам по сравнению с меднохромовым катализатором (рис.4).

Для процесса сжигания в псевдоожиженном слое принципиально важны механические свойства катализаторов. Скорость падения прочности у керамометаллического катализатора (~0.002 МПа/час) оказалась существенно ниже, чем у оксидного катализатора (~0.027 МПа/час) [7]. Данные катализаторы могут быть использованы для сжигания любых сыпучих и горючих отходов, включая рисовую шелуху.

Для реакции назкотемпературной паровой конверсии СО был снитезирован керамометаллический катализатор CuAlO/CuAl. Результаты было сопоставлены с традиционным CuZnAlO катализатором. Как видно из таблицы 1, керамометаллический катализатор отличается от традиционного оксидного, полученного соосаждением, меньшей удельной поверхностью, но существенно большей плотностью, объемом транспортных макропор размером более 1 мкм и удельной активностью поверхности меди. Это способствует существенно большей активности единицы объема гранул катализатора. Кермет также отличает большая теплопроводность, что важно для экзотермической реакции паровой конверсии СО.

Таблица 1. Характеристики оксидного и керамометаллического катализаторов паровой конверсии СО.

Образец	Уд.пов-ть, $м^2/г$	$V_{макро}$, мл/г	теплопров., Вт/м ·К	Плотность, г/мл	Активность меди, $сек^{-1}\cdot м^{-2}{}_{Cu}$	Активность гранул, $сек^{-1}\cdot мл^{-1}$
CuZnAlO	122	0.001	~0.3	2.0	0.01	2.3
CuAlO/CuAl	15.7	0.04	3.6	3.9	0.04	6.2

Выводы

Исследованы закономерности механохимической обработки Fe,Cu-Al порошков. Выявлена эволюция микроструктуры частиц от слоистой к однородной, также изменение фазового состава полученных нанокомпозитов. Синтезированы пористые керамометаллы CuAlO/CuAl и CuO/Al_2O_3/FeAlO/FeAl при гидротермальной обработке порошков с последующей термообработкой на воздухе. Методами РСА, ЭМ, МС, ТА,

РФЭС, ЭДА и адсорбционными методами исследованы полученные из нанокомпозитных продуктов МА керамометаллы как катализаторы сжигания топлив и паровой конверсии CO. Показано, что преимущества керамометаллических катализаторов обусловлены их высокой прочностью, развитой макропористой структурой и теплопроводностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

Список литературы

1. Борщ В.Н., Санин В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Юхвал В.И. СВС сложных интерметаллидов и их применение для производства многофункциональных полиметаллических катализаторов, В кн.: Технологическое горение, М.: Российская академия наук, 2018, с. 305-452.
2. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Salanov A.N., Bakina O.V., Pervikov A., Yakovlev I.V., Lapina O.B., Sadykov V.A. Impact of incorporation of active nanoporous components in a CuAlO/CuAl ceramometal skeleton on the properties in the low-temperature water-gas shift reaction // ACS Omega. 2020. V. 5. Art. 19928.
3. Tikhov S.F., Simonov A.D., Yazykov N.A., Dubinin Yu.V., Usoltsev V.V., Yakovlev V.A., Sadykov V.A., Salanov A.N., Suprun E.A., Parmon V.N. Catalytic combustion of brown coal particulates over ceramometal honeycomb catalyst // Catal. Sustain. Energy 2012. 1. P. 82–89.
4. Usoltsev V., Tikhov S., Salanov A., Sadykov V., Golubkova G., Lomovskii O. Properties of porous FeAlO/FeAl ceramic matrix composite influenced by mechanical activation of FeAl powder // Bull. Mater. Sci. 2013. Vol. 36(7). P. 1195-1200.
5. Dudina D.V., Lomovsky O.I., Valeev K.R., Tikhov S.F., Boldyreva N.N., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Zaikovskii V.I., Andreev A.S., Lapina O.B., Sadykov V.A. Phase evolution during early stages of mechanical alloying of Cu-13wt.%Al powder mixtures in a high-energy ball mill // J. Alloys Comp. 2025. Vol. 629. P.343–350.
6. Tikhov S.F., Valeev K.R., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Boldyreva N.N., Zaikovskii V.I., Sadykov V.A., Dudina D.V., Lomovsky O.I., Romanenkov V.E., Pyatsyushik E.E. Phase formation during high-energy ball milling of the 33Al-45Cu-22Fe (at.%) powder mixture // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 736. P. 289-296.
7. Тихов С.Ф., Валеев К.Р., Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Черепанова С.В., Саланов А.Н., Яковлев В.А., Садыков В.А. Дезативация сотовых керамометаллических катализаторов после испытаний на устойчивость в промышленном реакторе сжигания угля // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58(2). С.118-113.

Powdered MeAl alloys as precursors of ceramometal catalysts and supports

Tikhov S.F.*

**Chief Researcher*

Boreskov Institute of Catalysis SB Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

E-mail: tikhov@catalysis.ru

The mechanochemical processing of Fe-Al, Cu-Al powders was studied. The evolution of the particle microstructure from layered to homogeneous was revealed, as well as changes in the phase composition of the resulting nanocomposites. Porous ceramometals CuAlO/CuAl and CuO/Al_2O_3/FeAlO/FeAl were synthesized by hydrothermal processing of the powders followed by heat treatment in air. The ceramometals obtained from the nanocomposite MA products were studied as catalysts for fuel combustion and steam reforming of CO using X-ray diffraction, electron microscopy, mass spectrometry, TA, XPS, EDX and adsorption methods. The advantages of cerametallic catalysts are shown to be due to their high strength, developed macroporous structure, and thermal conductivity

Keywords: mechanical activation of MeAl powders, nanocomposites, ceramic-metal catalysts for fuel combustion and CO conversion

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-370-373
УДК 544.478.1

Влияние адсорбционно-индуцированной сегрегации на активность модифицированного платиной катализатора CrO_x-ZrO_2/SiO_2 неокислительного дегидрирования пропана

Ужуев И.К.,* Голубина Е.В.

**Студент, 6 курс*
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: uzhuev2003@mail.ru

Методом адсорбционно-индуцированной сегрегации исследовано управление структурой и свойствами катализатора $PtCrZr/SiO_2$ для неокислительного дегидрирования пропана. Показано, что in situ обработка CO непосредственно перед испытанием приводит к росту каталитической активности: достигается увеличение конверсии пропана и селективности по пропилену по сравнению с катализатором без обработки.

Ключевые слова: неокислительное дегидрирование пропана, адсорбционно-индуцированная сегрегация, обработка CO, модифицирование платиной, $PtCrZr/SiO_2$

Реакция неокислительного дегидрирования пропана (НДП) многими авторами рассматривается в качестве наиболее перспективной среди процессов получения пропилена [1]. Относительно недавнее внедрение этого процесса в промышленность ставит перед учеными проблему поиска усовершенствованных катализаторов и оптимизации существующих катализаторов НДП. Существует два типа современных промышленных катализаторов НДП хромсодержащие системы (CATOFIN®, Lummus Technology Inc.) и Pt-содержащие катализаторы (Oleflex, UOP). Оба типа катализаторов обеспечивают приемлемые величины конверсии пропана в пропилен. В литературе отмечается, что высокую активность в дегидрировании алканов проявляют высокодисперсные частицы Cr_2O_3 в отличие от крупных кристаллических частиц Cr_2O_3 и окисленных форм Cr^{6+} [2, 3]. Высокая температура, необходимая для проведения сильно эндотермической реакции НДП, приводит к увеличению скорости конкурирующих побочных реакций расщепления C-C, таких как крекинг с образованием этилена и метана, а также отложение кокса, в ходе которого образуются различные богатые углеродом углеводородов или твердые углеродные макромолекулы. Как следствие, катализатор теряет активность и требует регенерации. Следовательно, условия реакции и кинетика реакции должны регулироваться таким образом, чтобы подавлять побочную реакцию и повышать селективность и производительность по пропилену.

Адсорбционно-индуцированная сегрегация представляет собой эффективный метод направленного управления структурой поверхности и каталитическими свойствами платиновых систем. Явление заключается в миграции атомов одного из компонентов сплава к поверхности под влиянием адсорбированных молекул с высокой теплотой адсорбции [4]. Для сплавов платины состав поверхности может быть целенаправленно изменен при адсорбции CO. В данной работе этот подход применен для повышения

активности системы CrO_x-ZrO_2/SiO_2, модифицированной платиной, в реакции неокислительного дегидрирования пропана.

Экспериментальная часть

Катализатор PtCrZr/SiO_2 синтезировали методом совместного осаждения из водных растворов $Cr(NO_3)_3$, $ZrO(NO_3)_2$ в присутствии SiO_2 (полученный прокаливанием рисовой шелухи). Платину вводили из $H_2[PtCl_6]$ либо совместно, или методом пропитки на готовый катализатор. Образец прокаливали на воздухе при 600 °C в течение 5 ч. Целевой состав катализатора: мольное соотношение (Cr + Zr): Si = 0.8, содержание оксида хрома (III) – 9 мас. %, содержание платины – 0,5 или 1 масс.%. Фактическое содержания хрома и платины, определенное методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе Thermo Fisher Scientific iCE 3000, соответствовали расчетным значениям.

Физико-химические свойства катализаторов исследовали методами ИК- и КР-спектроскопии, СЭМ, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, РФА, ДСК, ТПВ-H_2.

Неокислительное дегидрирование пропана проводили в проточной системе с использованием трубчатого кварцевого реактора с неподвижным слоем катализатора на установке УЛКат-1 (УНИСИТ, Россия). Адсорбционно-индуцированную сегрегацию проводили *in situ* непосредственно перед каталитическим экспериментом в потоке 30 % CO/N_2 в течение 1 часа при разных температурах. После обработки в систему запускали реакционную смесь 40 % C_3H_8, 60 % N_2 (скорость потока F = 30 мл/мин) и на основании величин конверсии пропана, селективности по пропилену сравнивали эффективность катализатора. Реакцию проводили при температурах 500, 550 и 600 °C и общем давлении 1 бар. Анализ продуктов на выходе из реактора проводили на газовом хроматографе Кристалл-5000.2 (Хроматек, Россия), оснащенном капиллярной колонкой Al_2O3 “S” HP-PLOT (30 м, id 0.53 мм, Agilent, США) и пламенно-ионизационным детектором.

Результаты и их обсуждение

Эффективность модифицированных катализаторов сравнивали в реакции НДП в проточной системе с неподвижным слоем катализатора в коротких экспериментах при температурах 500, 550 и 600°C и длинных с регенерацией путем продувки реактора воздухом при 550°C на основании величин конверсии пропана и селективности по пропилену.

Условия проведения каталитического эксперимента (скорость потока и состав реакционной смеси) выбирали таким образом, чтобы обеспечить кинетическую область протекания реакции и дифференциальный режим работы проточного реактора, что дало возможность расчета скорости реакции и сравнения полученных значений с литературными данными. Наблюдаемые в работе невысокие значения конверсии пропана обусловлены в первую очередь выбором условий проведения каталитического эксперимента, поскольку дифференциальный режим работы реактора подразумевает конверсию не выше 10–15 %.

При скорости потока пропана, равной 4.1 мл/мин, максимальная конверсия достигается в присутствии образца, содержащего 0.5% платины, и составляет 19.2 %, а для образца с содержанием платины 1% конверсия ниже (рис.1). Такое различие, наиболее вероятно, связано с наличием крупных частиц на поверхности.

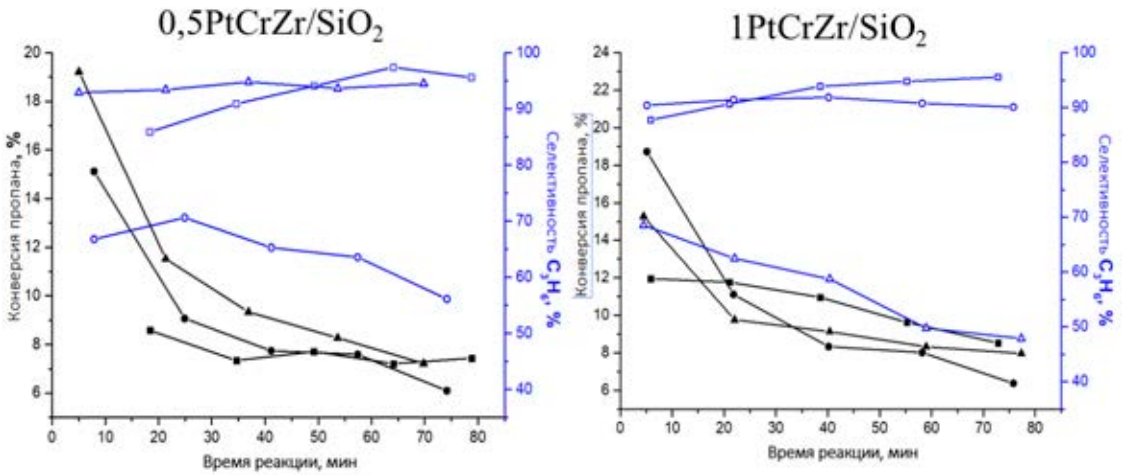


Рис. 1. Зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена от времени для 0.5PtCrZr/SiO_2 и 1PtCrZr/SiO_2 (■ 500, ● 550, ▲ 600 °C)

Исследование стабильности работы катализаторов проводили аналогично немодифицированным образцам в длительных испытаниях при 550°C. После проведения реакции катализаторы регенерировали непосредственно в реакторе путем кратковременной окислительной обработки воздухом в течение 30 минут. Затем повторно испытывали катализатор в реакции.

Максимальная начальная активность характерна для катализатора 0.5PtCrZr/SiO_2. После стадии регенерации кривая конверсии совпадает с исходной, что может указывать на стабильность активных центров в условиях регенерации, селективность по пропилену быстро восстанавливает значения к тем, что были до регенерации, и они сохраняются неизменными.

Обработка CO привела к изменениям активности 1PtCrZr/SiO_2 в реакции НДП (Рис. 2): конверсия пропана увеличивается при увеличении температуры реакции, также селективность образования пропилена выше по сравнению с необработанным образцом при всех условиях. В случае обработки при 250 °C наблюдается улучшение стабильности катализатора при 550 °C: в течение 35 минут дезактивация не происходит.

Максимальная конверсия пропана на исходном катализаторе при 550 и 600 °C составила 7.5 % и 10.7 % соответственно после предварительной обработки при 250 °C. Селективность по пропилену при 500 и 550 °C оставалась стабильной во времени и превышала 85 %. Однако при 600 °C наблюдалось её значительное снижение вследствие протекания побочных процессов.

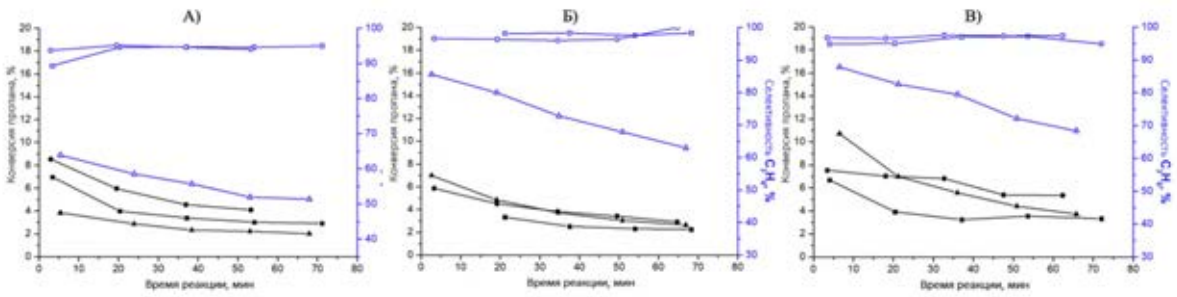


Рис. 2. Зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена (■ 500, ● 550, ▲ 600 °C) от времени для 1PtCrZr/SiO_2: без обработки (А), с обработкой CO при 50°C (Б) и 250°C (В)

Выводы

Предварительная обработка CO перед каталитическими испытаниями в НДП привела к значительным изменениям активности 1PtCrZr/SiO_2: конверсия пропана увеличивается при повышении температуры реакции, также селективность образования пропилена выше по сравнению с необработанным образцом при всех температурах. В случае обработки при 250 °C наблюдается улучшение стабильности катализатора при 550 °C: в течение 35 минут дезактивация не происходит.

Работа выполнена в рамках государственного задания (АААА-А21-121011990019-4).

Список литературы

1. S. Chen, X. Chang, G. Sun, T. Zhang, Y. Xu, Y. Wang, C. Pei, J. Gong, Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies // Chem. Soc. Rev. 2021. Vol. 50. P. 3315-3354.
2. F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifirò, A. Bartolini, D. Ghisletti, R. Iezzi, A. Santucci, G. Del Piero, Chemical and Physical Characterization of Alumina-Supported Chromia-Based Catalysts and Their Activity in Dehydrogenation of Isobutane // J. Catal. 1996. Vol. 158. P. 236-250.
3. B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts // Catal. Today. 1999. Vol. 51. P. 223-232.
4. S. Zafeiratos, S. Piccinin, D. Teschner, Alloy catalysts: from concepts to general design rules // Catal. Sci. Technol. 2012. Vol. 2, № 9. P. 1787-1801.

Platinum-modified CrO_x-ZrO_2/SiO_2 catalysts for nonoxidative propane dehydrogenation

Uzhuev I.K.,* Golubina E.V.

**Student, 6th year*

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: uzhuev2003@mail.ru

Platinum-modified CrOx-ZrO_2/SiO_2 catalysts for nonoxidative propane dehydrogenation In this study, we investigated the effect of CO on the activity of the nonoxidative propane dehydrogenation reaction. The test sample was Pt-CrOx-ZrO_2-SiO_2 (1 wt% Pt, 9 wt% chromium content based on Cr_2O_2). The performance of the modified catalysts was compared in the nonoxidative propane dehydrogenation reaction in a flow-through system with a fixed catalyst bed.

Keywords: propane dehydrogenation, modified Cr_2O_3 catalysts

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-374-380
УДК 625.073+544.178

Элементный и фазовый состав магнитного песка Уреки

Фадеев А.Д.,[1*,2] Скиба М.А.,[2,3*] Коклин А.Е.,[2] Богдан Т.В.,[2,4] Чернавский П.А.,[4] Панкратов Д.А.,[4] Зедгинидзе Р.Ш.,[5] Гордиенко Ю.А.,[6] Жолобенко В.Л.,[2,4] Богдан В.И.[2,4]

**Студент*
[1]Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе, Москва, Россия
[2]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[3]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
[4]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[5] Государственный университет Самцхе-Джавахети, факультет инженерии, аграрных и естественных наук, Ахалцихе, Грузия
[6] Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: fadeevalex2007@mail.ru

Изучены элементный и фазовый состав магнитного песка пляжей Уреки (Грузия) методами рентгенофазового анализа, рентгено-флуоресцентной спектроскопии, мёссбауэровской спектроскопии, магнитометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Установлено, что основным компонентом магнитной фракции является магнетит. Детальное изучение мёссбауэровских спектров указывает на наличие примесных элементов в октаэдрических позициях структуры магнетита, а также на вхождении атомов железа в состав слоистых алюмосиликатов (иллита, каолинита, гетита).

Ключевые слова: магнитный песок, магнетит, магнитометрия, мёссбауэровская спектроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгено-флуоресцентная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Природные магнитные пески (МП), также упоминаемые в англоязычной литературе как “железные пески” (iron sand), определяют как «рыхлую осадочную породу темного цвета с размером частиц 0.05–2.0 мм, в которой содержится не менее 2 % зерен магнетита с подчиненным количеством других магнитных материалов» [1-2]. Происхождение магнитного песка связывают с вулканическими породами: вулканы выбрасывают магнетит, который распадается на мелкие частицы в процессе выветривания. Далее реки несут его к океану, после чего сезонные воды выносят тяжёлые частицы на пляжи и дюны, где они оседают и концентрируются, формируя слои [3]. Помимо этого, источником растворённого железа (Fe^{2+}) в осадочных железосодержащих породах служат гидротермальные источники. В прибрежных мелководьях железо окисляется волнами или бактериями, осаждаясь в виде магнетита [4]. На пляжах вулканических регионов (Новая Зеландия, Индонезия, Япония, Калифорния) типичное содержание

магнетита составляет 20–90%. Пески состоят из тяжёлых минералов (магнетит, титаномагнетит, ильменит) с размерами зёрен 50–200 мкм и плотностью 4,5 г/см³ [5-6]. Традиционные области использования МП включают очистку питьевой воды, технических и сточных вод, магнитно-абразивная обработку в машиностроении, повышение прочностных характеристик цемента, оздоровительно-лечебные процедуры и т.д. [1,2]. Однако в последнее время МП привлекают внимание исследователей разных стран как доступные железосодержащие материалы с магнитными свойствами [7-11]. Например, авторы работы [7] использовали МП как магнитный наполнитель в полимерном композите для систем беспроводной передачи энергии. В работе [8] природный МП использовали как материал для сердечников индукторов и микроволновых поглотителей. В работе [9] оценивали применение МП в качестве носителя кислорода при газификации жидкого и твердого топлива по замкнутому циклу. В работе [10] МП Халактырского пляжа (Камчатка, Россия) использовали в качестве катализатора в гидрировании CO_2. Авторы работы [11] использовали МП как источник железа для получения нитрида железа. Отмечается, что по своим свойствам МП уступают современным материалам, но их низкая стоимость и доступность позволяют считать их перспективными для практического применения.

Поскольку МП являются природным материалом, их состав сильно варьируется в зависимости от происхождения. Для оценки перспектив использования МП необходимо тщательно исследовать его состав. В настоящей работе исследованы образцы МП пляжа Уреки (Грузия) методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), мёссбауэровской спектроскопии и магнитометрии.

Экспериментальная часть

Химический состав образцов определяли методом РФС на приборе СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM (Спектрон, РФ), оснащенным рентгеновской трубкой мощностью 240 Вт с Pd-мишенью, с энергией рентгеновского излучения 40 кэВ.

РФА выполняли на дифрактометре «Rigaku D/MAX 2500» (CuK_α излучение, скорость вращения гониометра 5 град·мин$^{-1}$, диапазон съемки по 2θ = 5−60°).

Для проведения анализа ИСП-МС образец МП последовательно обрабатывали HF (48%) и HNO_3/HCl (77–80%). После каждой из этих обработок оставшуюся после растворения твердую фазу отфильтровывали и анализировали полученный раствор. Измерения проводили на спектрометре Supec 7000 (Focused Photonics, Китай).

Мёссбауэровские спектры поглощения получали на экспрессном мёссбауэровском спектрометре МС1104ЕМ производства ЗАО «Кордон» (г. Ростов-на-Дону) при 23±3 °С. При этом источник γ-излучения в форме ^{57}Co в матрице металлического родия (Ритверц, г. Санкт-Петербург) находился при комнатной температуре. Соотношение шум/сигнал для спектров не превышал 2%. Математическую обработку результатов эксперимента проводили для спектров в высоком разрешении (1024 точек) с использованием программы SpectRelax 4.1 (МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва). Значения изомерных сдвигов приводятся относительно α-Fe.

Магнитные свойства исследовали с использованием модифицированного вибрационного магнитометра Фонера [12]. Навеску образца 20 мг помещали в проточный кварцевый микрореактор, который одновременно служил измерительной ячейкой вибрационного магнитометра, между двумя пористыми кварцевыми мембранами. Изменения намагниченности регистрировали с частотой 1 Гц в постоянном магнитном поле 3 кЭ. Измерения намагниченности проводили при нагреве образца в инертной среде (Ar).

Результаты и их обсуждение

Данные РФС приведены на рис. 1. Основные компоненты МП – это кислород, кальций, кремний, железо, алюминий, германий. Отметим, что содержание кальция выше, чем в песках Камчатки [10]. Из данных РФС следует высокое содержание алюмосиликатов и железа.

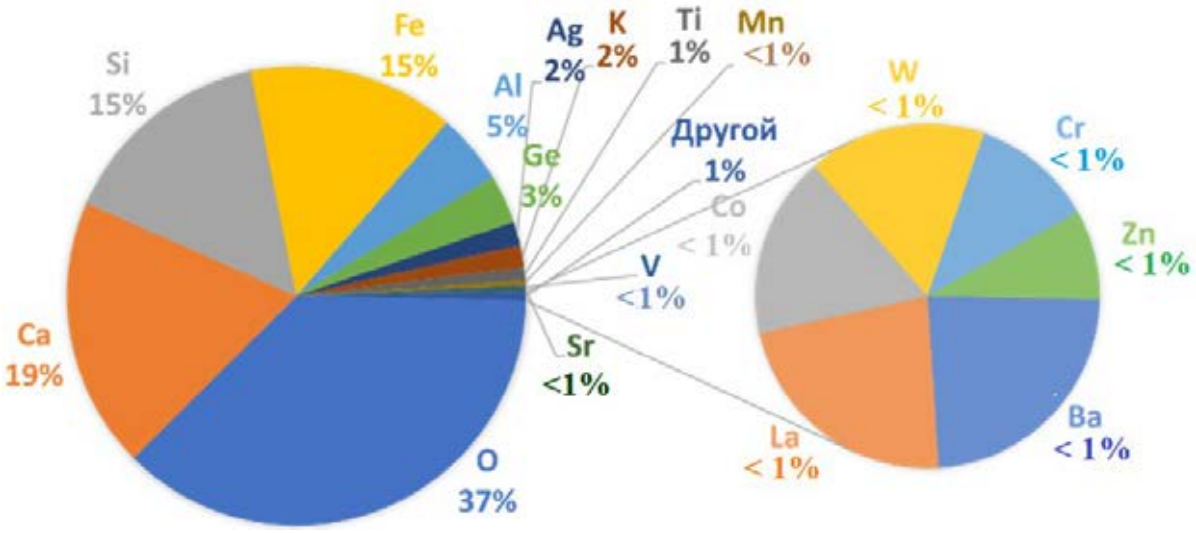


Рис. 1. Данные по элементному составу магнитных песков, полученные методом РФС

Методом РФА идентифицированы рефлексы, соответствующие SiO_2, а также ряду железосодержащих фаз, включая шпинели типа Fe_3O_4, Fe_2NiO_4, $MgFe_2O_4$, Fe_2TiO_4 и $MnFe_2O_4$, а также $FeTiO_3$ (рис. 2). Часть рефлексов не поддаётся однозначной фазовой идентификации, что связано с минералогической неоднородностью природного материала.

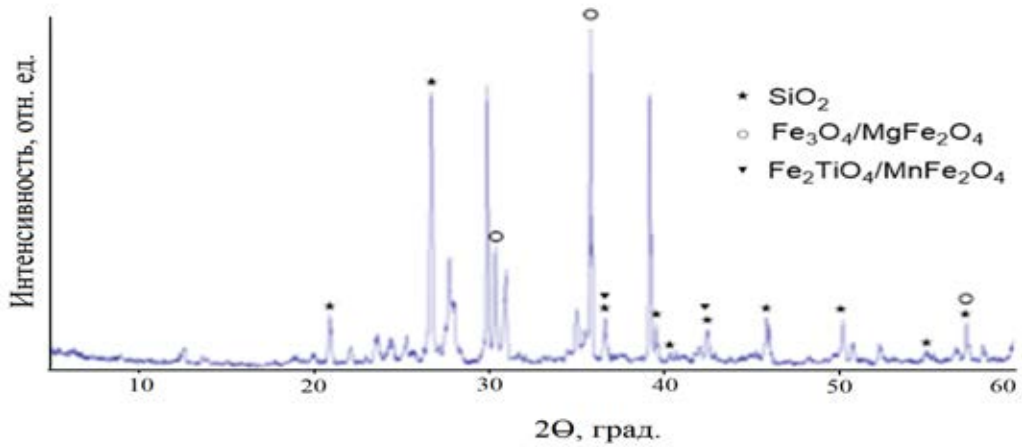


Рис. 2. Дифрактограмма исходного образца магнитного песка

Более детальную информацию о содержаниии металлов дает метод ИСП-МС (рис. 3), где исследовали фракции, растворимые в кислотах. В HF растворилось 48% образца. Элементный состав растворимой в HF фракции характеризуется преобладанием железа, алюминия и кальция (рис. 3, *а*). В меньших количествах присутствуют Na, Ti, Mg, K, Mn и P. После обработки нерастворившегося осадка царской водкой, растворилось ещё 25% от исходной массы образца. Во фракции, полученной обработкой нерастворенного в HF

осадка царской водкой, содержание железа сильно уменьшается, и преобладающими элементами являются алюминий, кальций, магний (рис. 3, *б*).

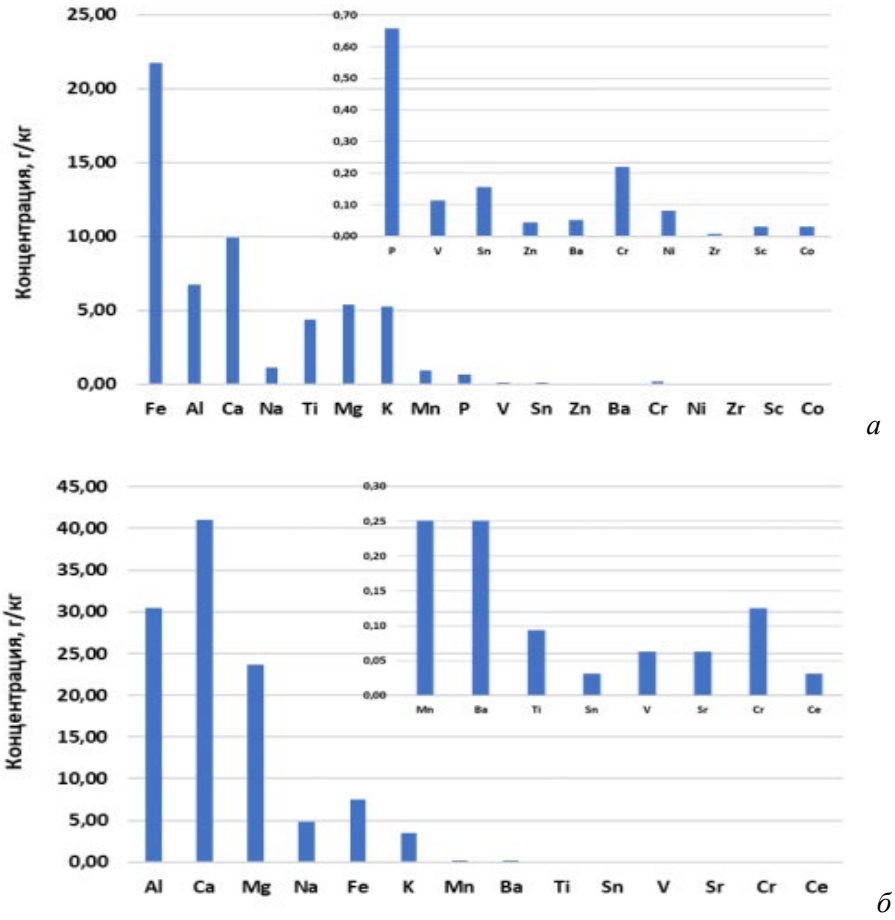


Рис. 3. Элементный состав магнитных песков, определенный методом ИСП-МС: а) фракция, которая растворилась в HF; б) фракция, которая не растворилась в HF, но растворилась в царской водке.

Мёссбауэровский спектр МП содержит три интенсивные и широкие резонансные линии в центральной части спектра и 5-6 малоинтенсивных линий в высокоскоростных спектральных областях (рис. 4). Малоинтенсивную часть спектра можно описать парой секстетов (δ_1 = 0.34(1) и δ_2 = 0.65(2) мм/с), отвечающих атомам железа Fe^{3+} и $Fe^{2.5+}$, соответственно, в тетраэдрических и октаэдрических позициях шпинеле-подобной структуры [13]. Величины магнитного сверхтонкого поля (H_1 = 493.9(9) и H_2 = 456(1) кЭ) позволяют отнести их магнетиту [14]. Существенное отклонение соотношения $Fe^{3+}_{Td}/Fe^{2.5+}_{Oh}$, оценённое из соотношения площадей подспектров (S_1 / S_2 = 17.0(9)% / 7.6(8)%) от ожидаемого – 1/2, может свидетельствовать о располагающихся в октаэдрических позициях структуры магнетита примесных элементах [15]. Центральная часть спектра описывается суперпозицией трех дублетов. Первый дублет (δ_3 = 1.11(1) мм/с, Δ_3 = 2.62(2) мм/с, S_3 = 15(2) %) может относиться к Fe^{2+}_{Oh} в иллите [16]. Второй дублет (δ_4 = 1.13(1) мм/с, Δ_4 = 2.00(2) мм/с, S_4 = 21(2)) соответствует различным слоистым алюмосиликатам [17]. Третий дублет (δ_5 = 0.39(1) мм/с, Δ_5 = 0.83(1) мм/с, S_5 = 39.4(6)%) может включать в себя сигналы продуктов выветривания, таких как: микрокристаллического гетита [18], иллита, каолинита [19].

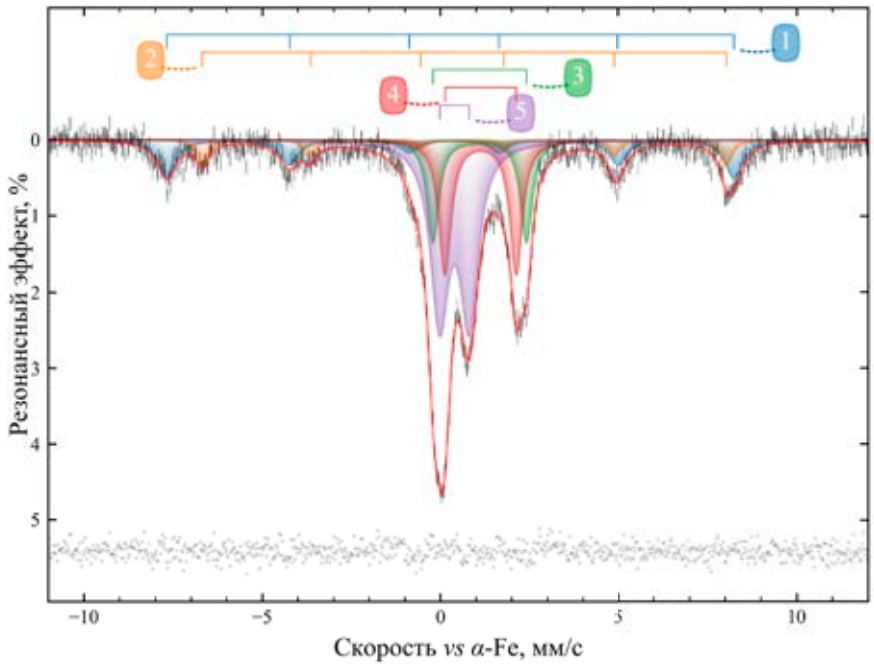


Рис. 4. Мессбауэровский спектр МП при комнатной температуре и результаты его модельного описания (номера подспектров соответствуют указанным в тексте параметрам)

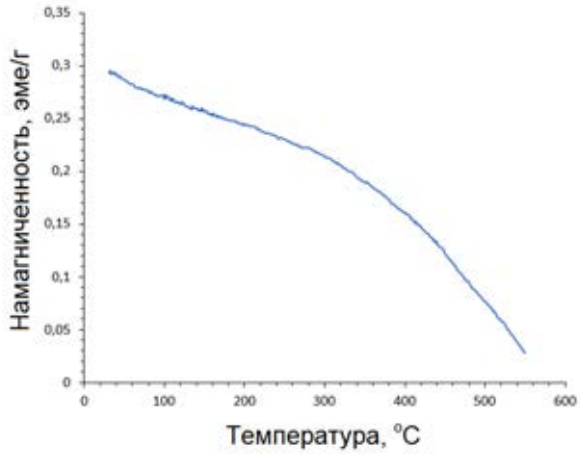


Рис. 5. Зависимость намагниченности магнитного песка от температуры в среде аргона

Магнитометрические измерения подтверждают, что основной магнитной фазой МП является магнетит. В инертной среде кривая намагниченности приходит в точку Кюри, отвечающей фазе магнетита Fe_3O_4 (T_C = 573°C) (рис. 5).

Заключение

Комплексом физико-химических методов исследован фазовый и элементный состав образцов МП пляжей Уреки (Грузия). МП обладают высоким содержанием железа и рядом железосодержащих кристаллических фаз, что определяет их потенциальную активность в использовании в качестве магнитных материалов. Магнитометрические измерения и данные мёссбауэровской спектроскопии подтверждают высокое содержание магнетита. Детальное изучение мёссбауэровских спектров указывает на наличие примесных элементов в октаэдрических позициях структуры магнетита, а также

вхождение атомов железа в структуру слоистых алюмосиликатов (иллита, каолинита, гетита).

Благодарность. Мёссбауэровское исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер 122040600057-3.

Список литературы

1. Курников Ю.А., Кравченко С.Н., Орлюк М.И. Магнитный песок – новый взгляд на практическое использование // Геология и полезные ископаемые мирового океана. 2005. №2. С.111–120.
2. Курников Ю.А., Орлюк М.И. Магнитно-минералогическая характеристика, классификация и использование природных магнитных песков // Геофизический журнал. 2011. Т. 33. С. 39–53.
3. Suryanata P. et al. Magnetic and geochemical studies of iron sand deposits around tambora volcano in Sumbawa, Indonesia: a proxy for search high quality iron sand // Rud. Zb. 2025. Vol. 40 (5). P. 19–30.
4. Bekker A. et al. Iron Formation: The Sedimentary Product of a Complex Interplay among Mantle, Tectonic, Oceanic, and Biospheric Processes // Econ. Geol. 2010. Vol. 105 (3). P. 467–508.
5. Cruz-Sánchez E. et al. Study of Titanomagnetite Sands from Costa Rica // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 369 (1–2). P. 265–268.
6. Ardiani N. et al. Quantitative analysis of iron sand mineral content from the south coast of Cidaun, West Java using Rietveld refinement method // AIP Conference Proceedings 2020. Vol. 2219. Art. 040003.
7. Leveneur J. et al. Ironsand (Titanomagnetite-Titanohematite): Chemistry, Magnetic Properties and Direct Applications for Wireless Power Transfer // Materials 2021. Vol.14. Art. 5455.
8. Hidayat S., Yulianto A. Evaluation of the physical, electrical, and magnetic properties of iron sand and its potential applications for advanced technology // J. Phys.: Theor. Appl. 2025.Vol. 9(2). P. 148-157.
9. Purnomo V. et al. Performance of iron sand as an oxygen carrier at high reduction degrees and its potential use for chemical looping gasification // Fuel 2023. Vol. 339. Art. 127310.
10. Скиба М.А. и др. Применение магнитного песка Халактырского пляжа в гидрировании CO_2. // Научные чтения Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Выпуск 2. Лунинские чтения 11 февраля 2026 г. Сборник статей. М.: КДУ, 2026. С. 339-343.
11. Sidharta I. et al. Exploring the potential of Indonesian iron sand in the formation of iron nitride for magnetic applications // Mechanical Engineering for Society and Industry 2025. Vol. 5(1). P. 257-267.
12. Chernavskii P.A. et al. Experimental setup for investigating topochemical transformations of ferromagnetic nanoparticles // Instrum. Exp. Tech. 2014. Vol. 57. P. 78–81.
13. Bogdan T.V. et al. Structure and Properties of Cobalt Ferrite Synthesized by Coprecipitation // J. Struc. Chem. 2025. Vol. 66(11). P. 2424-2437.
14. Chernavskii P.A. et al. Unusual effect of support carbonization on the structure and performance of $Fe/MgAl_2O_4$ Fischer–Tropsch Catalyst // Energy Technol. 2021. Vol. 9. Art. 2000877.
15. Vinnik D.A. et al. Impact of the Zn/Ni concentration on crystal structure and magnetic properties of the $Co_{0.3}Zn_{0.7-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$) spinel ferrites // J. Magn. Magn. Mat. 2024. Vol. 605. Art. 172344.

16. Skryleva P.I. et al. Np (V) reduction in soils: Experimental confirmation and implications for migration behavior // Chemosphere 2025. Vol. 374. Art. 144196.
17. Heller-Kallai L., Rozenson I. The use of mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy // Phys. Chem. Minerals 1981. Vol. 7. P. 223–238. (1981).
18. Pankratov D.A. et al. Deciphering the corrosion puzzle: Nano-iron-biochar composite – Not a quick fix for metal immobilization in peat soils // Appl. Geochem. 2024. Vol. 166. Art. 105982.
19. Castelein O. et al. ^{57}Fe Mössbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate // J. Eur. Cer. Soc. 2002. Vol. 22 (11). P. 1767-1773.

Elemental and phase composition of Ureki magnetic sand

Fadeev A.D.,[1*,2] Skiba M.A.,[2,3*] Koklin A.E.,[2] Bogdan T.V.,[2,4] Chernavsky P.A.,[4] Pankratov D.A.,[4] Zedginidze R.Sh.,[5] Gordienko Yu.A.,[6] Zholobenko V.L.,[2,4] Bogdan V.I.[2,4]

*****Student*

[1]*Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting, Moscow, Russia*
[2]*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
[3]*D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia*
[4] *M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia*
[5] *Samtskhe-Javakheti State University, Faculty of Engineering, Agricultural and Natural Sciences, Akhaltsikhe, Georgia*
[6] *N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences*
E-mail: fadeevalex2007@mail.ru

The elemental and phase composition of the magnetic sand from the beaches of Ureki (Georgia) was studied using X-ray phase analysis, X-ray fluorescence spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, magnetometry, and inductively coupled plasma mass spectrometry. It was found that the main component of the magnetic fraction is magnetite. A detailed study of the Mössbauer spectra indicates the presence of impurity elements in the octahedral positions of the magnetite structure, as well as the presence of iron atoms in the layered aluminosilicates (illite, kaolinite, and goethite).

Keywords: magnetic sand, magnetite, magnetometry, Mössbauer spectroscopy, XRD, XPS, inductively coupled plasma mass spectrometry

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-381-385
УДК 536.247

Флуктуации температуры водно-этанольной смеси в проточной системе при высоких параметрах состояния

Федосеев Т.В.,[1,2]* Богдан Т.В.,[1,3] Богородский С.Э.,[1] Богдан В.И.[1,3]
**Студент, 1 курс магистратуры*
[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Национальный исследовательский университет «МФТИ», Физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики, Долгопрудный, Россия
[3]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: vfkbuyec@gmail.com

Экспериментально исследовано поведение водно-этанольной смеси (95 об.% этанола) при высоких параметрах состояния в проточном U-образном канале переменного сечения. Показано, что в околокритической области реализуется нестационарный температурный режим с амплитудными флуктуациями температуры потока, чувствительными к объёмной скорости подачи. Полученные результаты указывают на нестационарный характер околокритического теплообмена без формирования устойчивого раздела фаз.

Ключевые слова: водно-этанольная смесь, околокритические условия, теплообмен, проточная система, температурные флуктуации, нестационарные режимы

Водно-органические системы при высоких температурах и давлениях представляют интерес для физической химии вследствие существенного изменения термодинамических и транспортных свойств среды в околокритической и сверхкритической областях. Основные закономерности химии органических соединений в сверхкритической воде к настоящему времени обобщены в ряде обзорных работ [1,2].
Экспериментальные исследования процессов при высоких параметрах состояния, как правило, проводятся в проточных реакторах высокого давления. В таких системах распределение температуры определяется не только условиями внешнего нагрева, но и гидродинамикой течения, геометрией канала и теплофизическими свойствами среды. В литературе отмечается, что температура нагревательного элемента, стенки реактора и потока могут существенно различаться, что усложняет интерпретацию экспериментальных данных, поскольку распределение температуры определяется не только условиями внешнего нагрева, но и характером течения и теплофизическими и химическими свойствами среды [3–5].
В околокритических и сверхкритических условиях для различных флюидов описаны особенности теплообмена и отклонения от стационарных температурных режимов, связанные с резким изменением свойств среды и неаналитичным поведением функции состояния [6–8]. Для водно-органических смесей дополнительную сложность представляет отличие их поведения от чистых компонентов. Для системы вода–этанол при высоких температурах и давлениях известны данные о термофизических характеристиках [9,10], однако экспериментальные исследования тепловых режимов в проточных системах сложной геометрии остаются ограниченными.

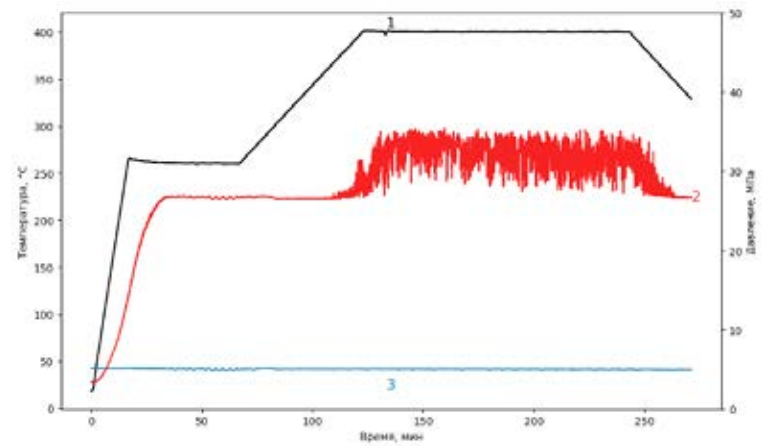
Настоящая работа посвящена исследованию поведения водно-этанольной смеси (95 об.% этанола) в проточной установке с U-образным каналом переменного сечения при высоких температурах и давлениях.

Экспериментальная часть

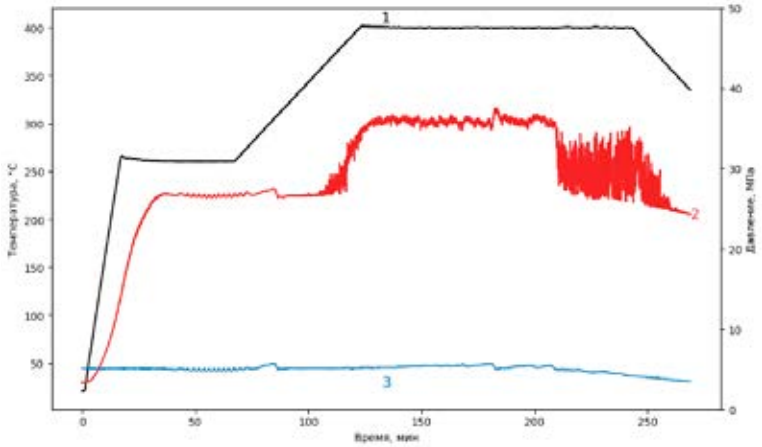
Эксперименты проводились в проточной установке с U-образным каналом переменного сечения. В качестве рабочей среды использовалась водно-этанольная смесь с содержанием этанола 95 об.%, приготовленная из бидистиллированной воды и этанола-ректификата. Подача смеси осуществлялась шприцевым насосом. Объёмная скорость подачи варьировалась от 0.25 до 0.5 мл/мин. Давление в системе измерялось жидкостным манометром, установленным в холодной зоне после нагреваемого участка. Нагреваемый участок представлял собой U-образный канал переменного сечения. Диаметр узкого колена составлял 2.0 мм, широкого — 9.2 мм. Температура смеси измерялась погружной термопарой в центре широкого колена фреактора на расстоянии 150 мм от его входа и характеризовала локальное состояние потока.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные регистрировались в виде кинетических кривых температуры нагревателя, температуры смеси в реакторе и давления в системе (рис. 1).



А



Б

Рис. 1. Кинетические кривые эксперимента: **А** – постоянный поток 0.25мл/мин;
Б – переменный поток (0.25 мл/мин до 210 мин и 0.5 мл/мин после 210 мин).
1 – температура нагревателя, 2 – показания погружной термопары, 3 – давление в системе

Для оценки псевдокритических параметров исследуемой водно-этанольной смеси (95 об. % этанола) воспользуемся уравнением состояния Пенга-Робинсона. Смесь будем считать идеальной. T_{pc}=270 °C, P_{pc}=7.6 МПа.

Поскольку давление регистрируется в холодной зоне, однозначная идентификация фазового состояния потока в области измерения температуры затруднена. Наблюдаемые амплитудные флуктуации температуры вблизи рассчитанных псевдокритических параметров смеси могут быть интерпретированы в рамках двух альтернативных сценариев: (i) возникновение двухфазного течения газ-жидкость при докритическом давлении в нагреваемой зоне, либо (ii) развитие нестационарного околокритического режима без раздела фаз, обусловленного резкими изменениями теплофизических свойств и изменением характера теплообмена. Дополнительно возможен вклад гидродинамических неустойчивостей типа бегущих вдоль канала волн плотности, обусловленных сильной температурной зависимостью плотности и времени пребывания “пакета” вещества в реакторе.

Для выявления истинной причины возникновения флуктуаций выполним сопоставление характерных масштабов процесса и времени пролёта “пакета” потока до точки измерения температуры. В широком колене (d = 9.2 мм) при расходе 0.25 мл/мин средняя скорость составляет порядка $u \sim 10^{-4}$м/с, что даёт время прохождения расстояния 150 мм порядка $t_{150} \sim 40$мин (при 0.5 мл/мин — порядка 20 мин). В то же время по кинетическим кривым характерное время температурных флуктуаций составляет величину порядка 1 с. Существенное различие временных масштабов указывает, что наблюдаемая высокочастотная нестационарность формируется локальными процессами в области измерения температуры и не связана с переносом “пакетов” потока по длине реактора. В качестве возможных причин могут рассматриваться локальная перестройка теплообмена и/или фазовая неоднородность потока вблизи точки измерения, приводящая к прерывистому смачиванию датчика и быстрым изменениям теплоотдачи.

Для выявления характерных временных масштабов температурных флуктуаций был выполнен спектральный анализ сигнала температуры в реакторе (рис.2).

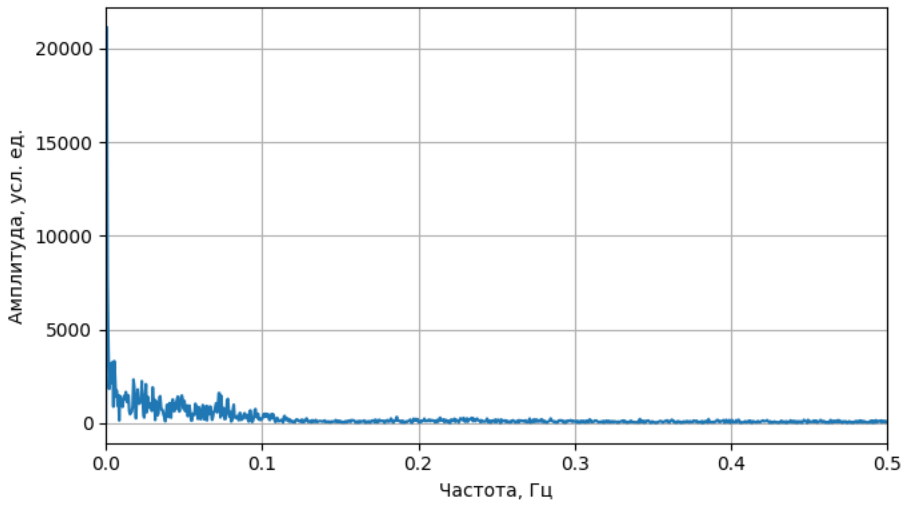


Рис.2. Амплитудный спектр флуктуаций температуры в реакторе (постоянный поток, 0.25 мл/мин)

Анализ показал, что основная энергия флуктуаций сосредоточена в низкочастотной области ($f \lesssim 0.1$ Гц), при отсутствии выраженной доминирующей частоты. Сравнение с оценкой времени пребывания потока в реакторе ($\sim 10^3$ с) показывает существенное разделение временных масштабов, что указывает на локальную природу наблюдаемых

флуктуаций температуры. Таким образом, нестационарность температурного режима не связана с периодическим распространением волн плотности по длине реактора и, вероятно, обусловлена локальной перестройкой теплообмена в окрестности точки измерения. Таким образом, наблюдаемы колебания температуры — это не резонансный автоколебательный режим, а стохастическая нестационарность.

Для анализа эксперимента с переменным потоком был выполнен спектральный анализ сигнала термопары в реакторе с использованием преобразования Фурье и метода Уэлча (рис. 3). Полученные спектры как при расходе 0.25 мл/мин, так и при 0.5 мл/мин не содержат выраженных гармонических составляющих и имеют гладкий, широкополосный характер. Увеличение расхода приводит к увеличению интегральной мощности флуктуаций. Интегральная мощность температурных флуктуаций, оценённая по дисперсии сигнала $T(t)$ после удаления тренда, при расходе 0.25 мл/мин составляет $1.29 \times 10^3 °C^2$, тогда как при расходе 0.5 мл/мин — $3.28 \times 10^2 °C^2$. Таким образом, увеличение расхода приводит к увеличению интегральной мощности флуктуаций приблизительно в 4 раза при сохранении широкополосного характера спектра. Однако форма спектра и характерный диапазон частот сохраняются. Отсутствие выделенных частот указывает на стохастическую природу температурной нестационарности и позволяет исключить автоколебательный режим, связанный с пролётным временем “пакета” потока или резонансными эффектами.

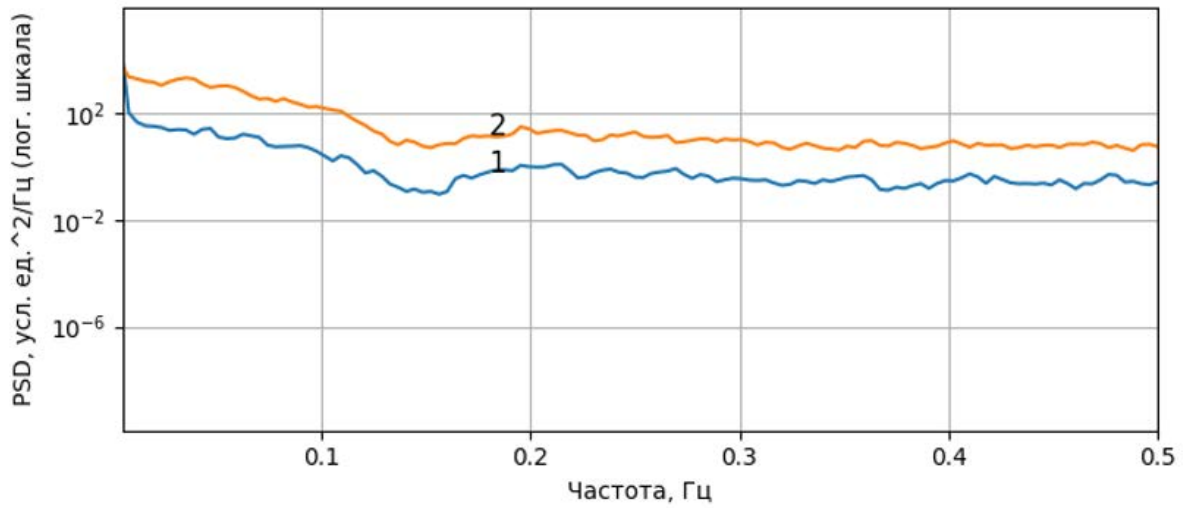


Рис. 3. Амплитудный спектр флуктуаций температуры в реакторе в эксперименте с переменным потоком, построенный методом Уэлча. 1 – поток 0.25 мл/мин, 2 – поток 0.5 мл/мин

Анализ кинетических кривых и спектров температурных флуктуаций показал, что нестационарность температурного режима носит широкополосный стохастический характер и не связана с автоколебательными или резонансными гидродинамическими механизмами. Характерные времена флуктуаций на порядки меньше времени пребывания потока, что указывает на их локальную природу. Снижение интегральной мощности флуктуаций при увеличении расхода при неизменной частотной структуре указывает на то, что расход влияет преимущественно на амплитуду температурного отклика, не изменяя характерных временных масштабов процесса. Это согласуется с интерпретацией наблюдаемой нестационарности как локальной перестройки теплообмена в околокритической области, обусловленной резкой температурной

зависимостью теплофизических свойств смеси, без формирования устойчивого раздела фаз.

Выводы

Экспериментально показано, что при нагревании водно-этанольной смеси (95 об. % этанола) в проточном канале переменного сечения в области околокритических температур реализуется нестационарный температурный режим. Спектральный анализ температурных флуктуаций позволил выявить их широкополосный стохастический характер без выделенных гармонических составляющих, что исключает автоколебательные и резонансные механизмы. Установлено, что увеличение расхода приводит к увеличению интегральной мощности флуктуаций при сохранении их частотной структуры, что согласуется с интерпретацией наблюдаемого режима как нестационарного околокритического теплообмена без устойчивого раздела фаз.

Список литературы

1. Savage P.E. Organic chemical reactions in supercritical water // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 603–621.
2. Brunner G. Hydrothermal and supercritical water processes. Amsterdam: Elsevier, 2014. 444 p.
3. Tester J.W., Holgate H.R., Armellini F.J., Webley P.A., Killilea W.R., Hong G.T., Barner H.E. Supercritical water oxidation technology: process development and fundamental research // ACS Symp. Ser. 1993. Vol. 518. P. 35–76.
4. Gloyna E.F., Li L. Supercritical water oxidation: an engineering update // Waste Manage. 1993. Vol. 13. P. 379–394.
5. Wei N., Zhou L., Liu Y., Yang X., Wang S. Chemical reactions of organic compounds in supercritical water with or without oxidant: a systematic review // Water Res. 2021. Vol. 190. Art. 116778.
6. Pizzarelli M. The status of the research on heat transfer deterioration in supercritical fluids: a review // Int. Commun. Heat Mass Transf. 2018. Vol. 99. P. 152–160.
7. Lau K.T., Du Y., Wang Q. Review on supercritical fluids heat transfer correlations and numerical methods // Heat Transf. Eng. 2024. Vol. 45. P. 1–25.
8. Dutournié P., Mercadier J., Foussard J.N. Unsteady behaviour of hydrothermal oxidation reactors // Chem. Eng. Sci. 2005. Vol. 60. P. 221–234.
9. Abdurashidova A.A., Bazaev A.R. Thermal properties of the water–ethanol system in the near-critical and supercritical states // High Temp. 2007. Vol. 45. P. 178–183.
10. Rice S.F., Crooker P.J., Steeper R.R., LaJeunesse C.A. Oxidation of simple alcohols in supercritical water // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Vol. 40. P. 2197–2205.

Temperature fluctuations of a water-ethanol mixture in a flow system at high parameters of state

Fedoseev T.V.,[1,2]* Bogdan T.V.,[1,3] Bogorodskiy S.E.,[1] Bogdan V.I.[1,3]

**Masters's student, 1st year*

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2]National Research University "Moscow Institute of Physics and Technology, Phystech School of Electronics, Photonics, and Molecular Physics, Dolgoprudny, Russia

[3]M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: vfkbuyec@gmail.com

The behavior of a water-ethanol mixture (95 vol.% ethanol) under high state parameters in a flow-through U-shaped channel with a variable cross-section was experimentally investigated. It was shown that in the near-critical region, a non-stationary temperature regime with amplitude fluctuations in the flow temperature sensitive to the volumetric flow rate is realized. The results obtained indicate the non-stationary nature of near-critical heat transfer without the formation of a stable phase separation.

Keywords: water-ethanol mixture, near-critical conditions, heat transfer, flow system, temperature fluctuations, non-stationary regimes

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-386-389
УДК 544.6

Влияние твёрдого электролита на работу потенциометрических сенсоров на водород в сухом воздухе

Фрейман В.М.,* Стариков А.С., Талагаева Н.В., Леонова Л.С., Винюков А.В.

**Младший научный сотрудник*
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия
E-mail: freiman_vm@icp.ac.ru

В работе изучалось влияние твёрдого электролита (ТЭл) на чувствительность и время реагирования потенциометрических газовых сенсоров на водород (от 50 до 1000 ppm) в атмосфере сухого воздуха (RH=5%). Сравнивались ТЭл: бис-каликс[4]аренсульфокислота, каликс[4]аренсульфокислота и аммонийная соль фосфорновольфрамовой кислоты (АСФВК) $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$. Сенсоры с ТЭл из бис-каликс[4]аренсульфокислоты показали меньшее время реагирования при определении маленьких (<300 ppm) концентраций H_2, при сопоставимой чувствительности в сравнении с сенсорами с ТЭл из АСФВК.

Ключевые слова: потенциометрический сенсор, водород, твёрдый электролит, бис-каликс[4]аренсульфокислота, каликс[4]аренсульфокислота

Вопрос детектирования утечек водорода является актуальным в связи с тем, что по всему миру растёт интерес к водородным технологиям и, как следствие, необходимо обеспечивать безопасную работу в этой отрасли. Водород взрывоопасен, не имеет ни вкуса, ни запаха, поэтому особенно важно иметь надёжные, компактные, быстродействующие и чувствительные сенсоры, которые не требуют нагревания для своей работы. В работе исследовались потенциометрические газовые сенсоры, способные определять концентрацию водорода в воздухе [1] в условиях низкой влажности (RH = 5±2%). Целью данной работы было сравнение чувствительности и времени реагирования сенсоров с различным составом твёрдого электролита (ТЭл) при реакции сенсоров на водород, при их работе в сухом воздухе. В работе проводилось сравнение следующих ТЭл: каликс[4]аренсульфокислота (СК4) [1], бис-каликс[4]аренсульфокислота с длиной алкиленового мостика в три -(CH_2)- группы, с добавкой СК4 10 мол. % (бис-СК4-С(3)) [3], аммонийная соль фосфорновольфрамовой кислоты $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$ (АСФВК).

Экспериментальная часть

Твердотельные потенциометрические сенсоры представляют из себя двухэлектродную электрохимическую ячейку (рис. 1):

РЭ | ТЭл | ЭС,

где РЭ – рабочий электрод, ТЭл – твёрдый протонпроводящий электролит, ЭС – электрод сравнения [1], в качестве которого использовался оксид свинца IV (PbO_2) [2].

В качестве РЭ использовалась платина, нанесённая на оксидный носитель на основе смеси диоксида олова и оксида сурьмы ($Pt/SnO_2–SbO_x$). Сенсорные измерения проводились в потоке газов, задаваемых при помощи регуляторов «Bronkhorst EL-FLOW», в диапазоне концентраций водорода от 50 до 1000 ppm при комнатной

температуре (T = 27±2℃) и относительной влажности (RH) воздуха 5±2 %. Сенсоры помещались в герметичный стеклянный сосуд и подключались к высокоомному 16-канальному вольтметру фирмы ООО «СенсорДевайс», Россия.

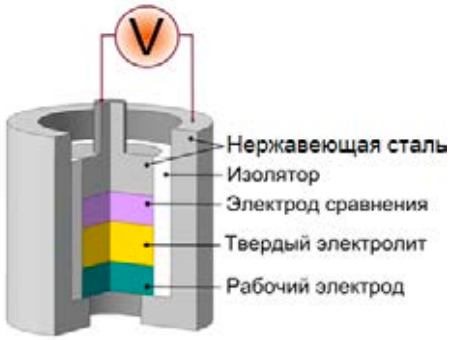


Рис. 1. Устройство потенциометрического газового сенсора [1]

Результаты и их обсуждение

Результаты показали, что использование бис-СК4-С(3) в качестве ТЭл в сенсорах на водород при работе в сухом воздухе предпочтительнее, по сравнению с АСФВК и СК4, ввиду меньшего времени реагирования на изменение низких (< 300 ppm) концентраций водорода (рис. 2-3). Стоит отметить, что, при увеличении скорости отклика сенсора, коэффициент чувствительности остаётся сопоставимым с сенсором с ТЭл из АСФВК (рис. 4). Сенсоры с ТЭл из СК4, хоть и имеют больший коэффициент чувствительности, но их время реагирования на низкие концентрации водорода было самым большим (рис. 3). Существенное увеличение времени реагирования сенсоров с ТЭл из АСФВК в сухом воздухе, предположительно, может быть объяснено сильным замедлением кислородной реакции (1), которая участвует в установлении смешанного потенциала на РЭ. Так как водородная реакция (2) (основная) намного быстрее кислородной, то время реагирования сенсоров, напрямую будет зависеть от скорости реакции (1). Скорость кислородной реакции зависит от скорости диффузии кислорода, которая в свою очередь зависит от содержания воды в ТЭл [4].

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O \quad (1)$$

$$H_2 = 2H^+ + 2e^- \quad (2)$$

Различие в коэффициентах чувствительности сенсоров в зависимости от используемого электролита также может быть объяснено через различное влагосодержание в ТЭл, так как от него зависит кинетика кислородной реакции, которая в свою очередь влияет на наклон Тафелевской кривой [4]. Таким образом влагосодержание в ТЭл, а также относительная влажность анализируемого воздуха, может оказывать существенное влияние на работу потенциометрических сенсоров на водород.

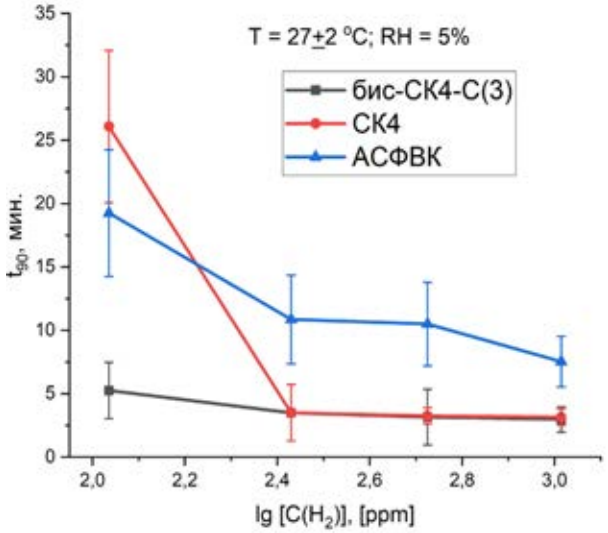


Рис. 2. Зависимость времени реагирования сенсоров от определяемой концентрации водорода в сухом воздухе при T = 27±2 ℃

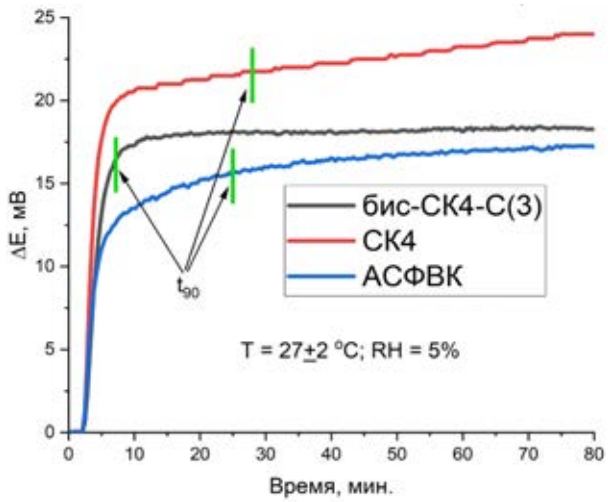


Рис. 3. Изменение напряжения разомкнутой цепи сенсоров при изменении концентрации H_2 от 55 до 110 ppm в сухом воздухе (RH = 5%) при T = 27±2 ℃

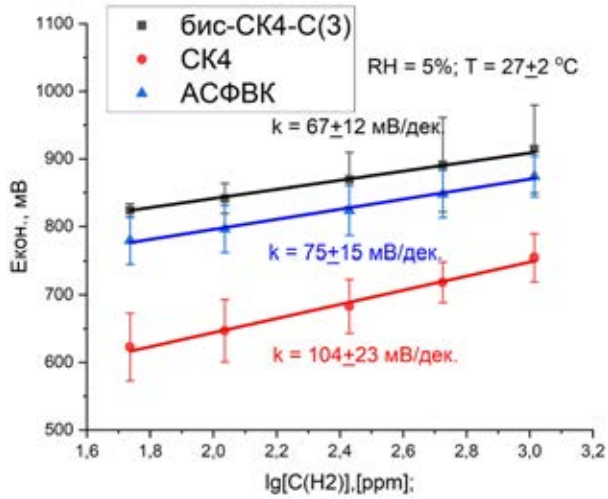


Рис. 4. Зависимость конечного напряжения разомкнутой цепи сенсоров от логарифма концентрации водорода в сухом воздухе (RH = 5%) при T = 27±2 ℃

Выводы

Использование твёрдого электролита, состоящего из смеси бис-каликс[4]аренсульфокислоты и 10 мол. % СК4 позволяет снизить время реагирования сенсоров на водород, при их работе в атмосфере сухого воздуха. Таким образом ТЭл из бис-СК4-С(3) является перспективным для использования в сенсорах, работающих в сухом воздухе.

Работа выполнена по теме Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН, темкарта № 124013000692-4 от 01.01.2024.

Список литературы

1. Leonova L., Shmygleva L., Ukshe A., Levchenko A., Chub A., Dobrovolsky Yu. Solid-state hydrogen sensors based on calixarene—12-phosphotungstic acid composite electrolytes // Sensors and Actuators B: Chemical. 2016. Vol. 203. P. 470–476.
2. Treglazov I., Leonova L., Dobrovolsky Yu., Ryabov A., Vakulenko A., Vassiliev S. Electrocatalytic effects in gas sensors based on low-temperature superprotonics // Sensors and Actuators B: Chemical. 2005. Vol. 106, Iss. 1. P. 164–169.
3. Винюков А. В., Фрейман В. М., Князева А. А. Синтез новых протонпроводящих материалов на основе сульфированных бис-каликс[4]аренов // Тезисы докладов IV Workshop «Водородная энергетика», 28 апреля – 2 мая 2022 года, п. Мезмай, Россия / Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова. Новочеркасск: Лик, 2022. С. 23–24.
4. Rosini S., Siebert E. Electrochemical sensors for detection of hydrogen in air: model of the non-Nernstian potentiometric response of platinum gas diffusion electrodes // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 50. P. 2943–2953.

The effect of the solid electrolyte on the operation of potentiometric sensors for hydrogen in dry air

Freiman V.M.,* Starikov A.S., Talagaeva N.V., Vinyukov A.V.

**Junior research assistant*

Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

E-mail: freiman_vm@icp.ac.ru

The effect of a solid electrolyte (SE) on the sensitivity and response time of potentiometric gas sensors to hydrogen (from 50 to 1000 ppm) in a dry air atmosphere (RH=5%) was studied. The SE were compared: bis-calix[4]arensulfonic acid, calix[4]arensulfonic acid and ammonium salt of phosphoric acid (ASPTA) $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$. Sensors with SE from bis-calix[4]arenesulfonic acid showed a shorter response time when detecting small (<300 ppm) concentrations of H_2, with comparable sensitivity compared to sensors with SE from ASPTA.

Keywords: potentiometric sensor, hydrogen, solid electrolyte, bis-calix[4]arensulfonic acid, calix[4]arensulfonic acid

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-390-393
УДК 547.29, 542.957.2

Изучение влияния физико-химических параметров реакции на полноту каталитического окисления L-сорбозы до 2-кето-L-гулоновой кислоты

Цветков Д.Ю.,* Петрова А.И., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман М.Г.

**Студент*
Тверской государственный технический университет,
химико-технологический факультет, Тверь, Россия
E-mail: dm.cwetkow@mail.ru

Особенности каталитического окисления L-сорбозы на гетерогенных катализаторах включают выбор подходящего катализатора, условий реакции (температура, pH среды, время проведения процесса). Цель данной работы — исследовать особенности каталитического окисления L-сорбозы на различных гетерогенных катализаторах и оценить влияние различных факторов на эффективность процесса. В данной работе при окислении L-сорбозы при различных условиях реакции применяли три типа гетерогенных платиновых катализатора, известных из литературы. Все образцы анализировали с использованием ВЭЖХ. Селективность по отношению к 2-кето-l-гулоновой кислоте определяли на основе этих аналитических данных.

Ключевые слова: окисление L-сорбозы, каталитическое окисление, гетерогенные катализаторы

Каталитическое окисление L-сорбозы с целью получения 2-кето-L-гулоновой кислоты зачастую осложняется нежелательными побочными реакциями, в частности, разрывом углерод-углеродных связей. Это приводит к образованию разнообразных продуктов деградации. В промышленном синтезе 2-кето- L -гулоновой кислоты обычно применяют каталитические системы на основе платины, нанесенной на различные носители, такие как активированный уголь, оксид алюминия или диоксид кремния. Ключевые проблемы, ограничивающие эффективность данного процесса, включают невысокий выход целевых окисленных соединений и трудности в их отделении от сопутствующих продуктов, образующихся при деструкции L-сорбозы.

Селективность каталитического окисления спиртовой группы C_1 сорбозы существенно уступает аналогичному процессу для альдегидной группы альдоз. Наличие в структуре кетозы двух концевых спиртовых групп, практически равнозначно доступных для окисления, обуславливает снижение избирательности реакции. Окисление L-сорбозы до 2-кето-L-гулоновой кислоты имеет большое коммерческое значение, поскольку 2-кето-L-гулоновая кислота используется в качестве промежуточного продукта при синтезе витамина С [1].

Экспериментальная часть

Методика окисления L- сорбозы с применением гетерогенных катализаторов

Реактор термостатировали при постоянной температуре в диапазоне 60-80 °С. Через специальное отверстие в реактор помещали 0.5 г L-сорбозы, от 0.1 до 0.15 г катализатора и 18.5 мл воды. Отдельно приготавливали раствор эквимолярного количества $NaHCO_3$ (подщелачивающего агента) в 6.5 мл воды, добавляли 1.5 мл этого раствора через штуцер. Далее, каждые полчаса в течение 2.5 часов добавляли по 1 мл раствора $NaHCO_3$.

После внесения всего объема подщелачивающего агента реакцию продолжали еще полчаса. Общее время реакции составляет 3 часа. Температуру смеси поддерживали, регулируя подачу теплоносителя в рубашку реактора посредством термостата. Перемешивание реакционной смеси обеспечивали магнитной мешалкой, установленной на 1000 оборотов в минуту. Кислород подавали через газовый баллон, с расходом 450 мл/мин, контролируемым ротаметром. Полученные образцы реакционной смеси фильтровали, а затем анализировали методом ВЭЖХ.

Методика идентификации сахаридов с использованием ВЭЖХ

Определение содержания моносахаридов в реакционной смеси осуществляли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. В ходе анализа использовалась хроматографическая система «Хроматэк-Кристалл ВЭЖХ 2014» (ЗАО СКБ "Хроматэк", Россия), оснащенная рефрактометрическим детектором, вакуумным дегазатором, термостатом колонок, изократическим насосом с автоматической промывкой плунжеров, системой очистки растворителя, игольным портом и аналитической колонкой из нержавеющей стали. В качестве неподвижной фазы использовали полимерный носитель Reprogel-H. Колонка имела 15000 теоретических тарелок, а коэффициенты асимметрии пиков не превышали 1.005. В качестве подвижной фазы применяли подкисленную серной кислотой воду. Скорость подачи элюента составляла 0.5 мл/мин, давление на входе в колонку – 48 атм. Хроматографический анализ проводился при 30 °C. Время анализа – 60 минут. Концентрацию сахаров определяли по стандартным веществам и соответствующим градуировочным зависимостям с применением сорбозы и других сахаров. Идентификацию пиков проводили по временам удерживания, затем рассчитывали отношение суммы площадей пиков моносахарида к площади пика внутреннего стандарта и определяли концентрацию сахарида по калибровочным кривым. Для построения калибровочных кривых готовили серию калибровочных растворов моносахаридов (1 %, 2 %, 3 %, 4 %). Процесс каталитического окисления L-сорбозы изучали при различных условиях: изменяя состав катализатора, температуру, продолжительность процесса и способ добавления подщелачивающего агента.

Результаты и их обсуждение

Анализ научной литературы [1-3] показал, что наиболее эффективными катализаторами окисления L-сорбозы, являются металлы платиновой группы, осажденные на различных носителях. В связи с этим, в рамках настоящего исследования была выполнена серия экспериментов по каталитическому окислению L-сорбозы с использованием платиновых гетерогенных катализаторов, нанесенных на Al_2O_3, SiO_2, MN-270 (сверхсшитый полимер), с содержанием Pt, равным 3 %.

С целью выявления закономерностей воздействия температуры на процесс превращения L-сорбозы в 2-кето-L-гулоновую кислоту, эксперименты проводились в температурном диапазоне от 60 до 80 ˚C. В таблице 1 представлены результаты испытания исследуемых катализаторов.

В ходе исследования сравнивали селективность и конверсию процесса каталитического окисления L-сорбозы на различных катализаторах. Было определено, что значение селективности оказалось выше при использовании катализатора Pt/MN-270 (79.38 %), в свою очередь значение конверсии L-сорбозы также было значительным (58.91 %). Значение селективности и конверсии на платиновом катализаторе на Al_2O_3 составили 76.84 % и 55.76 % соответственно. При использовании катализатора Pt/SiO_2 получили следующие значения селективности и конверсии – 74.14 % и 51.05 % соответственно. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что при использовании полимерного носителя (MN) процесс каталитического окисления L-сорбозы до 2-кето-L-гулоновой кислоты проходит с большим выходом целевого продукта. При

использовании неорганических носителей наблюдаются также высокие показатели ключевых параметров процесса.

Таблица 1. Зависимость селективности и конверсии от условий проведения процесса каталитического окисления L-сорбозы до 2-кето-L-гулоновой кислоты

№ п/п	Температура, ˚С	Состав катализатора	$pH_{нач.}$	$pH_{50\%}$	$pH_{кон.}$	S,%	Конверсия, %
1	60	Pt/Al_2O_3	6.12	8.21	9.23	53.04	48.03
2	70	Pt/Al_2O_3	5.18	7.01	6.12	76.84	55.76
3	80	Pt/Al_2O_3	5.45	7.67	8.41	80.12	23.16
4	60	Pt/SiO_2	6.02	9.11	8.91	49.32	26.63
5	70	Pt/SiO_2	7.28	7.75	7.9	74.14	51.05
6	80	Pt/SiO_2	8.2	5.81	5.23	53.2	58.05
7	60	Pt/MN-270	4.08	8.45	8.48	42.78	42.52
8	70	Pt/MN-270	4.65	7.45	7.99	79.38	58.91
9	80	Pt/MN-270	4.83	6.6	5.55	61.22	56.66

Стоит отметить, что наилучшая селективность была достигнута при 70˚С (79.38 %) и в данных условиях наблюдается лучшая конверсия L-сорбозы до 2-кето-l-гулоновой кислоты (58.91 %). Это свидетельствует о том, что L-сорбоза является термолабильным соединением, превышение температурного порога в 70˚С способствует формированию побочных продуктов окисления, что негативно сказывается на избирательности целевой реакции. Осуществление процесса при 60˚С продемонстрировало невысокие показатели как селективности, так и конверсии исходного вещества.

Выводы

Исследуя зависимость pH реакционной смеси в ходе процесса, можно сделать выводы, что при повышенных значениях pH реакция окисления L-сорбозы проходит с повышенным образованием побочных продуктов реакции, что влияет на селективность процесса. Максимальная селективность (79.38 %) была зафиксирована при температуре 70˚С при использовании катализатора Pt/MN-270, при котором также наблюдалась и наиболее высокая конверсия L-сорбозы в 2-кето-L-гулоновую кислоту (58.91 %). Полученные результаты указывают на термочувствительность L-сорбозы; увеличение температуры сверх 70˚С приводит к формированию побочных продуктов окисления и, как следствие, к падению селективности реакции. При проведении процесса при 60˚С отмечались невысокие показатели как конверсии, так и селективности. Использование платиновых катализаторов на неорганических носителях также является целесообразным, так как они показывают высокий выход целевого продукта.

Список литературы

1. Grünewald E., Prüße U., Vorlop K.D. Analytical challenges in direct oxidation of l-sorbose // Catal. Today. 2011. Vol. 173. P. 76–80.

2. Mallat T., Brtinnimann C., Baiker A. Oxidation of L-sorbose with molecular oxygen on platinum modified by metals, amines and phosphines. J. Mol. Catal. A: Chem. 1997. Vol. 117. P. 425-438.
3. Mirescu, A., Prüße, U. A new environmental friendly method for the preparation of sugar acids via catalytic oxidation on gold catalysts // Appl. Catal. B Environ. 2007. Vol. 70. N 1. P. 644-652.

Study of the effect of the physical and chemical parameters of the reaction on the completeness of the catalytic oxidation of L-sorbose to 2-keto-L-gulonic acid

Tsvetkov D.Yu.,* Petrova A.I., Lakina N.V., Doluda V.Yu., Sulman M.G.
**Student*
Tver State Technical University, Department of Chemical Technology, Tver, Russia
E-mail: dm.cwetkow@mail.ru

The features of the catalytic oxidation of L-sorbose on heterogeneous catalysts include the choice of a suitable catalyst, reaction conditions (temperature, pH of the medium, and process time). The purpose of this work is to investigate the features of the catalytic oxidation of L-sorbose on various heterogeneous catalysts and to evaluate the influence of various factors on the efficiency of the process. In this work, three types of heterogeneous platinum catalysts known from the literature were used for the oxidation of L-sorbose under various reaction conditions. All samples were analyzed using HPLC. Selectivity with respect to 2-keto-l-gulonic acid was determined based on these analytical data.
Keywords: oxidation of L-sorbose, catalytic oxidation, heterogeneous catalysts

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-394-398
УДК 536.63

Низкотемпературная теплоемкость 6-(4-метоксифенил)-1,5-диазабицикло[3.1.0]гексана

Чумаков А.А.,[1*] Кузнецов В.В.[2], Дружинина А.И.[1]

**Студент, 4 курс*
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: conditer2005@yandex.ru

Исследованное соединение, 6-(4-метоксифенил)-1,5-диазабицикло[3.1.0]гексан (МФДАБГ), относится к классу производных диазиридина. Синтез и очистка образца МФДАБГ проведены в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН. Структура полученного соединения была проконтролирована спектроскопическими методами. Очистка вещества проведена путем многократной перекристаллизацией из диэтилового эфира. Чистота образца оценена методом элементного анализа. Теплоемкость МФДАБГ определена методом низкотемпературной адиабатической калориметрии в интервале температур 6–350 K. Найдены основные термодинамические функции S_{m}^{0}, $\Delta_{0}^{\mathrm{T}}H_{\mathrm{m}}^{0}$, $\Delta_{0}^{\mathrm{T}}G_{\mathrm{m}}^{0}$, *и энтропия образования при 298.15 K,* $\Delta_{\mathrm{f}}S_{\mathrm{m}}^{0}$. *Используя экспериментальные литературные данные по энтальпии образования при 298.15 K, расчитана свободная энергия Гиббса образования,* $\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{0}$.

Ключевые слова: 6-(4-метоксифенил)-1,5-диазабицикло[3.1.0]гексан, калориметрия, теплоемкость, основные термодинамические функции, абсолютная энтропия

Исследованное в настоящей работе соединение, 6-(4-метоксифенил-1,5-диазабицикло[3.1.0]гексан, (МФДАБГ, $C_{11}H_{14}N_2O$) (рис. 1) относится к классу производных диазиридина. Соединения этого класса играют важную роль в различных областях науки и техники. Производные диазиридина используются в ходе синтетических исследований для получения различных полициклических азотистых органических соединений, перспективных биологически активных соединений, фармацевтических препаратов, агрохимикатов [1]. Отдельные производные диазиридина рассматриваются в качестве горючих компонентов различных двигательных установок [2]. Однако, работы по экспериментальному изучению термодинамических свойств диазиридинов в литературе практически отсутствуют. [3]. Теплоемкость, полученная в этой работе, пополнит термодинамические характеристики этого соединения.

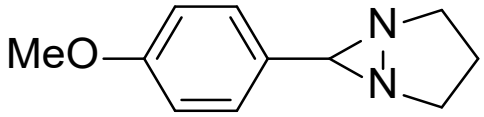


Рис. 1. Структурная формула МФДАБГ

Синтез и очистка образца МФДАБГ проведены в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук [4]. Структура полученного соединения была проконтролирована спектроскопическими методами. Очистка вещества проведена путем многократной перекристаллизацией из диэтилового эфира. Чистота образца

оценена методом элементного анализа (масс. %): C = 69.54±0.2 (69.45); H = 7.30±0.3 (7.42); N = 14.89±0.3 (14.73), в скобках приведены теоретически рассчитанные значения элементов.

Низкотемпературная теплоемкость соединений определена методом вакуумной адиабатической калориметрии. Установка включает адиабатический калориметр и компьютерно-измерительную систему АК-11 с персональным компьютером [5]. Работа установки проверена на эталонном образце меди (99.95 мол. %). Средние отклонения экспериментальных значений теплоемкости от прецизионных литературных данных [6] рассматриваются как экспериментальные неопределенности прибора при определении теплоемкости и составляют 2% в диапазоне температур (5-20) K, 1% в (20-40) K, 0.4% в (40-80) K и 0.2% в (80-350) K. Погрешность определения температуры составляет $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ K во всем диапазоне температур 5-350 K. Взвешивание образца проводили на весах фирмы *Mettler* с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г. Масса МФДАБГ, приведенная к вакууму, составила 0.65999 гр (ρ = 1.240 г·см$^{-3}$ [7]).

Теплоемкость перекристаллизованного МФДАБГ определена в интервале температур 6-350 K (Рис. 2). Воспроизводимость кривой составила 0.05-0.2%.

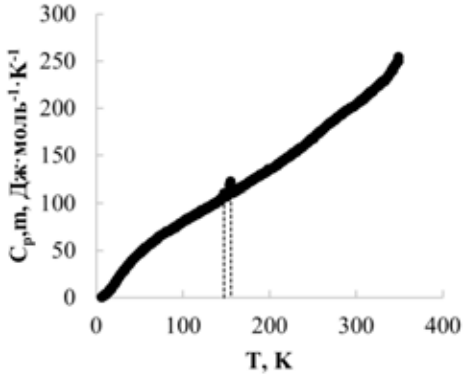


Рис. 2. Температурная зависимость экспериментальной молярной теплоемкости МФДАБГ

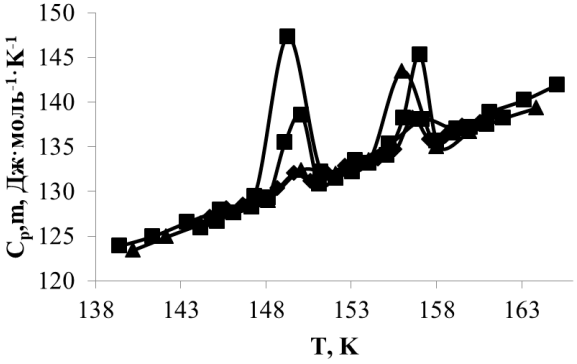


Рис. 3. Температурная зависимость экспериментальной молярной теплоемкости МФДАБГ в области аномалий.

На кривой $C_{p,m}$ обнаружены два скачка теплоемкости в области (143-163) K. В этой области было проделано четыре независимых прохода с температурным «шагом» 1 и 2 K (Рис. 3). Расчёт энтальпии и энтропии переходов по экспериментальным данным показал низкую воспроизводимость: их значения заметно изменялись при разных проходах, так как крупный «шаг» измерения (1-2 K) не позволяет точно определить малую площадь аномалий. За температуру каждой аномалии (T_{an}) была принята температура при максимальном значении скачка теплоемкости. Полученные характеристики аномалий приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Температуры аномалий на кривой теплоемкости МФДАБГ

Свойство	I-проход	II-проход	III-проход	IV-проход	Среднее
Аномалия I					
$T_{an\ I}$, K	149.67	150.10	150,09	149,28	149.8±0.3
Аномалия II					
$T_{an\ II}$, K	156.60	157.02	156,01	157,21	156.7±0.4

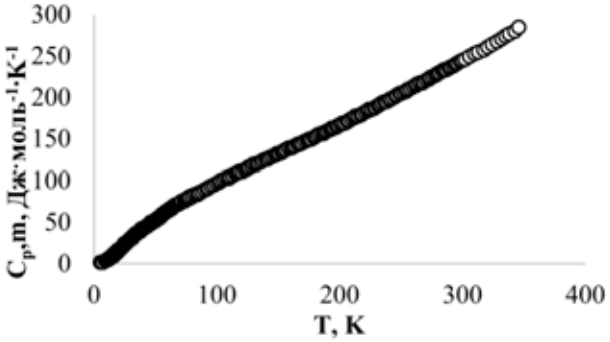


Рис. 4. Температурная зависимость экспериментальной молярной теплоемкости МФДАБГ после удаления диэтилового эфира

Можно предположить, что тепловые аномалии при 149.8±0.3 K и 156.7±0.4 K на кривой теплоемкости вызваны небольшой примесью остаточного растворителя – диэтилового эфира, из которого был перекристаллизован МФДАБГ. Диэтловый эфир при T = 149.86 K имеет твердофазный переход, а при T = 156.92 K плавление [8]. В работе [9] приведенные кристаллографические данные показывают аналогичную способность растворителя-ацетона образовывать кристаллические включения внутри молекулярных кристаллов при их кристаллизации из ацетона. Таким образом, плавление диэтилового эфира, заключенного в кристаллическую структуру МФДАБГ, можно рассматривать как причину аномалий, наблюдаемых на Рисунке 3. Для удаления примесей диэтилового эфира из кристаллов МФДАБГ была проведена дополнительная очистка образца. Вещество выдерживали в вакуумной сушильной камере BINDER при p = 7,6 мм рт.ст. и T = 40°C в течение 5 часов. Теплоемкости, измеренные у высушенных таким образом кристаллов, представлены на Рисунке 4.

Экстраполяцию теплоемкости МФДАБГ (без диэтилового эфира) к 0 K проводили по уравнению Дебая: $C_p(T) = A \cdot T^3$ (2). Коэффициент A, найденный методом наименьших квадратов в температурном интервале 6.01-11.67 K, равен A = (0.002697±0.000038) Дж·моль$^{-1}$·K^{-1} (r^2 = 0.9964). Среднее квадратичное отклонение (СКО) между экспериментальными значениями $C_{p,m}$ и найденными по уравнению (2) составило 2.03 %. что находится в пределах экспериментальной ошибки определения в этой области температур. Экспериментальные данные в области температур 10-350 K сглажены степенными полиномами вида: $C_{p,m}(T) = \sum A_i\,(T)^i$ (1), где A_i – коэффициенты полинома, i – степень полинома. Коэффициенты уравнения (1) приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1), сглаживающие экспериментальные теплоемкости МФДАБГ

	I	II	III	IV
Δ*T*/*K*	8.16-48.33	44.48-88.45	84.57-265.59	261.87-346.09
A_0	8.5248654147E-01	4.7714855991E+02	3.4142109965E+00	-3.6066621197E+04
A_1	-5.5272055520E-01	-3.2188814673E+01	1.0644960755E+00	6.1896778520E+02
A_2	8.6137924896E-02	8.8366247735E-01	-2.7719272136E-04	-4.2304040445E+00
A_3	-1.1063698762E-03	-1.1142799902E-02	-2.1473939851E-05	1.4449734156E-02
A_4	-9.6591846125E-06	6.5923203236E-05	1.1896960317E-07	-2.4633359646E-05
A_5	1.9640220213E-07	-1.4420615937E-07	-1.8220004901E-10	1.6766874442E-08
СКО	0.07270	0.16314	0.09123	0.08617
СКО/%	0.32	0.25	0.06	0.04

Интегрированием полученных полиномов рассчитаны сглаженные термодинамические функции МФДАБГ (Таблица 3).

Таблица 3. Термодинамические функции МФДАБГ (p^0 = 100 kPa)

T /K	$C_{p,m}$ / Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$	S_m^0 / Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$	$H_m^0(T) - H_m^0(0)$/ кДж·моль$^{-1}$	-$[G_m^0(T) - H_m^0(0)]$ / кДж·моль$^{-1}$
Кристалл				
5	0.3371	0.11237	0.00042	0.000142
10	2.6968	0.89893	0.006741	0.002249
50	50.97	34.987	1.1194	0.62993
100	95.693	85.420	4.8839	3.6581
150	130.77	130.977	10.561	9.0858
200	165.48	173.290	17.956	16.702
250	203.48	214.247	27.169	26.393
298.15	241.97	253.343	37.884	37.650
350	288.38	295.468	51.537	51.877

Используя литературные и полученные в работе данные, найдены термодинамические функции образования МФДАБГ при 298.15 K. Энтропия образования, $\Delta_f S_m^\circ$(кр) = -1017.8±1.4 Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$, рассчитана согласно уравнениям образования этих соединений на основании абсолютных энтропий МФДАБГ (Таблица 3**),** C(графит), H_2(г), и N_2(г) [10]. Энтальпия образования, $\Delta_f H_m^\circ$(кр) = 69.6±4.1 кДж·моль$^{-1}$, была определена в работе [3]. Энергия Гиббса образования, $\Delta_f G_m^\circ$(кр) = 373.1±4.1 кДж·моль$^{-1}$, рассчитана по уравнению: $\Delta_f G_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ - T \cdot \Delta_f S_m^\circ$ (3).

Исследование было выполнено в рамках госбюджетной темы "Химическая термодинамика и материаловедение" (АААА-А16-121031300039-1).

Список литературы

1. Kostyanovskii R.G. et al. Synthesis and psychotropic activity of functionally substituted diaziridines and bisdiaziridines // Pharmaceut. Chem. J. (United States). 1987. Vol. 20, No. 6. P. 385-388.
2. Gessner K.J., Ball D.W. Cyclic diamines as potential high energy materials. Thermochemical properties of diaziridine, 1,2-diazetidine, and 1,3-diazetidine // J. Mol. Struc. 2005. Vol. 730, No. 1-3. P. 95-103.
3. Lukyanova V.A. et al. Enthalpy of formation of 6-(4-methoxyphenyl)-1,5-diazabicyclo[3.1.0]hexane: determination by experimental and computational methods // Mend. Comm. 2025. Vol. 35, No. 6. P. 736-738.
4. Kuznetsov V.V. et al. 1,5-Diazabicyclo [3.1.0] hexanes and 1,6-diazabicyclo [4.1.0] heptanes: a new method for the synthesis, quantum-chemical calculations, and X-ray diffraction study // Rus. Chem. Bull. 2003. Vol. 52, No. 3. P. 665-673.
5. Malyshev V.M., Malyshev A.V., Malkin N.A. Abstracts of the XV Symposium with international participation // Publishing House of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk). 2023. P. 306.
6. Douglas T.B., Furukawa G.T., McCoskey R.E. et al. Calorimetric Properties of Normal Heptane From 0° to 520°K // J. Res. Natl. Bur. Stan. 1954. Vol. 53, No. 3. P. 139.
7. Молчанов А.П. и др. Стереоселективность присоединения 1,3-диполярофилов к 6-арил-1,5-диазабицикло[3.1.0]гексанам // Журнал органической химии. 2003. Т. 39, №. 9. С. 1410-1417.
8. Counsell J.F., Lee D.A., Martin J.F. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part XXVI. Diethyl ether // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 313-316.

9. Katzsch F., Weber E. Crystalline inclusion properties of new pyridine and thiophene modified wheel-and-axle diol hosts // CrystEngComm. 2015. Vol. 17, No. 13. P. 2737-2753.
10. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA key values for thermodynamics // Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.

Low-temperature heat capacity of 6-(4-methoxyphenyl)-1,5-diazabicyclo[3.1.0]hexane

Chumakov A.A.,[1*] Kuznetsov V.V.,[2] Druzhinina A.I. [1]

**Student, 4th year*

[1]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

[2]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

E-mail: conditer2005@yandex.ru

The heat capacity of 6-(4-methoxyphenyl)-1,5-diazabicyclo[3.1.0]hexane was determined in the temperature range of 6-350 K using low-temperature vacuum adiabatic calorimetry. Based on the obtained data, the main thermodynamic functions and the entropy of formation at 298.15 K were calculated. Using experimental literature data on the enthalpy of formation at 298.15 K, the Gibbs free energy of formation was found.

Keywords: 6-(4-methoxyphenyl)-1,5-diazabicyclo[3.1.0]hexane, calorimetry, heat capacity, main thermodynamic functions, absolute entropy

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-399-404
УДК 621.6+546.72+ 546.821+ 546.112

Водородсорбционные характеристики модифицированных интерметаллидов TiFe и их композитов

Шамов И.Д.,* Санин В.В., Арбузов А.А., Лотоцкий М.В., Тарасов Б.П.

**Аспирант 3 г.о.*
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия
E-mail: shamovid@icp.ac.ru

Изучены фазовый состав, микроструктура, закономерности активации и водородсорбционные характеристики интерметаллических сплавов TiFe и композитов на их основе. Исследовано влияние на сорбцию водорода методов получения, добавок мишметалла (Mm), присутствия катализатора при активации в шаровой мельнице. Показано, что плавка Ti и Fe с добавкой Mm приводит к образованию на поверхности сплава участков, обогащенных оксидами редкоземельных металлов, что активирует процесс поглощения водорода сплавами. Обработка сплавов в шаровой мельнице в атмосфере водорода с добавкой никель-графенового катализатора смягчает условия активации композитов и улучшает кинетику гидрирования.

Ключевые слова: хранение водорода, интерметаллиды, титан, железо, сплав, водород-аккумулирующий композит, водородсорбционные характеристики, никель-графеновый катализатор

Хранение и транспортировка водорода остаются ключевой проблемой водородных энерготехнологий из-за его крайне низкой плотности [1]. Промышленные методы основаны на компримировании водорода до высоких давлений или ожижении при сверхнизких температурах, что связано с высокими энергозатратами, необходимостью дорогого оборудования, проблемами безопасности и потерями водорода. Для систем хранения водорода малого и среднего масштаба перспективны системы на основе низкотемпературных металлогидридов, обратимо поглощающих и выделяющих водород, которые обеспечивают высокую плотность хранения, умеренные давления и температуры, а также меньшие энергозатраты. Гидридообразующий сплав TiFe дешевле и доступнее коммерчески используемого $LaNi_5$, однако быстро деградирует из-за чувствительности к загрязнению кислородом и парами воды, что ограничивает его применение [2].

Цель работы – изучение фазового состава, микроструктуры, закономерностей активации и водородсорбционных характеристик интерметаллических сплавов TiFe и композитов на их основе в зависимости от метода получения, предварительной активации в присутствии никель-графенового катализатора или активации без катализатора.

Экспериментальная часть

Приготовлены четыре сплава с близким к стехиометрическому соотношениями Ti:Fe методами дуговой плавки (ДП) (образец **1**) и индукционной плавки (ИП) (образцы **2-4**) с добавлением 2 мас. % мишметалла (Mm) (образцы **3-4**) и без добавок (образец **2**) в атмосфере Ar. Использованы 2 методики загрузки металлов:

1. Навески металлов загружали и плавили одновременно (образцы **1–3**);
2. Рафинировали железо, затем загружали остальные компоненты (образец **4**).

Химический состав образцов после плавки определен методами атомно-эмиссионной спектроскопии (для основных элементов) и с использованием элементного анализатора LECO ONH836 (Leco Ltd, USA) (для кислорода). Фазовый состав сплавов определен с помощью рентгенофазового анализатора AERIS (PANalytical). Морфологию поверхности и элементное распределение анализировали посредством СЭМ с EDX на растровом электронном микроскопе SM-32A (Melytec, KHP) с детектором рентгеновского излучения Xplore 30.

Активацию образцов проводили методом вакуумного нагрева с последующим гидрированием с начальным давлением 35 атм (образцы **2–4**) и 44 атм (образец **1**) в установке H-SORB 2600 (Gold APP Instruments, China).

Никель-графеновый катализатор (Ni/ГПМ) катализатор синтезирован по методике, описанной в [3]. Содержание никеля в катализаторе 20 мас.%. 2 мас.% катализатора (Ni/ГПМ) добавили к образцам **3** и **4**. Формирование композитов проводили в шаровой мельнице Pulverisette 6 (Fritsch GmbH) по методике, описанной в работе [4]. Полученные композиты Ni/ГПМ и TiFe анализировали методом СЭМ с EDX. Была проведена активация композитов с использованием шаровой мельницы при 100 об/мин в среде водорода.

Результаты и обсуждение

Состав образцов

Детали синтеза и данные элементного анализа полученных сплавов суммированы в таблице 1. Установлено, что соотношение Ti : Fe составляет от 0.98 до 1.11, а добавление Mm при ИП снижает содержание примесного кислорода в 2–3 раза.

Таблица 1. Детали синтеза и элементный анализ сплавов TiFe

№ образца	Метод плавки	Порядок загрузки металлов	Добавка Mm, мас.%	Отношение Ti/Fe		[O], мас.%
				Расчет	Результат анализа	
1	Дуговая	Одновременно	0.0	1.10	1.04	0.100
2	Индукционная	Одновременно	0.0	1.00	0.98	0.130
3	Индукционная	Одновременно	2.0	1.00	1.11	0.037
4	Индукционная	Загрузка компонентов после рафинации железа	2.0	1.05	1.05	0.050

Дифрактограмма образцов **1-3** приведена на рис. 1. Содержание фазы TiFe в образцах составляет более 84 мас.%. Наибольшее содержание фазы TiFe (96.3 мас.%) наблюдается в образце **3**, приготовленном с добавлением 2 мас.% Mm и с загрузкой всех материалов в тигель одновременно.

Элементное картирование (рис. 2) подтвердило однородное распределение Ti и Fe в матрице. Известно, что в TiFe сплавах примесными фазами являются кислородсодержащая фаза η- $Ti_4Fe_2O_{1-x}$ и фаза Лавеса C14 – $TiFe_2$ [2]. В образце **3** обнаружено небольшое (<1.5 мас. %) содержание η-фазы (см. рис.1-2). В образцах **3** и **4** обнаружены включения, обогащённые Ce и La, соответствующие оксидам редкоземельных металлов. В образце **4** таких включений было значительно меньше, что свидетельствует об эффективном удалении шлака при оптимизированной технологии плавки.

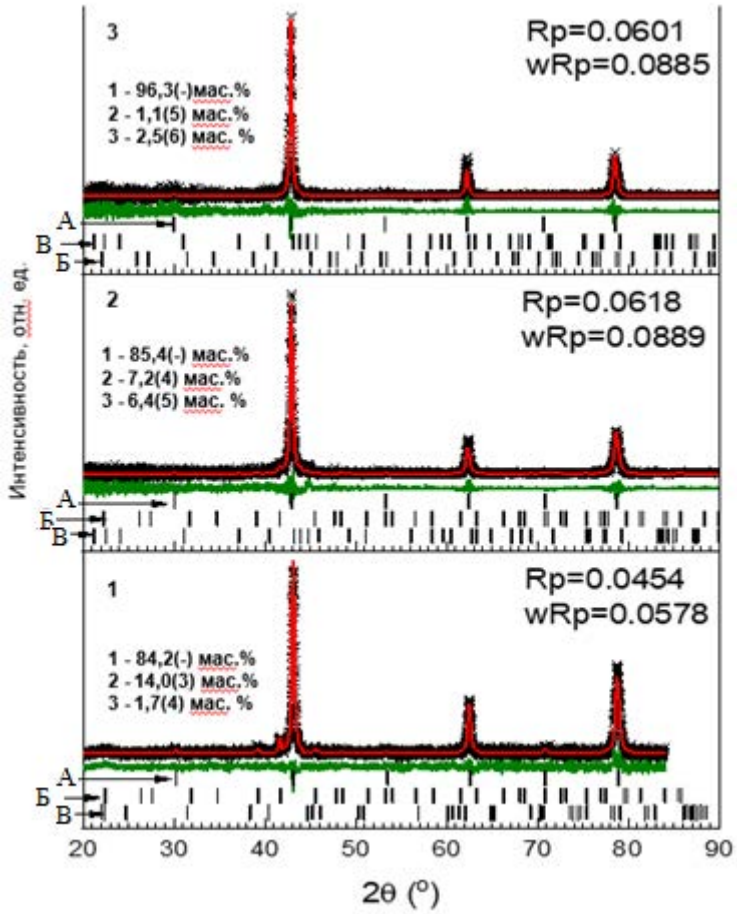


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов **№1–3**. Нижние отметки – рассчитанные положения пиков составляющих фаз: TiFe (А), η-$Ti_4Fe_2O_{1-x}$ (Б) и C14 – $TiFe_2$ (В).

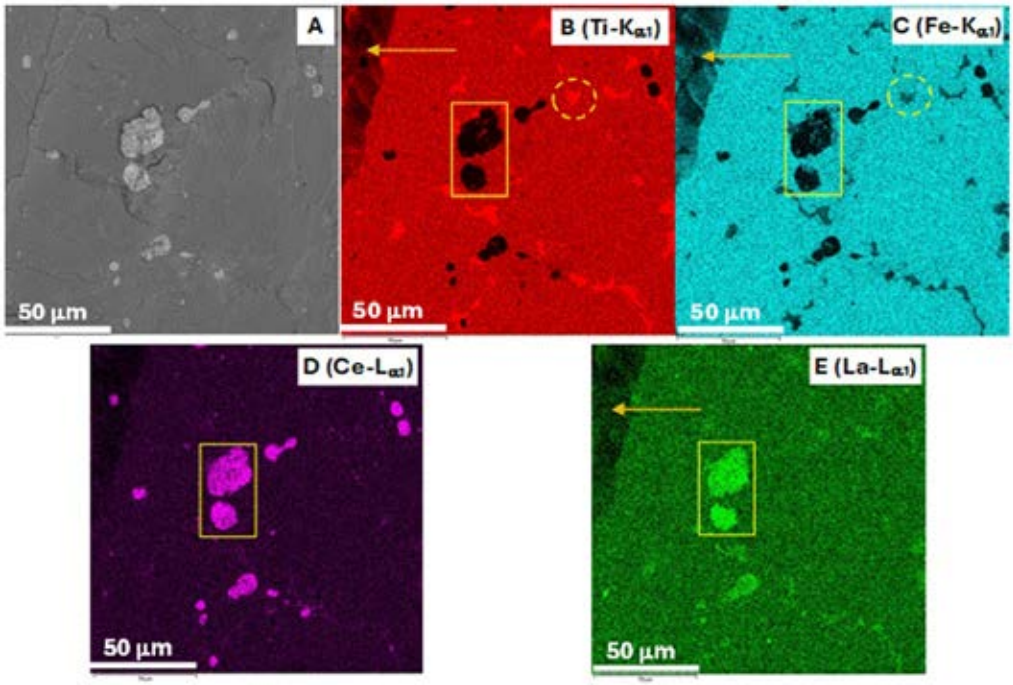


Рис. 2. Микрофотография (А) и элементное картирование (В–Е) образца **3**. Включения редкоземельных оксидов и богатой титаном фазы η-$Ti_4Fe_2O_{1-x}$ показаны прямоугольниками (сплошная линия) и кружками (пунктирная линия) соответственно.

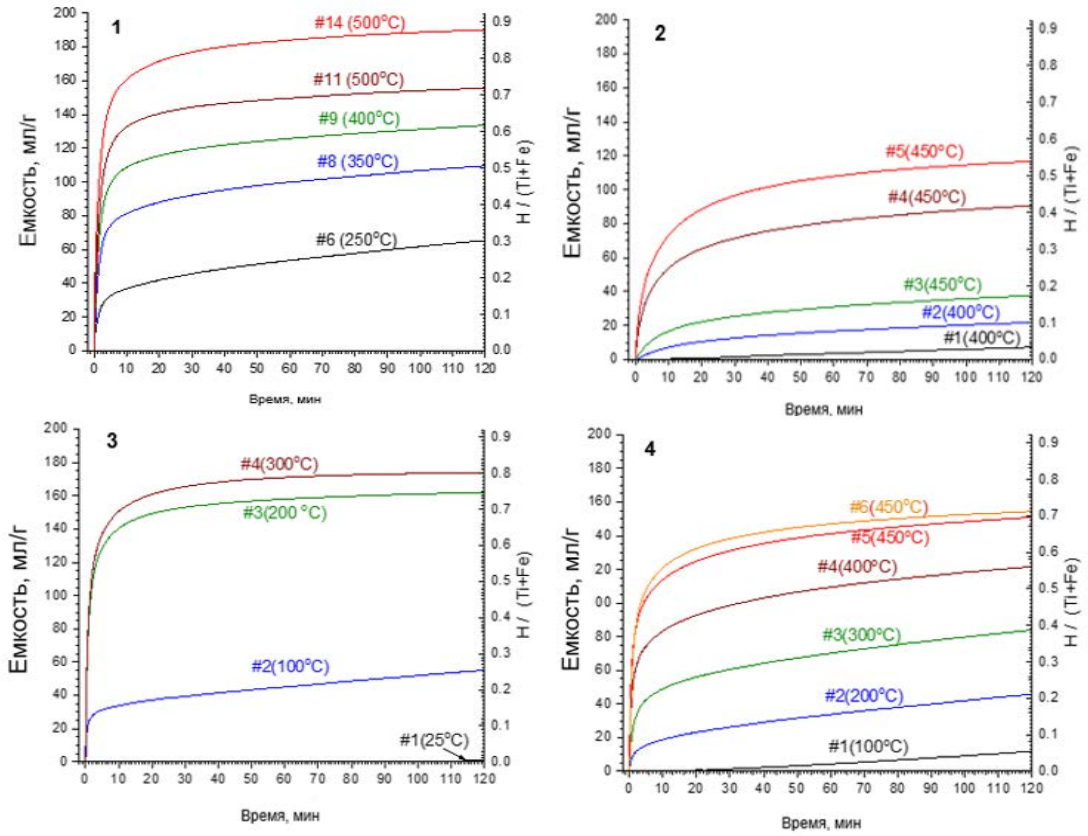


Рис. 3. Поглощение водорода образцами **1–4** при комнатной температуре после вакуумной откачки. Цифры над линиями – номер цикла активации и температура вакуумной откачки.

Активация в водороде

Результаты активации образцов приведены на рис. 3.

Сплавы **1-2**, приготовленные без добавления Mm, требовали многократных циклов вакуумного нагрева до 400–500°C для начала гидрирования. Это связано с эффектом пассивации TiFe плотными поверхностными оксидами. Сплошной слой оксидов может быть частично разрушен путем нагрева сплава до высоких температур [5-7].

Сплав **3** начинал поглощать водород уже после вакуумной откачки при комнатной температуре на первом цикле и достигая ёмкости 180 мл/г после отжига при 300 °C. Сплав **4** активировался несколько хуже, для чего требовался отжиг при 450 °C.

Акцтивация сплавов шаровым помолом в присутствии катализатора

Получено, что в катализаторе Ni/ГПМ частицы никеля размером 10–50 нм равномерно распределены на графеноподобной поверхности (рис. 4, *а, б*). Для формирования композита TiFe с добавлением 2 мас.% Ni/ГПМ катализатора были выбраны образцы **3** и **4**, как показавшие лучшие результаты при активации вакуумным нагревом. Анализ микрофотографий композита (рис. 4, *в, г*) и элементное картирование образцов после шарового помола (рис. 4, *д, е*) показал, что катализатор распределён по поверхности частиц TiFe неравномерно, образуя агломераты размером до 30–50 мкм.

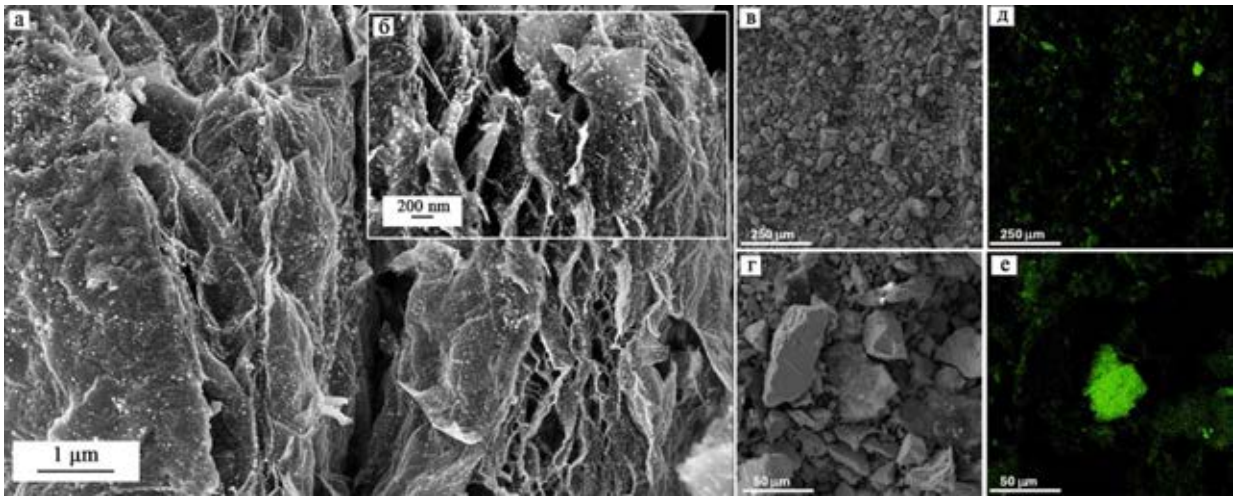


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ: *а,б*) Ni/ГПМ катализатор (светлые точки – кластеры никеля); *в ,г*) композит: TiFe (образец **3**)+Ni/ГПМ; *д,е*) распределение атомов Ni на поверхности композита после шарового помола.

Анализ результатов активации композитов в шаровой мельнице показал, что такая обработка активировала сплавы, а катализатор Ni/ГПМ обеспечил синергетический эффект (рис. 5). Полученный композитный материал после вакуумной откачки при комнатной температуре поглощал водород до 75 % от максимальной водородоёмкости всего за 5 мин. Эффект наиболее выражен для сплава **3**. Для композита на основе сплава **3** была достигнута водородоёмкость 200 мл/г, что близко к стехиометрическому соединению $TiFeH_2$, сокращено время достижения полной ёмкости и устранена необходимость в активации методом вакуумной откачки с нагревом.

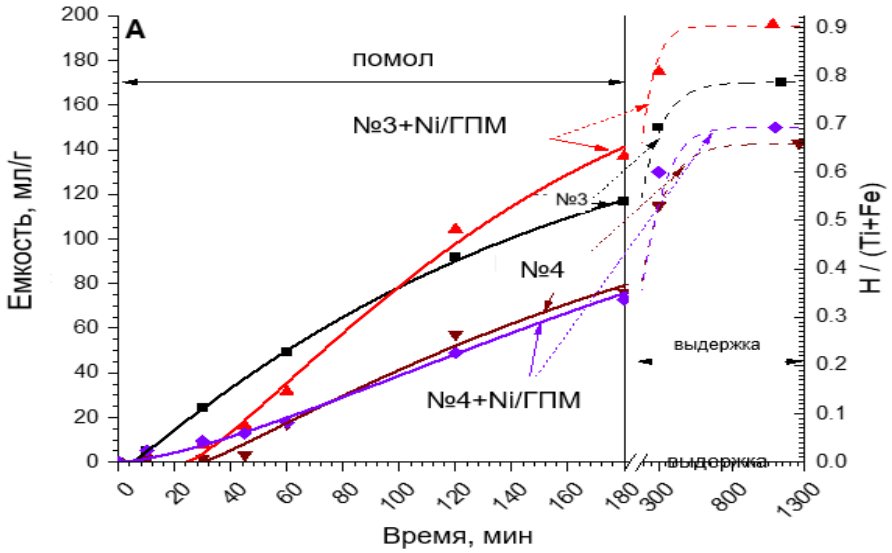


Рис. 5. Сравнение поглощения водорода чистых образцов и с добавлением Ni/ГПМ катализатора после активации шаровым помолом

Выводы

Вакуумная индукционная плавка с одновременной загрузкой навесок Fe, Ti и Mm обеспечивает получение сплава с наиболее мягкими условиями активации благодаря: 1) присутствию остаточных оксидов редкоземельных металлов, создающих

неоднородности в поверхностном оксидном слое; 2) наличию примесей фазы η-$Ti_4Fe_2O_{1-x}$; 3) увеличению отношения Ti:Fe до 1.11.
Применение технологии с поэтапным введением компонентов приводит к образованию однофазного модифицированного TiFe, активация которого требует высокотемпературных циклов (400–450 °C).
Шаровой помол в присутствии добавки катализатора Ni/ГПМ существенно смягчает активацию, в результате чего полученные композиты TiFe+Ni/ГПМ приобретают способность быстро поглощать водород.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23–13-00418, https://rscf.ru/project/23–13-00418/.

Список литературы

1. Lototskyy M.V., Tarasov B.P., Yartys V.A. Gas-phase applications of metal hydrides // J. Energy Storage 2023. Vol. 72. Art. 108165.
2. Лотоцкий М.В., Дэвидс М.В., Фокин В.Н. и др. Водород-аккумулирующие материалы на основе сплавов титана с железом (обзор) // Теплоэнергетика 2024. № 3. С. 85–101.
3. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А. и др. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения. // Патент РФ 266023. 2018. Бюл. № 19.
4. Арбузов А.А., Лотоцкий М.В., Санин В.В. и др. Формирование и исследование водород-аккумулирующих композитов TiFe с железо-графеновым катализатором для хранения водорода // Журнал прикладной химии. 2025. Т. 98(11-12). С. 600–608.
5. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Arbuzov A.A. et al. Influence of preparation and processing routes on the activation and hydrogen sorption performance of hydrogen storage alloys based on TiFe intermetallic // J. Alloys Compd. 2025. Vol.1047. Art. 184886
6. Liu H., Zhang J., Sun P. et al. An overview of TiFe alloys for hydrogen storage: Structure, processes, properties, and applications // J. Energy Storage 2023. Vol. 68. Art. 107772.
7. Santhosh A., Kang S., Keilbart N. et al. Influence of near-surface oxide layers on TiFe hydrogenation: mechanistic insights and implications for hydrogen storage applications // J. Mater. Chem. A. 2023. №11. P. 18776–18789.

Hydrogen absorption characteristics of modified TiFe intermetallides and their composites

Shamov I.D.,* Sanin V.V., Arbuzov A.A., Lototsky M.V., Tarasov B.P.
**Graduate student.*
Institute of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia
E-mail: shamovid@icp.ac.ru

The phase composition, microstructure, activation condition, and hydrogen sorption characteristics of TiFe intermetallic alloys and composites based on them have been studied. The effect of synthesis method, additives of mishmetall (Mm), and the presence of a catalyst during activation in a ball mill on hydrogen sorption has been studied. It is shown that melting of Ti and Fe with the addition of Mm leads to the formation of areas on the alloy surface enriched in rare-earth metal oxides, which activates the process of hydrogen sorption by the alloys. The processing of alloys in a ball mill in a hydrogen atmosphere with the addition of a nickel-graphene catalyst softens the activation conditions of composites and improves the kinetics of hydrogenation.
Keywords: hydrogen storage, intermetallides, titanium, iron, alloy, hydrogen storage composite, hydrogen absorption characteristics, nickel-graphene catalyst

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-405-407
УДК 543.442

Высокотемпературная реакторная ячейка с контролируемой атмосферой для «in situ» синхротронных рентген-дифракционных исследований

Шептун И.Г.,[1*] Серегин А.Ю.,[2] Грапенко О.Ю.,[1] Шуваева В.А.,[1] Тер-Оганесян Н.В.[1]

**Младший научный сотрудник, аспирант*
[1]Южный федеральный университет, научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия
[2]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований, Москва, Россия
E-mail: sheptun@sfedu.ru

Разработана высокотемпературная дифракционная ячейка TDC SR 600 для проведения in situ синхротронных рентгендифракционных исследований фазовых переходов и структурных преобразований функциональных материалов. Устройство обеспечивает нагрев образцов в диапазоне 25–600 °C с точностью поддержания температуры ±0.5 °C. Конструкция адаптирована к условиям станции РКФМ КИСИ НИЦ «Курчатовский институт» и ориентирована на задачи импортозамещения. Предусмотрена возможность расширения функционала для работы в контролируемых газовых атмосферах и вакууме, а также проведения экспериментов с приложением электрического поля. Внедрение установки расширяет экспериментальные возможности исследования высокоэнтропийных оксидов и других перспективных материалов.

Ключевые слова: in situ дифракция, синхротронное излучение, фазовые переходы, высокотемпературная ячейка, функциональные материалы, высокоэнтропийные оксиды, катализаторы

Исследование фазовых переходов, процессов кристаллизации и структурных преобразований в функциональных материалах требует применения методов, позволяющих регистрировать изменения кристаллической структуры в режиме in situ. Особенно актуальны такие исследования при изучении термически индуцированных превращений, твёрдофазного синтеза и каталитических процессов, протекающих при повышенных температурах. Использование синхротронного излучения обеспечивает высокую интенсивность пучка и позволяет проводить высокоточные рентгендифракционные измерения с малым временем экспозиции. Однако реализация подобных экспериментов невозможна без специализированных реакторных ячеек, обеспечивающих стабильность температурного режима и воспроизводимость геометрии эксперимента. В этой связи разработка отечественных устройств для in situ исследований является важной задачей современной аналитической химии и материаловедения.

Экспериментальная часть

В НИИ физики Южного федерального университета разработана температурная дифракционная ячейка TDC SR 600, предназначенная для проведения синхротронных рентгендифракционных экспериментов на станции РКФМ НИЦ «Курчатовский

институт». Устройство обеспечивает нагрев образцов в диапазоне 25–600 °C при точности поддержания температуры ±0.5 °C. Нагрев реализуется с использованием высокостабильного резистивного элемента из нихрома, обеспечивающего равномерность температурного поля в зоне расположения образца. Конструкция выполнена в виде компактной печи с алюминиевым корпусом и рентгенопрозрачными окнами из полиметилметакрилата.

Образец фиксируется в неизменном положении относительно пучка, что минимизирует геометрические искажения дифракционной картины при нагреве. Конструкция допускает установку графитового купола для съёмки полюсных фигур и текстурных исследований. Предусмотрена возможность использования ячейки для работы в контролируемых газовых атмосферах (Ar, N_2, O_2, и другие газы) и вакууме. Это позволяет проводить исследования термокаталитических реакций, процессов окисления, восстановления и разложения.

Для расширения области применения разработан адаптер для лабораторного рентгеновского дифрактометра (геометрия θ–2θ и θ–θ). Адаптер обеспечивает механическую совместимость ячейки с лабораторным гониометром дифрактометров ДРОН 8 и позволяет использовать устройство вне синхротронной станции. Таким образом, возможна предварительная отработка методик нагрева и каталитических экспериментов в лабораторных условиях с последующим переносом исследования на синхротронный источник. Конструкция адаптера обеспечивает соосность с осью гониометра и сохранение геометрии эксперимента, при необходимости подвижку.

Дополнительно предусмотрено оснащение микропроцессорным контроллером, обеспечивающим автоматическую стабилизацию температуры и параметров газовой среды, регистрацию технологических параметров и интеграцию в систему управления станции или лабораторного комплекса.

Результаты и их обсуждение

Разработанная ячейка ориентирована на задачи импортозамещения и адаптирована к отечественной экспериментальной инфраструктуре. Обеспечена высокая механическая жёсткость конструкции, минимизация тепловых деформаций и стабильность положения образца в процессе нагрева. Проведённые тестовые эксперименты показали отсутствие заметного смещения дифракционных пиков, связанного с термическим дрейфом образца, в диапазоне 25–600 °C.

Наличие газового контура расширяет функциональные возможности установки и позволяет использовать её как компактный дифракционный микрореактор для изучения каталитических процессов. Это особенно актуально при исследовании оксидных катализаторов, высокоэнтропийных перовскитов и материалов для реакций окисления и восстановления. Возможность применения адаптера для лабораторного блока делает установку универсальной платформой для поэтапного исследования: от лабораторных экспериментов до высокоразрешающих синхротронных измерений.

Комплексный подход к проектированию позволил создать модульную систему, способную к дальнейшему расширению функционала, включая проведение экспериментов с приложением электрического поля и исследование плёночных структур.

Выводы

Разработана температурная дифракционная ячейка TDC SR 600 для проведения in situ синхротронных и лабораторных рентген-дифракционных исследований в диапазоне 25–600 °C. Устройство обеспечивает высокую стабильность температурного режима и воспроизводимость геометрии эксперимента. Предусмотрена возможность работы в контролируемых газовых атмосферах и вакууме, что позволяет использовать установку для изучения каталитических и термохимических процессов. Разработан адаптер для

лабораторного дифрактометра, расширяющий область применения устройства. Создание отечественной реакторной ячейки способствует развитию национальной научной инфраструктуры и повышению технологической независимости в области экспериментального материаловедения.

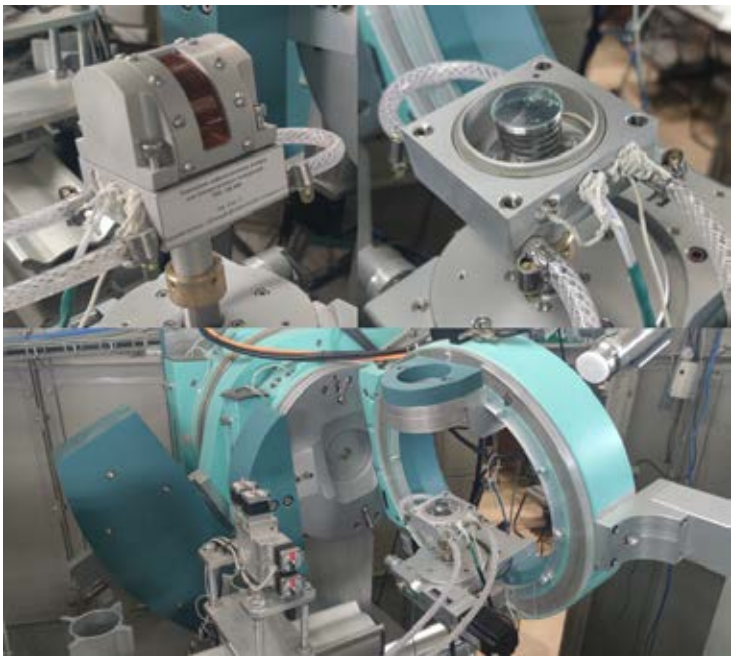


Рис. 1. Высокотемпературная реакторная ячейка с контролируемой атмосферой для «in situ» синхротронных рентген-дифракционных исследований

Список литературы

1. Oswald B.B., Schuren J.C., Pagan D.C., Miller M.P. High-Temperature Reactor Cell with Controlled Atmosphere for In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Studies // Rev. Sci. Instrum. 2013. Vol. 84. Art. 033902.

High-Temperature Reactor Cell with Controlled Atmosphere for In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Studies

Sheptun I.G.,[1*] Seregin A.Yu.,[2] Grapenko O.Yu.,[1] Shuvaeva V.A.,[1] Ter-Oganessian N.V.[1]

**Junior Researcher, Graduate student*

[1]Southern Federal University, Research Institute of Physics, Rostov-on-Don, Russia

[2]National Research Centre "Kurchatov Institute",

[2]Kurchatov Synchrotron Radiation and Neutron Research Complex, Moscow, Russia

E-mail: sheptun@sfedu.ru

A high-temperature diffraction cell TDC SR 600 has been developed for in situ synchrotron X-ray diffraction studies of phase transitions and structural transformations in functional materials. The device provides sample heating in the temperature range of 25–600 °C with temperature stability of ±0.5 °C. The design is adapted to the experimental conditions of the RKFM beamline at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source and is oriented toward import substitution objectives. The system allows further functional expansion for operation in controlled gas atmospheres and vacuum, as well as for experiments under an applied electric field. Implementation of the setup significantly expands the experimental capabilities for studying high-entropy oxides and other advanced functional materials.

Keywords: in situ diffraction, synchrotron radiation, phase transitions, high-temperature cell, functional materials, high-entropy oxides, catalysts

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-408-412
УДК 54-386:546.65:535.34

Синтез, спектральные характеристики и профиль возможной биологической активности комплексных соединений лантана (III), содержащих N- и O- донорные органические лиганды

Шубина А.А.,* Орлова Т.Н.

**Студент 4 курса*
Институт фундаментальной и прикладной химии Ярославского государственного университета имени П.Г. Демидова, Ярославль, Россия
E-mail: annashubina100@gmail.com

В настоящей работе приведены методики синтеза и исследование химическими и физико-химическими методами анализа двенадцати комплексных соединений с органическими лигандами различной природы (N- и O- донорные соединения, в том числе лекарственные вещества). Образование комплексов доказано методами электронной и ИК-спектроскопии, выполнен элементный анализ полученных соединений. Определены константы нестойкости спектрофотометрическим методом. Прогноз биологической активности (PASS Online) выявил появление у комплексов на основе фторхинолонов и доксорубицина противоопухолевых свойств и общее снижение профиля токсичности, что делает полученные соединения перспективными для разработки новых лекарственных средств и функциональных материалов.
Ключевые слова: лантан, электронные спектры поглощения, комплексные соединения, органические лиганды, спектроскопия ИК, константы нестойкости

Комплексы лантаноидов обладают уникальными физико-химическими (люминесцентными, магнитными и спектральными), что способствует их широкому практическому применению в катализе, материаловедении, медицине и аналитической химии [1, 2]. Особую актуальность приобретают координационные соединения на основе биологически активных лигандов, способные проявлять противоопухолевую, антибактериальную и антиоксидантную активность, в ряде случаев превосходящую существующие аналоги среди традиционных лекарственных средств [3, 4].

Целью работы является синтез и исследование физико-химических свойств и профиля возможной биологической активности (прогноз *in silico* с использованием программы PASS Online [5]) двенадцати комплексных соединений лантана (III) со следующими органическими лигандами: никотиновой кислотой $[La(C_5H_4NCOO)_3]$ (**1**), никотиновой кислотой и гексаизотиоцианатохромат(III)-анионом $[La(C_5H_4NCOO)_3][Cr(NCS)_6]$ (**2**), уротропином и метаванадиевой кислотой $La(VO_3)_3 \cdot 8HVO_3 \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 4H_2O$ (**3**), спирокарбоном $[La(C_{11}H_{20}N_4O_2)_2(H_2O)(NO_3)](NO_3)_2$ (**4**), никотиновой кислотой и тетрацианодиамминхромат(III)-анионом $[La(C_5H_4NCOO)_3][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ (**5**), пиперазина адипинатом – образовался адипинат лантана $[La_2(COO(CH_2)_4COO)]$ (**6**), доксорубицином $[La(C_{27}H_{28}NO_{11})_3]$ (**7**), фторхинолонами – энрофлоксацином $[La(C_{19}H_{22}FN_3O_3)_2]Cl_3 \cdot 2H_2O$ (**8**) и левофлоксацином $[La(C_{18}H_{20}FN_3O_4)_2]Cl_3 \cdot 2H_2O$ (**9**), 8-оксихинолином $[La(C_9H_7NO)_3]$ (**10**), габапентином $[La(C_6H_{11}(CH_2)_2NH_2COO)_3]$ (**11**) и тамоксифеном $[La(C_{26}H_{29}NO)]$ (**12**).

Экспериментальная часть

Синтез комплексов проводили в водных и водно-спиртовых средах путём прямого смешения реагентов – водного раствора нитрата лантана (III) и спиртового или водного

раствора лиганда (в зависимости от природы органического соединения). Применен метод встречного синтеза через щелочные соли лигандов для соединений **1, 6, 7, 8, 9, 11**. Установлено, что для двойных комплексных солей сложного строения большое значение имеет порядок добавления реагентов при синтезе и соблюдение pH среды, что сделано посредством добавления 1-2 капель ацетатного буферного раствора (pH=4.5-5.0); это обеспечивает максимальный выход целевого продукта. Лабильные комплексы **1, 8, 9** легко окисляются на воздухе в течение 1-2 недель (приобретают тёмно-коричневый цвет) и требуют хранения в инертной атмосфере. Некоторые комплексные соединения получены сонохимическим методом (при использовании ультразвуковой бани), что позволило ускорить процесс комплексообразования.

ИК-спектры регистрировали на Фурье-ИК спектрометре Perkin Elmer Spectrum 6, электронные спектры – на спектрофотометре ПЭ 5400 УФ (ООО «ЭКРОСХИМ»). Константы нестойкости определяли спектрофотометрическим методом по графикам насыщаемости. Квантово-химические расчёты выполнены в программе ORCA v.5.0.2 методом DFT B3LYP с базисными наборами Sapporo TZP-2012 (лиганды) и Sapporo-DKH3-TZP-2012 (лантаноиды) с учётом сольватации (континуальная сольватационная модель SMD).

Результаты и их обсуждение

Электронная спектроскопия выявила батохромные сдвиги максимумов поглощения (λ_{max}) для всех комплексов, что свидетельствует об изменении электронной структуры лигандов при комплексообразовании. Спектральные характеристики – максимумы поглощения на следующих длинах волн и волновых числах: λ_{max1}=272 нм, λ_{max2}=315 нм, λ_{max3}=255 нм, λ_{max4}=241 нм, λ_{max5}=510 нм, λ_{max6}=210 нм, λ_{max6}=215 нм, λ_{max7}=552 нм, λ_{max8}=336 нм, λ_{max9}=333 нм, λ_{max10}=379 нм, λ_{max11}=296 нм, λ_{max12}=280 нм. Среди исследуемых комплексов наблюдаются переходы двух основных типов: внутрилигандные переходы (n→π*, π→π*) в ультрафиолетовой области спектра и переходы, происходящие с переносом заряда. Наиболее значительные изменения длин волн наблюдались для окрашенных комплексов с ионами Cr^{3+} и VO_3^-, что обусловлено наличием полос переноса заряда от лиганда к d-элементу, имеющих высокую интенсивность и молярные коэффициенты экстинкции ($\varepsilon_2=1.79\cdot10^4$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$, $\varepsilon_3=2.28\cdot10^3$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$, $\varepsilon_5=2.34\cdot10^4$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$). Пример электронного спектра приведен на рис. 1 (соединение **2)**.

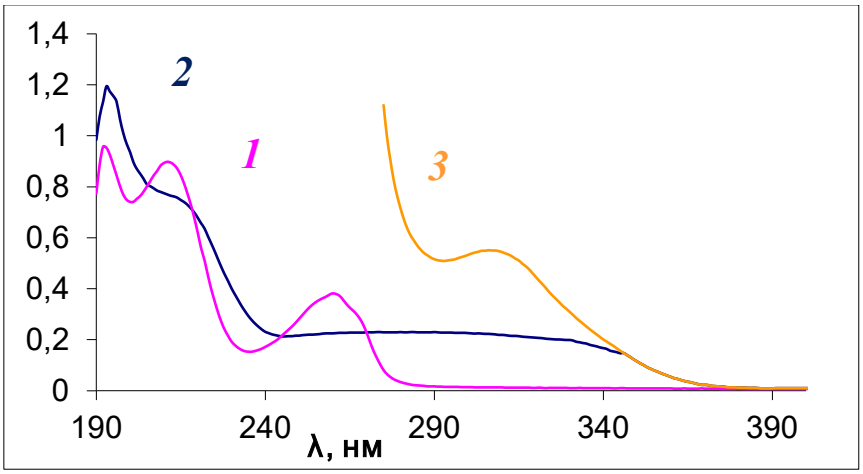
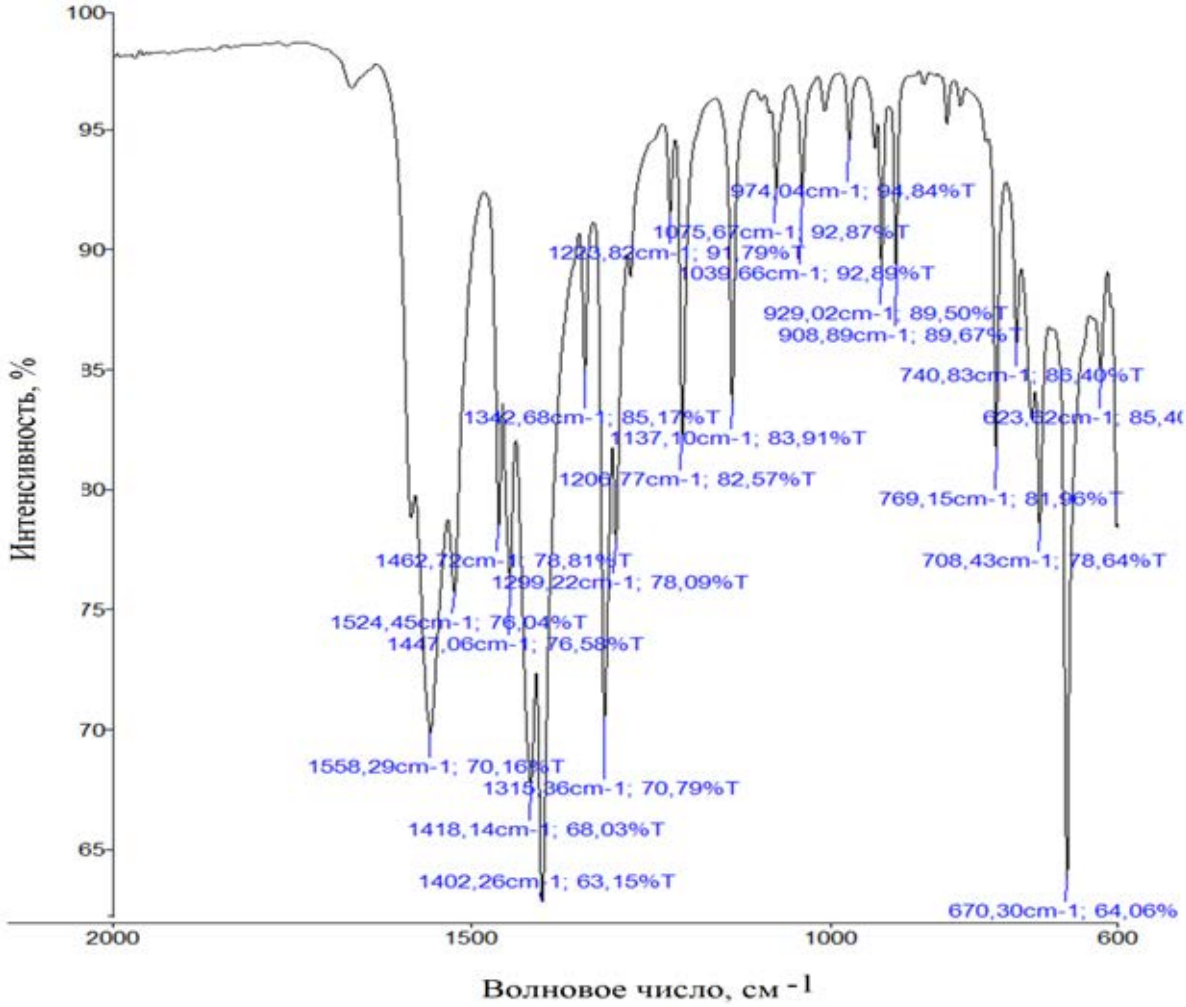
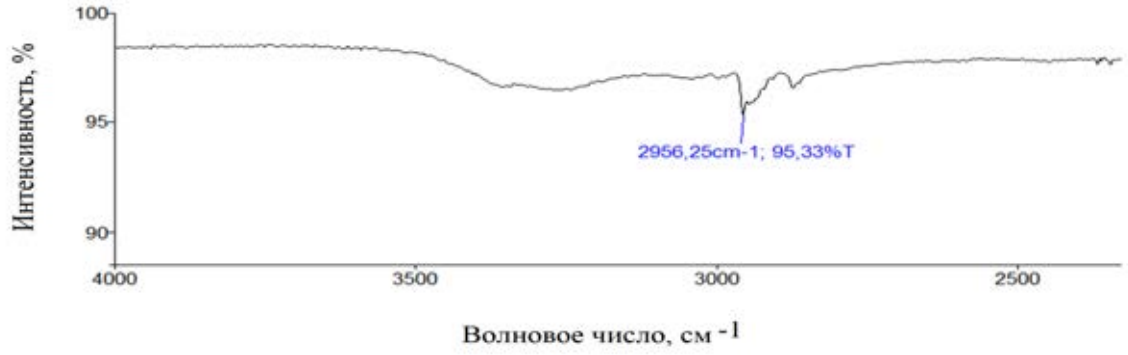


Рис. 1. Электронный спектр комплекса La(III) с никотиновой кислотой и $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ (соединение **2**). Кривые: 1,2 – лиганды, 3 – продукт реакции

В ИК-спектрах соединений наблюдался сдвиг комплекса относительно лиганда в область более низких волновых чисел: ν_1(C=O, с.) = 1546 см$^{-1}$; ν_2(C=O, с.) = 1578 см$^{-1}$, ν_2(NCS) = 1578 см$^{-1}$; ν_3(C-N, сл.) = 1234 см$^{-1}$, ν_3(V=O, вал.) = 1379 см$^{-1}$; ν_4(C=O, с.) = 1636 см$^{-1}$; ν_5(SCN, с.)=2070 см$^{-1}$, ν_5(NH_3, деф.)=1398 см$^{-1}$, ν_5(C=O, с.)=1583 см$^{-1}$; ν_6(C-OH, деф.) = 1135 см$^{-1}$; ν_7(C=O, с.) = 1609 см$^{-1}$; ν_8(COO^-, асимм.) = 1611 см$^{-1}$; ν_9(COO^-, асимм.) = 1614 см$^{-1}$; ν_{10}(OH) = 3047 см$^{-1}$ (исчезновение); ν_{11}(COO^-, асимм.) = 1549 см$^{-1}$; ν_{12}(C-N, сл.) = 1640 см$^{-1}$.



а



б

Рис. 2. ИК-спектр комплекса La(III) с адипиновой кислотой (комплекс **6):**
а) интервал 2000-600 см$^{-1}$; б) интервал 4000-2300 см$^{-1}$

Анализ данных показал, что координация осуществляется преимущественно через атомы кислорода карбоксильной группы **(8, 9),** карбонильной группы (**1, 2, 4, 5, 7, 11**), через гидроксильную группу и атом азота (**10, 12**) и только в единственном случае – через третичный азот (в случае уротропина; комплекс **3**). Пример ИК-спектра комплекса **6** представлен на рис. 2.

При определении констант нестойкости наиболее устойчивым оказались комплексы с уротропином и метаванадиевой кислотой HVO_3 (lg β=19.02). наименее устойчивыми – комплексы с фторхинолонами (lg β=1.32–2.34); данный показатель имеет большое значение при дальнейших исследованиях соединений в физиологических средах (фосфатном буфере и др.).

Квантово-химические расчёты позволили установить оптимальные геометрические параметры комплексов, длины связей La–O (1.96–2.71 Å) и валентные углы: данные предикторы могут быть использованы при дальнейшем анализе «структура – биологическая активность» по ряду параметров (IC_{50}, антибактериальная активность и т.д.). Показано, что образование комплекса с пиперазина адипинатом через гидроксильную группу адипиновой кислоты термодинамически более выгодно (ΔH = –635.32 ккал/моль), чем через атом азота пиперазина (ΔH = –483.66 ккал/моль).

In silico анализ соединений, проведённых в программе PASS Online [5], выявил изменение профиля биологической активности комплексов лантана (III) относительно исходных лигандов: у комплексов с фторхинолонами (энрофлоксацин, левофлоксацин) обнаружена ранее не характерная для них противоопухолевая активность в отношении множественной миеломы (P_a возросла с 0.282–0.342 до 0.633–0.697). У комплекса с доксорубицином отмечено снижение вероятности побочных эффектов (гипотония – на 60%, ототоксичность – на 20%, поражение кожи – на 66%). Комплекс с пиперазина адипинатом показал повышенную эффективность при терапии фобических расстройств (P_a = 0.932).

Выводы

Строение и состав синтезированных 12 целевых комплексов лантана с биологически активными лигандами различной природы подтвержден данными электронной и ИК-спектроскопии. Высокая устойчивость соединений, содержащих в структуре d-элементы (с уротропином и HVO_3), дает перспективы при применении их в материаловедении. Низкая устойчивость комплексов для производных фторхинолонов позволяет их рассматривать как потенциальных полезных кандидатов для дальнейших *in vivo* и *in vitro* исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (программа «УМНИК»), договор 19958ГУ/2025 от 10.12.2025.

Список литературы

1. Bünzli J.-C. G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging // Chem. Rev. 2010. Vol. 110, № 5. P. 2729–2755.
2. Eliseeva S. V., Bünzli J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39, № 1. P. 189–227.
3. Kostova I., Traykov T. Lanthanides as anticancer agents // Curr. Med. Chem. 2006. Vol. 13, № 9. P. 1085–1107.
4. Song X., Wang X., Guo Z. Coordination compounds of lanthanides with biologically active ligands and their biological activities // Coord. Chem. Rev. 2020. Vol. 410. P. 213221.

5. Poroikov V. V., Filimonov D. A., Gloriozova T. A., et al. PASS® online: prediction of activity spectra for biologically active substances // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2000. Vol. 40, № 3. P. 688–695. URL: https://www.pharmaexpert.ru/passonline/ (дата обращения: 10.01.2026).

Synthesis, spectral characteristics, and profile of possible biological activity of lanthanum (III) complex compounds containing N- and O-donor organic ligands

Shubina A.,* Orlova T.

**Graduate student*

Institute of Fundamental and Applied Chemistry, P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russia

E-mail: annashubina100@gmail.com

This paper presents methods for the synthesis and investigation by chemical and physico-chemical methods of analysis of twelve complex compounds with organic ligands of various nature (N- and O-donor compounds, including medicinal substances). The formation of complexes was proved by electron and IR spectroscopy methods, and an elemental analysis of the obtained compounds was performed. The instability constants were determined by the spectrophotometric method. The forecast of biological activity (PASS Online) revealed the appearance of anticancer properties in complexes based on fluoroquinolones and doxorubicin and an overall decrease in the toxicity profile, which makes the obtained compounds promising for the development of new medicines and functional materials.

Keywords: lanthanum, electronic absorption spectra, complex compounds, organic ligands, IR spectroscopy, instability constants

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-413-417
УДК 544.18

Взаимодействие оксида железа с 5-фторурацилом. Экспериментальное и расчетное исследование

Шумилкин А.С.,[1,2*] Ермилов А.Ю.,[1] Верная О.И.,[1,2] Шабатина Т.И. [1,2]

**Аспирант 3 года обучения*
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[1]Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана, Москва, Россия
E-mail: alexpard99@gmail.com

Представлены результаты квантово-химического моделирования взаимодействия оксида железа (FeO) с молекулой 5-фторурацила — одного из наиболее широко применяемых препаратов в химиотерапии злокачественных новообразований. Расчёты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) в варианте B3LYP. Определена мультиплетность основного состояния(квинтет), рассчитаны геометрические параметры комплексов 5-фторурацила с FeO, определены наиболее энергетически выгодные координационные центры 5-фторурацила и спектроскопические характеристики (ИК). Полученные данные позволяют обсуждать возможный механизм взаимодействия оксида железа с 5-фторурацилом для дальнейшего применения для создания систем направленной магнитной доставки.

Ключевые слова: магнетит, 5-фторурацил, системы направленной магнитной доставки, метод теории функционала плотности, бидентатная координация, спектроскопия ИК

Системы магнитной доставки лекарств на основе наночастиц оксида железа приобретают большую актуальность, так как позволяют направленно транспортировать препараты к очагу болезни, минимизируя побочные эффекты. Однако ключевой вопрос – механизм прочной связи лекарства с поверхностью частицы – остаётся малоизученным, включая моды координации и влияние адсорбции на электронную структуру носителя.

Для решения этих задач в работе методами квантовой химии исследовано взаимодействие противоопухолевого препарата 5-фторурацила с модельным Fe–O-фрагментом поверхности оксида железа. Основное внимание уделено анализу геометрии комплексов, характеру химической связи, а также изменениям спектральных и спиновых характеристик, что важно для понимания магнитных свойств системы в целом. Неэмпирические расчеты дополнены регистрацией колебательного спектра системы.

Расчетная часть

Для расчета геометрического строения изучаемых объектов был выбран метод функционала плотности в параметризации B3LYP и атомным базисом def2-SVP [1]. Все расчеты проводились в квантовомеханическом пакете ORCA 5.0[2].

Экспериментальная часть

Колебательные спектры порошкообразных образцов снимались авторами на спектрометре Bruker Tensor II (Германия) с приставкой ATR platinum по методике диффузного отражения в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ по 32 скана с разрешением 1 $см^{-1}$.

Обсуждение результатов

В качестве простейшей модели поверхности наночастиц оксида железа была выбрана молекула FeO. Расчёты были выполнены в базисе def2-SVP без использования псевдопотенциала на атоме железа. При расчетах в различных основным электронным состоянием молекулы FeO являлось квинтетное состояние, что согласуется с экспериментальными данными базы NIST [3]. Сравнение расчётных параметров с литературными данными приведено в таблице.

Таблица. Сравнение расчетов для Fe-O выполненных в разных базисах

Базис	Длина связи, Å	Частота колебания связи, см-1
Эта работа	1.587	947
NIST [3]	1.57	965
Gutsev [4]	1.61	907

Расчёт обеспечивает хорошее согласие расчётных значений длины связи и частоты колебания Fe–O с экспериментальными данными из базы NIST. Структура молекулы 5-фторурацила (5-FU) показана на рис. 1.

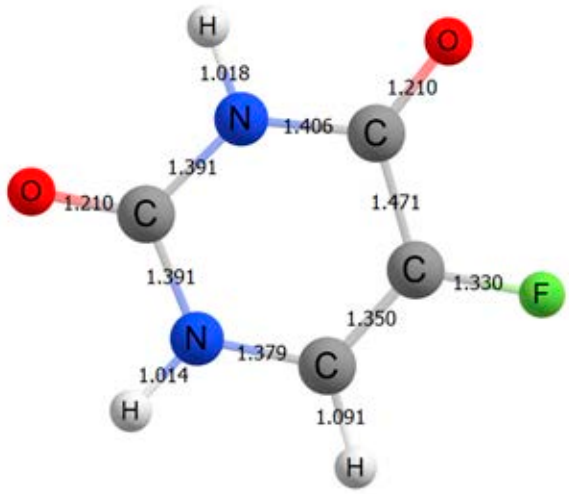


Рис. 1. Структура молекулы 5-FU

Нами рассчитаны комплексы оксида железа и 5-фторурацила с разным значением мультиплетности (3, 5 и 7), причем всюду основным электронным состоянием оказывалось квинтетное состояние. Из множества вариантов были выделены две структуры комплекса; обозначим их MD и BD. Структура этих комплексов представлена на рис. 2 и 3.

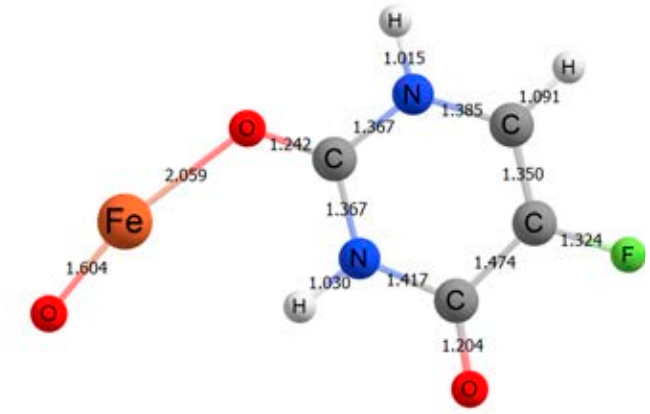


Рис. 2. Структура комплекса BD

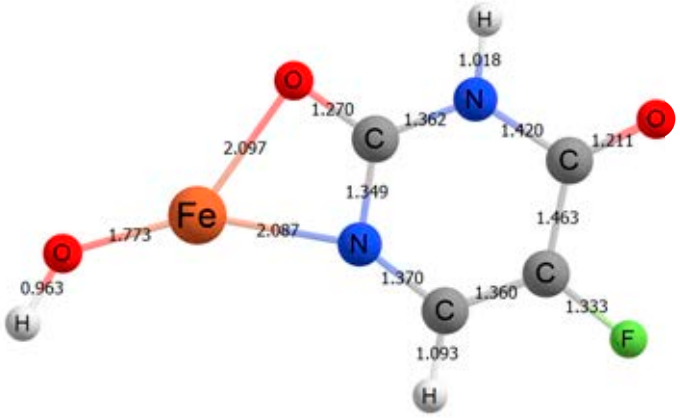


Рис. 3. Структура комплекса MD

Межмолекулярный комплекс MD оказывается значительно выше по энергии, нежели структура BD, где произошла перегруппировка комплекса с миграцией водорода к атому кислорода оксида железа. Комплекс BD оказывается на 85.3 ккал/моль ниже суммы энергий FeO и 5-FU. Межмолекулярный комплекс MD ниже энергий фрагментов лишь на 25.9 ккал/моль.

Несмотря на то, что четырёхчленные хелатные структуры обычно характеризуются повышенным угловым напряжением, высокая стабильность комплекса BD обусловлена кооперативным эффектом связывания Fe–O и Fe–N. Депротонированный атом азота выступает сильным σ-донором, усиливая ковалентный вклад и стабилизируя комплекс за счёт делокализации отрицательного заряда.

Для подтверждения полученных результатов сопоставлены рассчитанные и экспериментальные колебательные ИК-спектры. При сравнении расчетного и экспериментального спектров стоит отметить единственные различия в полосах колебания C=O (1651 $см^{-1}$ экспериментальный, 1652 $см^{-1}$ – расчетный) и валентных колебаниях N-H (3237 $см^{-1}$ экспериментальный, 3240 $см^{-1}$ – расчетный) (рис. 4).

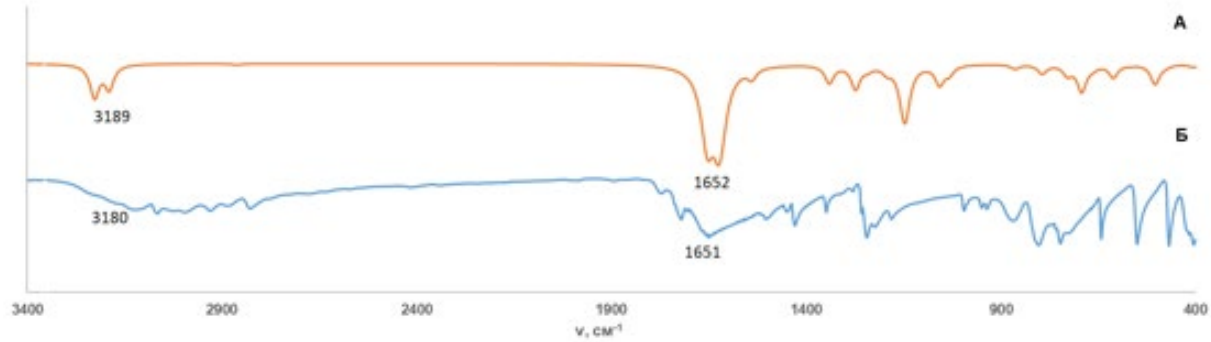


Рис. 4. ИК-спектры 5FU: А – расчётный Б- экспериментальный

Экспериментальный ИК-спектр системы оксид железа 5-FU показывает сдвиги характеристических полос для C=O с 1651 до 1660 $см^{-1}$ и исчезновение полосы колебания связи N–H на 3180 $см^{-1}$, что указывает на координацию через O и N атомы. Расчётный спектр комплекса BD имеет аналогичные изменения частот C=O и N–H, подтверждая предпочтительность бидентатной структуры в реальной системе (рис. 5).

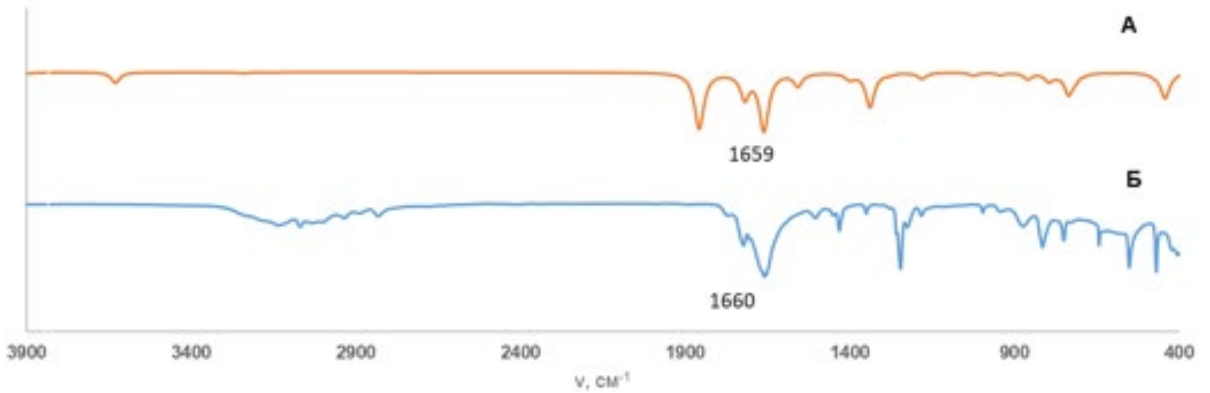


Рис. 5. ИК-спектры комплекса оксид железа-5FU: А – расчётный Б- экспериментальный

Таким образом, теоретические расчёты не только объясняют наблюдаемые спектральные эффекты, но и позволяют предсказать влияние координации на магнитные свойства за счёт перераспределения спиновой плотности.

Обсуждение результатов

На основе квантовохимических расчётов DFT установлено, что наиболее стабильной конфигурацией взаимодействия 5-фторурацила с Fe-O-фрагментом поверхности является бидентатный комплекс (BD). Он образуется путём миграции протона и создания четырёхчленного хелатного кольца с энергией связывания 85,3 ккал/моль, что значительно выгоднее монодентатного связывания. Эта стабильность обусловлена кооперативным эффектом Fe–O и Fe–N связей.

Расчётные ИК-спектры комплекса BD демонстрируют хорошее согласование с экспериментальными данными. Характерные сдвиги полос C=O и N–H в спектре системы оксид железа -5-FU однозначно подтверждают образование именно такого бидентатного комплекса на поверхности магнетита.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности бидентатной координации для создания стабильных систем магнитной доставки 5-FU. Для дальнейшей разработки таких систем необходимы исследования с учётом влияния размера наночастиц и эффектов растворителя.

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № 121031300176-3.

Список литературы

1. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Windus T.L. New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community // J. Chem. Inf. Model. 2019. Vol. 59. P. 4814-4820
2. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 5.0, WIREs // Comput. Mol. Sci. 2022. Vol. 12. P.1606.
3. Engelking, P.C.; Lineberger, W.C., Laser photoelecton spectrometry of FeO-: Electron affinity, electronic state separations, and ground state vibrations of iron oxide, and a new ground state assignment // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 66. P. 5054
4. Gutsev G.L., Khanna S.N., Rao B.K., Jena P. Electronic Structure and Properties of FeOn and FeOn- Clusters// J. Phys. Chem. A 1999. Vol.103. P.5812-5822

Interaction of Iron Oxide with 5-Fluorouracil. Experimental and Computational Study

Shumilkin A.S.,[1,2]* Ermilov A.Yu.,[1] Vernaya O.I.,[1,2] Shabatina T.I.[1,2]

**Graduate student*

[1]*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia*

[2]*Bauman Moscow State Technical University,*

Moscow, Russia

E-mail: alexpard99@gmail.com

The report presents the results of quantum-chemical modeling of the interaction between iron (II) oxide (FeO) and the 5-fluorouracil molecule one of the most widely used drugs in chemotherapy. The calculations were performed within the framework of density functional theory (DFT) using the hybrid functional B3LYP. The geometric parameters of 5-fluorouracil complexes with FeO were calculated, the most energetically favorable coordination sites of 5-fluorouracil were determined, as well as the spectroscopic characteristics (IR spectra). The obtained data allow us to discuss the possible mechanism of interaction between iron oxide and 5-fluorouracil for further application in the development of targeted magnetic drug delivery systems.

Keywords: magnetite, 5-fluorouracil, targeted magnetic delivery systems, density functional theory, bidentate coordination, IR spectroscopy

DOI 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-169-0-2026-418-421
УДК 544.47

Селективное гидрирование примесей ацетилена в этилене на Pd–Ag катализаторах в условиях фронтальной схемы

Якубов К.Ш.,[1*] Ваулина А.Е.,[1,2] Баева Г.Н.,[1] Смирнова Н.С.,[1] Машковский И.С.,[1] Стахеев А.Ю.[1]
**Аспирант*
[1]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: komil405@gmail.com

Исследовано влияние концентраций водорода и монооксида углерода на каталитические свойства Pd–Ag/Al_2O_3 катализаторов в реакции газофазного селективного гидрирования примесей ацетилена в смесях, обогащенных этиленом. Методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии адсорбированного CO показано, что введение серебра приводит к формированию изолированных палладиевых центров, характерных для катализаторов типа single-atom alloy. Установлено, что биметаллические Pd–Ag катализаторы менее чувствительны к изменению состава газовой фазы по сравнению с Pd/Al_2O_3 и сохраняют высокую селективность по этилену даже при высоких концентрациях H_2 и в присутствии CO. Показано, что использование Pd–Ag катализаторов позволяет подавить неконтролируемый разогрев катализатора и повысить стабильность процесса в условиях, близких к фронтальной схеме гидрирования.

Ключевые слова: селективное гидрирование, ацетилен, палладий-серебряные катализаторы, single-atom alloy, этилен, фронтальное гидрирование, водород, монооксид углерода

Селективное гидрирование примесей ацетилена является одной из ключевых стадий в технологической цепочке получения полимерного этилена. Даже незначительное содержание ацетилена в сырье приводит к дезактивации катализаторов полимеризации и ухудшению свойств конечного продукта. Катализаторы на основе палладия широко применяются в данной реакции благодаря их высокой активности, однако они характеризуются выраженной чувствительностью к составу газовой фазы, прежде всего к концентрациям водорода и примесям монооксида углерода [1,2]. Изменение состава газовой смеси может приводить к снижению селективности по этилену, а также к развитию неконтролируемых тепловых эффектов [3].

Одним из эффективных подходов к снижению чувствительности палладиевых катализаторов к изменениям состава газовой фазы является их модификация вторым металлом, в частности серебром [4]. Несмотря на большое количество проведенных исследований, механизм увеличения селективности в Pd-Ag системах до сих пор остается дискуссионным. Благодаря высокой селективности, стабильности и способности к эффективной работе в сложных реакционных средах, катализаторы на основе Pd–Ag представляют значительный интерес для проведения дальнейших исследований [5, 6]. Существенную роль в понимании природы активных центров Pd–Ag катализаторов и влияния монооксида углерода играет ИК-спектроскопия

адсорбированного CO [7, 8]. В связи целью настоящей работы заключалась в исследовании влияния состава рабочей газовой смеси на селективность Pd–Ag катализаторов в реакции гидрирования ацетилена.

Экспериментальная часть

Катализаторы Pd/Al_2O_3 (0.04 масс.% Pd) и Pd_1Ag_5/Al_2O_3 (0.04 масс.% Pd, 0.2 масс.% Ag) были приготовлены методом последовательной пропитки оксидного носителя водными растворами солей соответствующих металлов с последующей сушкой и восстановлением в токе водорода.

Фазовый состав катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа. Морфологию и распределение металлических частиц изучали методом просвечивающей электронной микроскопии. Адсорбционные свойства поверхности и характер палладиевых центров оценивали с использованием ИК-спектроскопии адсорбированного CO.

Каталитические испытания проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в рабочей газовой смеси, моделирующей схему фронтального гидрирования ацетилена. Реакцию проводили при варьировании соотношения H_2:C_2H_2 от 5 до 60 и концентрациях CO 25, 50 и 150 ppm. Активность и селективность катализаторов оценивали по данным хроматографического анализа реакционной смеси.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал отсутствие рефлексов, соответствующих массивным фазам палладия и серебра, что свидетельствует о высокой дисперсности металлических компонентов в обоих катализаторах. Введение серебра не приводит к образованию отдельных кристаллических фаз, что указывает на его равномерное распределение в системе. Данные просвечивающей электронной микроскопии подтверждают высокую дисперсность металлических частиц и отсутствие их агломерации в Pd–Ag катализаторе по сравнению с монометаллическим Pd/Al_2O_3.

По результатам исследования катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO показано существенное различие между Pd и Pd–Ag катализаторами (рис. 1). Для Pd/Al_2O_3 характерно присутствие полос, соответствующих многокоординированным формам адсорбции CO. В случае Pd–Ag наблюдается преимущественно линейная форма адсорбции, что указывает на изоляцию палладиевых атомов и формирование структуры типа single-atom alloy.

Каталитические испытания в реакции гидрирования ацетилена показали, что Pd–Ag катализаторы обеспечивают более высокую селективность по этилену в широком диапазоне конверсий ацетилена по сравнению с Pd/Al_2O_3 (рис. 2). При увеличении концентрации водорода монометаллический Pd катализатор демонстрирует резкое снижение селективности, тогда как Pd–Ag система сохраняет стабильно высокую селективность.

Дополнительные исследования влияния монооксида углерода на каталитические свойства показали, что присутствие CO в реакционной смеси приводит к умеренному снижению активности Pd–Ag катализатора без существенного ухудшения селективности, что выгодно отличает его от Pd/Al_2O_3 (рис. 3). Кроме того, использование Pd–Ag катализаторов позволяет подавить неконтролируемый рост температуры в реакционной зоне, повышая стабильность процесса в условиях фронтальной схемы гидрирования.

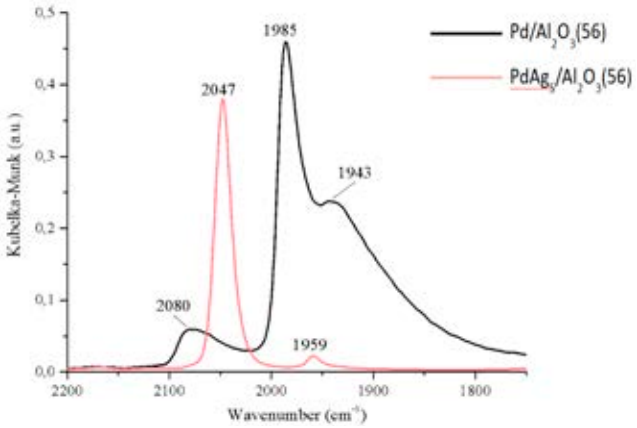


Рис. 1. ИК-спектры диффузного отражения CO,
адсорбированного на поверхности Pd/Al_2O_3 и Pd_1Ag_5/Al_2O_3

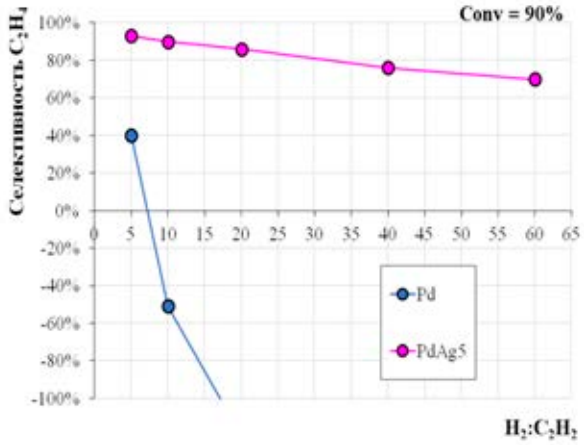


Рис. 2. Зависимость селективности по этилену от соотношения $H_2:C_2H_2$
для катализаторов Pd/Al_2O_3 и Pd_1Ag_5/Al_2O_3

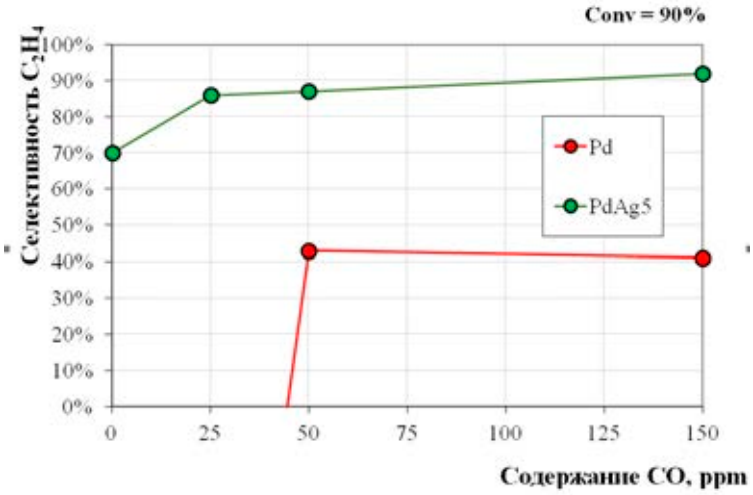


Рис. 3. Зависимость селективности по этилену от содержания CO
для катализаторов Pd/Al_2O_3 и Pd_1Ag_5/Al_2O_3. при конверсии ацетилена = 90%

Выводы

Показано, что введение серебра в палладиевый катализатор приводит к формированию изолированных палладиевых центров, характерных для систем типа single-atom alloy,

благодаря чему Pd–Ag катализаторы обладают более высокой селективностью по этилену по сравнению с Pd/Al_2O_3 в реакции селективного гидрирования ацетилена по фронтальному типу. Установлено, что биметаллические Pd–Ag системы менее чувствительны к изменению концентрации водорода в газовой фазе, а присутствие монооксида углерода незначительно снижает активность Pd–Ag катализаторов без существенного снижения селективности. Можно заключить, что использование Pd–Ag катализаторов способствует подавлению неконтролируемого разогрева и повышению стабильности процесса в условиях фронтальной схемы гидрирования.

Методология работы разработана в рамках проекта РНФ 23-13-00301.

Список литературы

1. Borodziński A., Bond G.C. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part 1. Effect of changes to the catalyst during reaction // Catal. Rev. 2006. Vol. 48. P. 91–144.
2. Borodziński A., Bond G.C. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part 2: Steady-state kinetics and effects of palladium particle size, carbon monoxide, and promoters // Catal. Rev. 2008. Vol. 50. P. 379–469.
3. Urmès C. et al. Kinetic study of the selective hydrogenation of acetylene over supported palladium under tail-end conditions // Catalysts. 2019. Vol. 9. Art. 180.
4. Gyrdymova Yu. V., Rodygin K. S., Acetylene semi-hydrogenation: recent advances // Russian Chemical Reviews. 2025. Vol. 94. RCR5182.
5. Rassolov A.V. et al. Kinetics of liquid-phase diphenylacetylene hydrogenation on "single-atom alloy" Pd–Ag catalyst // Molecular Catalysis. 2021. Vol. 506. Art. 111550.
6. Mashkovsky I.S. et al. Progress in single-atom methodology in modern catalysis // Russian Chemical Reviews. 2023. Vol. 92. RCR5087.
7. Soma-Noto Y., Sachtler W.M.H. Infrared spectra of carbon monoxide adsorbed on supported palladium and palladium–silver alloys // J. Catal. 1974. Vol. 32. P. 315–324.
8. Smirnova N.S. et al. In situ FTIR study of surface site transformations in $Pd_3In/\gamma\text{-}Al_2O_3$ and $Pd_3Ag/\gamma\text{-}Al_2O_3$ induced by CO adsorption // Mendeleev Commun. 2022. Vol. 32. P. 807–809.

Selective hydrogenation of acetylene impurities in ethylene over Pd–Ag catalysts under front-end conditions

Yakubov K.Sh.,[1*] Vaulina A.E.,[2] Baeva G.N.,[1] Smirnova N.S.,[1] Mashkovsky I.S.,[1] Stakheev A.Yu.[1]

**Graduate student*

[1]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[2]D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia
E-mail: komil405@gmail.com

The effect of hydrogen and carbon monoxide concentrations on the catalytic properties of $Pd–Ag/Al_2O_3$ catalysts in the gas-phase selective hydrogenation of acetylene impurities in ethylene-rich mixtures was investigated. X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and infrared spectroscopy of adsorbed CO revealed that the introduction of silver leads to the formation of isolated palladium centers characteristic of single-atom alloy catalysts. It was shown that bimetallic Pd–Ag catalysts are less sensitive to variations in gas-phase composition than Pd/Al_2O_3 and maintain high ethylene selectivity even at high H_2 concentrations and in the presence of CO. The use of Pd–Ag catalysts was demonstrated to suppress uncontrolled catalyst overheating and improve process stability under conditions close to the front-end hydrogenation scheme.

Keywords: selective hydrogenation, acetylene, palladium–silver catalysts, single-atom alloy, ethylene, front-end acetylene hydrogenation, hydrogen, carbon monoxide

Авторский указатель

Абарина В.А. 10, 98
Абрамович А.И. 227, 246, 317
Аетов А.У. 14, 18, 210
Азаров К.В. 22, 257
Айтмухамбетова И.Р. 27
Акинчиц М.В. 353
Арбузов А.А. 399
Асланов Л.А. 104
Ашурбеков К.Т. 60
Баева Г.Н. 240, 289, 292, 322, 344, 418
Бахвалова Е.С. 31, 185
Беззубов С.И. 196
Белов К.В. 263, 348
Блажко А.А. 34
Богдан В.И. 10, 22, 57, 98, 205, 257, 330, 339, 374, 381
Богдан Т.В. 10, 22, 57, 98, 205, 246, 257, 317, 330, 339, 374, 381
Богданова А.М. 39
Богородский С.Э. 22, 381
Бокарев Д.А. 289, 292
Бородкина П.М. 353
Боченкова А.В. 79
Булкин С.А. 42
Буров Е.А. 162, 360
Бухтияров А.В. 46
Бухтияров В.И. 46
Быков А.В. 50
Вагапова М.Н. 53
Васькова Д.В. 57
Васюта Е.А. 60
Ваулина А.Е. 344, 418
Вахрушев А.Д. 65
Вдовина М.В. 69
Вербецкий В.Н. 180
Верная О.И. 413
Винюков А.В. 386
Воробкало В.А. 176
Гаврилова Е.П. 75, 285
Галикберова М.Р. 79
Галкин А.С. 83
Гараева А.Т. 268
Гаранин Д.К. 87
Голубева О.Ю. 90
Голубина Е.В. 370
Гордиенко Ю.А. 339, 374
Горюнков А.А. 166
Грапенко О.Ю. 405
Гребенникова О.В. 94

Григорьев М.Е. 39
Гумеров Ф.М. 214
Дворяк С.В. 268
Дедов А.Г. 53, 117
Деменин А.К. 98
Дементьев К.И. 135, 296
Демихова Н.Р. 108
Дмитриев Д.А. 104
Долженко В.Д. 326
Долуда В.Ю. 189, 236, 304, 390
Домрачева Т.М. 280
Дружинина А.И. 394
Дышин А.А. 263, 348
Елисеев О.Л. 108
Енбаев З.С. 113
Ермаков Е.В. 117
Ермилов А.Ю. 413
Ефименко Л.А. 122
Жолобенко В.Л. 339, 374
Закирова Л.Л. 18
Зарипов З.И. 214
Засурская Л.А. 87
Захаров В.Н. 104
Зедгинидзе Р.Ш. 374
Зорина А.А. 176
Зубавичус Я.В. 46
Иванов Г.К. 127
Иванова И.И. 127
Исаев А.Д. 210
Исаев Я.И. 131, 144
Казаков С.М. 196
Казанцев Р.В. 108
Калинина Н.А. 135
Калмыков П.А. 140
Калмыкова А.А. 140
Каплин И.Ю. 65, 122, 252
Капустин Г.И. 60
Карманов А.Д. 326
Касьянов И.А. 113
Киселев М.Г. 263, 348
Кислица О.В. 75, 285
Клещина Н.Н. 79
Кнотько А.В. 196, 356
Ковалев А.Е. 131, 144
Ковалёва А.М. 148
Кожаткин И.Д. 153
Коклин А.Е. 10, 57, 98, 330, 339, 374
Коляденков А.Р. 157
Коркунов Р.Ю. 27
Косивцов Ю.Ю. 201

Космынина Т.А. 162
Костюков И.А. 113
Кочеров С.А. 166
Кравцова О.А. 171
Кравченко В.Д. 176
Крестьянинов М.А. 263
Крот П.А. 180
Кротова И.Н. 268, 308
Кузнецов В.В. 394
Кузнецов П.С. 135, 296
Кузнецова И.И. 104
Кузнецова Н.Н. 232
Куликова М.В. 362
Культин Д.Ю. 104
Кунарева А.А. 185
Купреенко С.Ю. 205
Курагин А.А. 189
Кустов А.Л. 60
Кустов Л.М. 104, 223
Кустова Т.П. 140
Лакина Н.В. 189, 304, 390
Ларина Т.В. 196
Лебедева О.К. 104
Левицков В.В. 14
Леонова Л.С. 386
Липатова Л.П. 148
Лобанов В.Н. 192
Лобанов М.В. 192
Лобанов Н.В. 83, 192
Локтев А.С. 53, 117
Локтева Е.С. 65, 122, 300
Лотоцкий М.В. 399
Луговой Ю.В. 201, 236
Лукьянов П.С. 205
Маерле А.А. 127
Мазанов С.В. 14, 18, 210, 214
Мазурова К.М. 108
Макжанова Д.Т. 219
Макова А.С. 223
Максимов С.В. 308
Малышева А.Е. 227
Манаенков О.В. 75, 285
Маннанова А.А. 14
Марков П.В. 157, 344
Маркова М.Е. 353
Мартынова Н.А. 232
Мартынова Т.А. 236
Маслаков К.И. 196
Матвеев Д.Н. 219
Матвеева В.Г. 31, 75, 94, 171, 185

Матвиевич Д.В. 240
Машковский И.С. 46, 157, 240, 344, 418
Мащенко Н.В. 10, 22, 98, 205, 257, 330
Мельников Д.П. 344
Минаев Н.В. 57
Мисатюк Ф.С. 246
Михайлюк Я.Б. 252
Мишанин И.И. 257
Мололина А.А. 263
Монахов И.И. 210
Монжаренко М.А. 201
Монина Т.С. 268
Морозов И.В. 60, 196
Муллоярова В.В. 348
Накипов Р.Р. 214
Неметц В. 31
Несрин Ю.А. 94
Никитин К.Ю. 272
Никифоров А.И. 34, 113, 176
Николаенко Я.И. 113
Никошвили Л.Ж. 31, 185
Новикова Е.А. 326
Норкина Д.Д. 276
Одинцов К.В. 280
Ожимкова Е.В. 171
Опарин Р.Д. 263
Орлова Т.Н. 408
Панафидин М.А. 46
Панкратов Д.А. 374
Панскова Л.Д. 285
Панькова Д.А. 171
Парамошин И.В. 240, 289, 292
Парих К.А. 90
Патиль Е.Д. 322
Перепечаева В.Б. 296
Песоцкий М.Д. 300
Петрова А.И. 189, 304, 390
Петрова С.А. 308
Пичугина Д.А. 157
Поликуров П.И. 312
Почиталкина И.А. 312, 334
Пронкевич С.А. 317
Просвирин И.П. 46
Путис С.М. 276
Рассолов А.В. 322
Саварец А.Р. 326, 330
Садовников А.А. 53, 117
Садыков В.А. 196
Самохин Н.А. 334
Санин В.В. 399

Серегин А.Ю. 405
Сидоренко А.Ю. 90
Скиба М.А. 339, 374
Смирнова Е.М. 108
Смирнова Н.С. 344, 418
Соборнова В.В. 348
Соколова А.В. 171, 353
Солнцева А.В. 356
Соловьев В.О. 14, 18
Соловьева А.О. 210
Сорокина Н.М. 356
Ставицкая А.В. 108
Стариков А.С. 386
Стахеев А.Ю. 46, 157, 240, 289, 292, 322, 344, 418
Степанов Е.Д. 360
Степанова А.В. 83
Степачёва А.А. 353
Сторчун А.Р. 219
Сулейманов Х.А. 362
Сульман А.М. 94, 171
Сульман М.Г. 39, 171, 201, 285, 304, 390
Талагаева Н.В. 386
Тарасов Б.П. 399
Тер-Оганесян Н.В. 405
Тихов С.Ф. 366
Толстой П.М. 348
Удалова О.В. 268, 308
Ужуев И.К. 370
Фадеев А.Д. 374
Федосеев Т.В. 257, 381
Фирсов Д.А. 246, 317
Фрейман В.М. 386
Фёдорова А.А. 60, 196, 356
Фёдорова Ю.Е. 196
Харланов А.Н. 300
Ходов И.А. 131, 144, 263, 348
Хренова М.Г. 69
Цветков Д.Ю. 189, 304, 390
Чалов К.В. 201, 236
Чередниченко К.А. 53
Чернавский П.А. 374
Чернышев В.В. 104
Чесноков Е.А. 34
Чумаков А.А. 394
Шабатина Т.И. 413
Шамов И.Д. 399
Шарифуллина Л.Р. 42
Шевельков А.В. 50
Шептун И.Г. 405
Шестеркина А.А. 356

Шилина М.И. 268, 308
Шубина А.А. 408
Шуваева В.А. 405
Шумилкин А.С. 413
Щербинин А.В. 153, 272
Якубов К.Ш. 418

Author Index

Abarina V.A. 10, 98
Abramovich A.I. 227, 246, 317
Aetov A.U. 14, 18, 210
Aitmukhambetova I.R. 27
Akinchits M.V. 353
Arbuzov A.A. 399
Ashurbekov K.T. 60
Aslanov L.A. 104
Azarov K.V. 22, 257
Baeva G.N. 240, 289, 292, 322, 344, 418
Bakhvalova E.S. 31, 185
Belov K.V. 263, 348
Bezzubov S.I. 196
Blazhko A.A. 34
Bochenkova A.V. 79
Bogdan T.V. 10, 22, 57, 98, 205, 246, 257, 317, 330, 339, 374, 381
Bogdan V.I. 10, 22, 57, 98, 205, 257, 330, 339, 374, 381
Bogdanova A.M. 39
Bogorodskiy S.E. 22, 381
Bokarev D.A. 289, 292
Borodkina P.M. 353
Bukhtiyarov A.V. 46
Bukhtiyarov V.I. 46
Bulkin S.A. 42
Burov E.A. 162, 360
Bykov A. 50
Chalov K.V. 201, 236
Cherednichenko K. 53
Chernavsky P.A. 374
Chernyshev V.V. 104
Chesnokov E.A. 34
Chumakov A.A. 394
Dedov A. 53, 117
Demenin A.K. 98
Dement'ev K.I. 135, 296
Demikhova N.R. 108
Dmitriev D.A. 104
Doluda V.Yu. 189, 236, 304, 390
Dolzhenko V.D. 326
Domratcheva T.M. 280
Druzhinina A.I. 394
Dvoryak S.V. 268
Dyshin A.A. 263, 348
Efimenko L.A. 122
Eliseev O.L. 108
Enbaev Z.S. 113
Ermakov E. 117
Ermilov A.Yu. 413
Fadeev A.D. 374

Fedorova A.A. 60, 196, 356
Fedorova Y.E. 196
Fedoseev T.V. 257, 381
Firsov D.A. 246, 317
Freiman V.M. 386
Galikberova M.R. 79
Galkin A.S. 83
Garaeva A.T. 268
Garanin D.K. 87
Gavrilova E.P. 75, 285
Golubeva O.Yu. 90
Golubina E.V. 370
Gordienko Yu.A. 339, 374
Goryunkov A.A. 166
Grapenko O.Yu. 405
Grebennikova O.V. 94
Grigoriev M.E. 39
Gumerov F.M. 214
Isaev A.D. 210
Isaev Y.I. 131, 144
Ivanov G. 127
Ivanova I. 127
Kalinina N.A. 135
Kalmykov P.A. 140
Kalmykova A.A. 140
Kaplin I.Yu. 65, 122, 252
Kapustin G.I. 60
Karmanov A.D. 326
Kasyanov I.A. 113
Kazakov S.M. 196
Kazantsev R.V. 108
Kharlanov A.N. 300
Khodov I.A. 131, 144, 263, 348
Khrenova M.G. 69
Kiselev M.G. 263, 348
Kislitsa O.V. 75, 285
Kleshchina N.N. 79
Knotko A.V. 196, 356
Kocherov S.A. 166
Koklin A.E. 10, 57, 98, 330, 339, 374
Kolyadenkov A.R. 157
Korkunov R.Y. 27
Kosivtsov Yu.Yu. 201
Kosminina T.A. 162
Kostyukov I.A. 113
Kovalev A.E. 131, 144
Kovaleva A.M. 148
Kozhatkin I.D. 153
Kravchenko V.D. 176
Kravtsova O.A. 171

Krestyaninov M.A. 263
Krot P.A. 180
Krotova I.N. 268, 308
Kulikova M.V. 362
Kultin D.Yu. 104
Kunareva A.A. 185
Kupreenko S.Y. 205
Kuragin A.A. 189
Kustov A.L. 60
Kustov L.M. 104, 223
Kustova T.P. 140
Kuznetsov P.S. 135, 296
Kuznetsov V.V. 394
Kuznetsova I.I. 104
Kuznetsova N.N. 232
Lakina N.V. 189, 304, 390
Larina T.V. 196
Lebedeva O.K. 104
Levitskov V.V. 14
Lipatova L.P. 148
Lobanov M.V. 192
Lobanov N.V. 83, 192
Lobanov V.N. 192
Loktev A. 53, 117
Lokteva E.S. 65, 122, 300
Lopatin M.Y. 196
Lototsky M.V. 399
Lugovoy Yu.V. 201, 236
Lukyanov P.S. 205
Maerle A. 127
Makova A.S. 223
Maksimov S.V. 308
Makzhanova D.T. 219
Malysheva A.E. 227
Manaenkov O.V. 75, 285
Mannanova A.A. 14
Markov P.V. 157, 344
Markova M.E. 353
Martynova N.A. 232
Martynova T.A. 236
Mashchenko N.V. 10, 22, 98, 205, 257, 330
Mashkovsky I.S. 46, 157, 240, 344, 418
Maslakov K.I. 196
Matveev D.N. 219
Matveeva V.G. 31, 75, 94, 171
Matvievich D.V. 240
Mazanov S.V. 14, 18, 210, 214
Mazurova K.M. 108
Melnikov D.P. 344
Mikhaylyuk Ya. 252

Minaev N.V. 57
Misatyuk F.S. 246
Mishanin I.I. 257
Mololina A.A. 263
Monakhov I.I. 210
Monina T.S. 268
Monzharenko M.A. 201
Morozov I.V. 60, 196
Mulloyarova V.V. 348
Nakipov R.R. 214
Nemetz V. 31
Nesrin Yu.A. 94
Nikiforov A.I. 34, 113, 176
Nikitin K.Yu. 272
Nikolaenko Y.I. 113
Nikoshvili L.Zh. 31, 185
Norkina D.D. 276
Novikova E.A. 326
Odintsov K.V. 280
Oparin R.D. 263
Orlova T. 408
Ozhimkova E.V. 171
Panafidin M.A. 46
Pankova D.A. 171
Pankratov D.A. 374
Panskova L.D. 285
Paramoshin I.V. 240, 289, 292
Parikh K.A. 90
Patil E.D. 322
Perepechaeva V.B. 296
Pesotskiy M.D. 300
Petrova A.I. 189, 304, 390
Petrova S.A. 308
Pichugina D.A. 157
Pochitalkina I.A. 312, 334
Polikurov P.I. 312
Pronkevich S.A. 317
Prosvirin I.P. 46
Putis S.M. 276
Rassolov A.V. 322
Sadovnikov A. 53, 117
Sadykov V.A. 196
Samkhin N.A. 334
Sanin V.V. 399
Savarets A.R. 326, 330
Scherbinin A.V. 153, 272
Seregin A.Yu. 405
Shabatina T.I. 413
Shamov I.D. 399
Sharifullina L.R. 42

Sheptun I.G. 405
Shesterkina A.A. 356
Shevelkov A. 50
Shilina M.I. 268, 308
Shubina A. 408
Shumilkin A.S. 413
Shuvaeva V.A. 405
Sidorenko A.Yu. 90
Sidorov A.I. 185
Skiba M.A. 339, 374
Smirnova E.M. 108
Smirnova N.S. 344, 418
Sobornova V.V. 348
Sokolova A.V. 171, 353
Solntseva A.V. 356
Soloviev V.O. 18
Solovyov V.O. 14
Solovyova A.O. 210
Sorokina N.M. 356
Stakheev A.Yu. 46, 157, 240, 289, 292, 322, 344, 418
Starikov A.S. 386
Stavitskaya A.V. 108
Stepacheva A.A. 353
Stepanov E.D. 360
Stepanova A.V. 83
Storchun A.R. 219
Suleimanov Kh.A. 362
Sulman A.M. 94, 171
Sulman M.G. 39, 171, 201, 285, 304, 390
Talagaeva N.V. 386
Tarasov B.P. 399
Ter-Oganessian N.V. 405
Tikhov S.F. 366
Tolstoy P.M. 348
Tsvetkov D.Yu. 189, 304, 390
Udalova O.V. 268, 308
Uzhuev I.K. 370
Vagapova M. 53
Vakhrushev A.D. 65
Vaskova D.V. 57
Vasyuta E.A. 60
Vaulina A.E. 344, 418
Vdovina M.V. 69
Verbetskiy V.N. 180
Vernaya O.I. 413
Vinyukov A.V. 386
Vorobkalo V.A. 176
Yakubov K.Sh. 418
Zakharov V.N. 104
Zakirova L.L. 18

Zaripov Z.I. 214
Zasurskaya L.A. 87
Zedginidze R.Sh. 374
Zholobenko V.L. 339, 374
Zorina A.A. 176
Zubavichus Y.V. 46

Указатель ключевых слов

1,4-диоксан 330
2-метил-3-бутин-2-ол 185
3,5-динитробензойная кислота 276
4-йоданизол 31
5-фторурацил 413
6-(4-метоксифенил)-1,5-диазабицикло[3.1.0]гексан 394
Android приложение 192
BODIPY-красители 79
CatBoost 144
CeO_2 60
CO_2 в метанол 127
Cu 189
CuO 60
DRIFT спектроскопия адсорбированного CO 344
FER 223
in situ дифракция 405
K-Ras 69
$LaCoO_3$ 240
Me-FER 223
Mo-V катализаторы 34
Ni 189
NO_x 292
PALM 27
Pd-Au катализаторы 344
PdCu 322
PEX-A 201
PROX-CO 65
Pt 189
Pt-ZnO/SiO_2 252
PtCrZr/SiO_2 370
RdKit 144
SAF 53, 362
SAPO-34 127
single-atom alloy 418
CNNi транс 144
ZnO 60
ZSM-5 53
«Аметек 01» 334
α-пинен 90
β-циклодекстрин 60, 196
абсолютная энтропия 394
авиационный керосин 53
адиабатическая сжимаемость 227
адсорбционно-индуцированная сегрегация 46, 370
адсорбционно-каталитическое окисление 289
адсорбция 42, 113, 157, 300
азид натрия 31
азиридинофуллерены 166
акриловая кислота 34

акролеин 34
активированный уголь 300
альдольно-кротоновая конденсация 10, 22, 205
аминокислоты 140
антистоксова люминесценция 153
апконверсия 153
ассоциаты в растворах 317
асфальтены 162
ацетатный комплекс платины 268
ацетилен 157, 418
ацетон 10, 14, 22, 205, 214
ацетонитрил 98, 246
безметальный катализ 104
бета-аланин 326
бидентатная координация 413
биметаллические кластеры 157
биметаллический катализатор 46
бинарная система 214
биодизель 360
биокатализатор 94
биоконверсия 171
биологическая активность 276
биомасса 135, 201, 362
бионефть 135
биопрепараты 140
биотопливо 360
биоуголь 362
бис-каликс[4]аренсульфокислота 386
бифункциональный катализатор 127
большие языковые модели (LLM) 50
БЭТ 22, 252
ванадий 292
винный напиток 148
вино 148
внутренняя конверсия 79
водно-этанольная смесь 381
водные растворы 317
водные растворы неэлектролитов 227
водные тернарные растворы 227
водород 268, 386, 418
водород-аккумулирующий композит 399
водородсорбционные свойства 180
водородсорбционные характеристики 399
вольфрам 176, 292
восстановительное гидрирование 166
восстановление CO_2, железосодержащий катализатор 57
высокотемпературная ячейка 405
высокоэнтропийные оксиды 405
высокоэнтропийные сплавы 180
высшие углеводороды 108

ВЭЖХ 140
газификация 362
галлуазит 108
гваякол 353
гетерогенные катализаторы 390
гетерогенный катализ 176, 205, 304
гибридные галогенидные комплексы 50
гидриды 180
гидриды фуллерено 166
гидрирование 57, 356
гидрирование D-фруктозы 39
гидрирование диоксида углерода 189, 339
гидродехлорирование 300
гидролиз 285
гидротальки т 362
гидротермальная карбонизация 362
гидротермальный синтез 90
гипс 312
глюконовая кислота 304
государственный стандарт 148
ДАБС-Cl 140
датасет 50
двойной электрический слой 312
двумерные дефекты 113
двухфотонное поглощение 272
дегидратация 75
дегидрирование пропана 252
дегидрирование пропана неокислительное 370
деполимеризация лигнина 98
дериватизиция 140
деэмульгатор 162
диизононилфталат 236
диклофенак 300
диметилформамид 317
диоксид кремния 122, 252
диоксид углерода 57, 210, 214
диоксид церия 122
диоксид циркония 122
допирование 196
железо 399
закись азота N_2O 223
зеленый водород 362
золь-гель метод 196, 240
изомеризация 90
изотерма адсорбции 42
иммобилизация 94, 171
ингибитор 334
индий 157
интерметаллиды 46, 87, 399
инулин 285

калий 57
каликс[4]аренсульфокислота 386
калориметрия 394
каолинит 90
карбид кремния 53
карбид молибдена 232
карбиды металлов 87
катализатор $CaSn(OH)_6$ 22
катализатор $CaSnO_3$ 257, 330
катализатор Pt/Al_2O_3 304
катализатор $Pt/CaSnO_3/Al_2O_3$ 257
катализатор Pt/SiO_2 304
катализатор Ru-Cu/СПС 39
катализатор Ru/СПС 39
катализаторы 65, 405
каталитическая активность 90, 296
каталитический крекинг 135, 296
каталитическое окисление 390
катодное выделение водорода 232
квантово-химические расчеты 83, 263
керамометаллические катализаторы сжигания топлив и конверсии CO 366
кинетика 18, 312, 334
кинетический контроль 166
классификация кристаллов 87
кластеры 246
КМ/ММ 69
кобальт 268, 289, 300
кобальтовые катализаторы 108
комплексные соединения 408
комплексы Cu(II) 326
композитные материалы 348
конверсия 14
кондуктометрия 312
коническое пересечение 79
константы нестойкости 408
конформация 348
коэффициент диффузии 27
коэффициент объемного теплового расширения 227
кремнезёмы 113
кристаллизация 312, 330, 334
кросс-сочетание Соногаширы 322
ксилан 285
лантан 408
левулиновая кислота 75
лигнин 98
лигноцеллюлоза 171
люминофор 334
магнетит 339, 374, 413
магнитные наночастицы 94
магнитный песок 339, 374

магнитометрия 374
малеиновый ангидрид 176
маннит 39
масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой 339, 374
машинное обучение 50, 131, 144
медные катализаторы 356
медь 65
медьсодержащий катализатор 31
межмолекулярные взаимодействия 227
мезо-CF_3-группа 79
мембранные белки 27
металл-цеолитный катализатор 223
метод вращающегося дискового электрода 232
метод Печини 10, 240
мехактивация MeAl порошков 366
механизм Декстера 153
механизм кристаллизации 334
механический размол 296
микроволовый синтез 223
многокомпонентные сплавы 180
модельные смеси 201
модифицирование платиной 370
модуляторы 27
молекулярная динамика 69, 317
монооксид углерода 268, 308, 418
моторное топливо 53
нанокомпозиты 366
наноразмерный цеолит 53
нанотрубки 90
наноцеолит 296
нестационарные режимы 381
нефтешламовые эмульсии 162
нефтешламы 162
низкотемпературная адсорбция азота 113
никель 117
никель-графеновый катализатор 399
обработка CO 370
однофотонное поглощение 272
ожижение (термическое растворение) 362
озон 289, 292
окисление 268, 308, 353
окисление CO в присутствии водорода 122
окисление D-глюкозы 304
окисление L-сорбозы 390
окисление бутана 176
окислительный стресс 27
околокритические условия 381
оксадиазолы 83
оксид марганца 122
оксид олова 65

оксид церия 65
оксид цинка 252
оксидные катализаторы 292
оксидоредуктазы 94
оксирановые электрофилы 69
олеиновая кислота 18
олефины 57
опилки сосны 201
оптическая ячейка 214
органические лиганды 408
органо-неорганические галогенометаллаты 50
основные термодинамические функции 394
очистка 14, 268
палладий 46, 157, 185
палладий-серебряные катализаторы 418
параметр надёжности 192
паровая конверсия этанола 196
парциальное окисление 34, 176
перенос электрона 280
перенос энергии 153
переработка CO_2, синтез метанола 60
переходные металлы 131, 144
пероксид водорода 18, 353
пероксидаза 94
петиотизация 148
пигментная паста 236
пирофосфат ванадила 176
пластизоль 236
плотность 227
полимеры 201, 236
полиморфизм 326
полифениленсульфон 219
половолоконные мембраны 219
пористая структура 219
пористые аморфные ароматические полимеры 185
постобработка 296
потенциометрический сенсор 386
промотор 176
пространственная структура 348
проточная система 381
прямое дегидрирование этана 257
ПЭТФ 201
радиационный распад 280
рапсовое масло 53
растительное сырьё 162
редкоземельные элементы 180
рентгено-флуоресцентная спектроскопия 339, 374
реологические свойства 236
рисовая шелуха 252
сверхкритические условия 98, 205, 210, 330

сверхкритический диоксид углерода 263
сверхкритический флюид 348
сверхкритическое водное окисление 14, 18
сверхсшитый полистирол 31, 39, 75, 285
селективное гидрирование 46, 185, 322, 418
селективное гидрирование ацетилена 344
селективное каталитическое восстановление 292
силикагель 60
силикат лантана 196
синтез олефинов 322
синтез Фишера–Тропша 57, 108
синтез-газ 108, 117
синхротронное излучение 405
системы направленной магнитной доставки 413
скорость ультразвука 227
сложные эфиры 162
сложные эфиры 3,5-динитробензойной кислоты 276
сложные эфиры жирных кислот; вторичное сырье 360
слоистый двойной гидроксид магния-алюминия 117
смолы 162
сопиролиз 201
сорбция 348
спектроскопия ИК 263, 326, 408, 413
спектроскопия ЯМР 144, 263
спектры поглощения 140
сплав 399
стабилизация бионефти 135
станнат кальция $CaSnO_3$, катализатор 257, 330
статистическая обработка 192
сточные воды 14
структура растворов 227
«структура–свойство» количественные корреляции (QSPR) 50
структурные дескрипторы 50
структурные классы 87
структуро-направляющий агент 50
сульфат кальция 334
тандемный катализ 322
таргетные ковалентные ингибиторы 69
твёрдый кислотный катализатор 75, 285
твёрдый раствор замещения 46
твёрдый электролит 386
температурные флуктуации 381
теория Маркуса 280
теория функционала плотности 157, 166, 246, 413
теория функционала плотности нестационарная 272
теплоемкость 394
теплообмен 381
термическая стабильность 135
термоактивация 34
технический регламент 148

титан 399
титриметрия 312
торрефакция 362
точность прибора 192
ТПВ 240
ТПЛ 326
транспортные АТФазы 27
триазиновый каркас 104
триплет – триплетная аннигиляция 153
углеводороды 57
углекислотная конверсия метана 117
углеродные нанотрубки 300
углеродные наночешуйки 300
углеродные сорбенты 42
ультразвуковая обработка 22
ультразвуковая эмульсия 18
утилизация 162
утилизация отходов 360
фазовое равновесие 214
фазовые переходы 113, 405
фазы внедрения 87
фальсификация 148
фенол 14
фермент 171
феррит кобальта 10, 205
физическая химия поверхностных явлений 42
флуоресцентная микроскопия 27
флуоресцентная РНК 280
флуоресценция 79
флуороген 280
флуфенамовая кислота 263
формование мембран 219
фотолюминесценция 50
фронтальное гидрирование 418
фруктоза 75
фуллерены 166
функциональные материалы 405
фуроксаны 83
фурфуриловый спирт 356
фурфурол 356
химический сдвиг 144
химический сдвиг ЯМР 131
химический состав вина 148
химическое потребление кислорода 14, 18
хиноны 353
хлорбензол 246
хлорорганические соединения 42
хранение водорода 399
хроматография 148
хромофор зеленого флуоресцентного белка 272

целлюлаза 171
целлюлоза 285
цеолит ZSM-5, платина 308
цеолит ферриерит 223
цеолитные катализаторы 289
цеолиты 268, 296
цеолиты MFI 113
церий 308
церийсодержащие носители 356
шаровые упаковки 87
ширина запрещённой зоны 50
шпинель 127
шунгит 353
экологическая химия 104
экстракция 210
электронные спектры поглощения 408
электрохимическая реакция синтеза аммиака 104
этерификация 276
этилен 157, 257, 418
этилолеат 210
этилпальмитат 210
ЯМР спектроскопия 348

Keyword Index

1,4-dioxane 333
2-methyl-3-butyn-2-ol 188
3,5-dinitrobenzoic acid 279
4-iodanisole 33
5-fluorouracil 417
6-(4-methoxyphenyl)-1,5-diazabicyclo[3.1.0]hexane 398
absolute entropy 398
absorption spectra 143
accuracy parameter 195
acetone 13, 17, 26, 209, 218
acetonitrile 103, 251
acetylene 161, 421
acrolein 38
acrylic acid 38
activated carbon 303
adiabatic compressibility 231
adsorption 45, 116, 161, 303
adsorption isotherm 45
adsorption-catalytic oxidation 291
adsorption-induced segregation 49
adulteration 152
aldol condensation 13, 26, 209
alloy 404
amino acids 143
Android application 195
anti-Stokes luminescence 156
apatite type lanthanum silicate 200
aqueous solutions 321
aqueous solutions of non-electrolytes 231
aqueous ternary solutions 231
asphaltenes 165
association 321
aviation kerosene 56
aziridinofullerenes 170
ball milling 299
band gap 52
BET 26, 256
beta-alanine 329
bidentate coordination 417
bimetallic catalyst 49
bimetallic clusters 161
binary system 218
bio-jet 56
bio-oil 139
bio-oil stabilization 139
biocatalyst 97
biochar 365
bioconversion 175

biodiesel 361
biofuel 361
biological activity 279
biomass 56, 139, 204, 365
biopreparations 143
bis-calix[4]arensulfonic acid 389
BODIPY dyes 82
butane oxidation 179
calcium sulfate 338
calix[4]arensulfonic acid 389
calorimetry 398
carbon dioxide 59, 121, 191, 213, 218
carbon monoxide 421
carbon nanoflakes 303
carbon nanotubes 303
carbon sorbents 45
$CaSn(OH)_6$ catalyst 26
$CaSnO_3$ catalyst 262
catalyst crystallization 333
catalysts 407
catalytic activity 93, 299
catalytic cracking 139, 299
catalytic oxidation 393
CatBoost 147
cellulase 175
cellulose 288
CeO_2 64
ceramic-metal catalysts 309
ceria 126
cerium 311
cerium oxide 68
cerium-containing carriers 359
chemical oxygen demand 17, 21
chemical shift 147
chlorobenzene 251
chromatography 152
classification of crystals 89
clusters 251
CO conversion 369
CO oxidation 271, 311
CO_2 conversion in methanol 121, 130
CO_2 reduction 59
CO_2 utilization 64
cobalt catalysts 112, 271, 291, 303
cobalt ferrite 13, 209
coefficient of volumetric thermal expansion 231
complex compounds 412
composite materials 352
conductometry 316
conformation 352

conical intersection 82
copper-containing catalyst 33, 64, 68, 191, 259
crystallization 316, 338
Cu 33, 64, 68, 191, 259
Cu(II) complexes 329
DABS-Cl 143
dataset 52
deemulsifier 165
dehydration 78
density 231
density functional theory 161, 170, 251, 417
depolymerization 103
derivatization 143
device reliability 195
Dexter mechanism 156
DFT 161, 170, 251, 272, 417
diclofenac 303
diffusion coefficient 30
diisononyl phthalate 239
dimethylformamide 321
direct ethane dehydrogenation 262
doping 200
double electric layer 316
DRIFT spectroscopy of adsorbed CO 347
electrochemical reaction of ammonia synthesis 107
electron transfer 284
electronic absorption spectra 412
energy transfer 156
enzyme 175
esters 165
esters of 3,5-dinitrobenzoic acid 279
ethanol 333
ethanol steam reforming 200
etherification 279
ethyl oleate 213
ethyl palmitate 213
ethylene 161, 262, 421
extraction 213
fatty acid esters 361
FER 226
ferrierite zeolite 226
Fischer–Tropsch synthesis 59, 112
flow system 385
flufenamic acid 267
fluorescence 82
fluorescence microscopy 30
fluorescent RNA 284
fluorescent protein chromophore 275
fluorogen 284
front-end acetylene hydrogenation 421

fructose 41, 78
fullerene 170
functional materials 407
furfural 359
furfuryl alcohol 359
furoxans 86
gluconic acid 307
green chemistry 107
green hydrogen 365
guaiacol 355
gypsum 316
H_2 purification 271
Halloysite 112
halogen bonds 251
heat capacity 398
heat transfer 385
high-entropy alloys 184
high-entropy oxides 407
high-temperature cell 407
higher hydrocarbons 112
hollow fiber membranes 222
HPLC 143
hybrid halometallates 52
hydrides 184
hydrocarbons 59
hydrodechlorination 303
hydrogen 389, 421
hydrogen absorption characteristics 404
hydrogen bonds 251
hydrogen evolution reaction 235
hydrogen peroxide 21, 355
hydrogen sorption properties 184
hydrogen storage 404
hydrogen storage composite 404
hydrogenation 41, 59, 359
hydrogenation of carbon dioxide 343
hydrolysis 288
hydrotalcite 365
hydrothermal carbonization 365
hydrothermal synthesis 93
hyper-cross-linked polystyrene 41
hyper-crosslinked polystyrene 33
hypercrosslinked polystyrene 78, 288
immobilization 97, 175
in situ diffraction 407
indium 161
inductively coupled plasma mass spectrometry 343, 380
inhibitor 338
instability constants 412
intermetallides 49, 404

intermolecular interactions 231
internal conversion 82
interstitial phases 89
inulin 288
IR spectroscopy 267, 329, 412, 417
iron-containing catalyst 59, 404
isomerization 93
K-Ras 74
kaolinite 93
$LaCoO_3$ 245
lanthanum 412
layered double magnesium-aluminum hydroxide 121
levulinic acid 78
lignin 103
lignocellulose 175
liquefaction (thermal dissolution) 365
LLM 52
low-temperature nitrogen adsorption 116
machine learning 52, 134, 147
magnetic nanoparticles 97
magnetic sand 343, 380
magnetite 343, 380, 417
magnetometry 380
main thermodynamic functions 398
maleic anhydride 179
manganese oxide 126
mannitol 41
Marcus theory 284
Me-FER 226
mechanical activation of MeAl powders 369
membrane proteins 30
membrane spinning 222
meso-CF_3 group 82
metal carbides 89
metal-free catalysis 107
metal-zeolite catalyst 226
methanol synthesis 64
method Pechini 13, 245
microwave synthesis 226
Mo-V-based catalysts 38
model mixtures 204
modified Cr_2O_3 catalysts 373
modulators 30
molecular dynamics 74, 321
molecular structure 86
molybdenum carbide 235
motor fuel 56
multi-principial element alloys 184
multicomponent reaction 33
Mössbauer spectroscopy 380

N_2O 226
nanocomposites 369
nanosized zeolite 56
nanotubes 93
nanozeolite 299
near-critical conditions 385
Ni 191
nickel 121
nickel-graphene catalyst 404
NMR chemical shift 134
NMR spectroscopy 147, 267, 352
non-stationary regimes 385
NO_x 295
oil sludge 165
oil sludge emulsions 165
olefin synthesis 325
olefins 59
oleic acid 21
one-photon absorption 275
optical cell 218
organic ligands 412
organic-inorganic metal halides 52
organochlorine compounds 45
oxadiazoles 86
oxidation 355
oxidation of D-glucose 307
oxidation of L-sorbose 393
oxidative stress 30
oxide catalysts 295
oxidoreductases 97
oxirane electrophiles 74
ozone 291, 295
palladium 49, 161, 188
palladium–silver catalysts 421
PALM 30
partial oxidation 38, 179
PdAg catalysts 421
PdAu alloy catalysts 347
PdCu 325
Pechini method 13, 245
peroxidase 97
PET 204
petiotization 152
PEX-A 204
phase equilibrium 218
phase transitions 116, 407
phenol 17
phosphor 338
photoluminescence 52
pigment paste 239

pine sawdust 204
plant raw materials 165
plastisol 239
platinum acetate blue 271
polymers 204, 239
polymorphism 329
polyphenylene sulfone 222
porous amorphous aromatic polymers 188
porous structure 222
potassium 59
potentiometric sensor 389
preferential CO oxidation 126
promoter 179
propane dehydrogenation 256, 373
PROX-CO 68
Pt 191
Pt-ZnO/SiO_2 256
Pt/Al_2O_3 catalyst 307
Pt/$CaSnO_3$/Al_2O_3 262
Pt/SiO_2 catalyst 307
purification 17
pyrolysis 204
QM/MM 74
QSPR 52
quantitative structure-property relationships (QSPR) 52
quantum chemical calculation 86, 267
quinones 355
radiative decay 284
rapeseed oil 56
rare-earth metals 184
RdKit 147
recycling 165
resins 165
rheological properties 239
rice husk 256
rotating disk electrode method 235
Ru-Cu/HPS catalyst 41
Ru/HPS catalyst 41
SAF 56, 365
secondary raw materials 361
selective reduction 295
selective hydrogenation 49, 188, 325, 347, 421
shungite 355
silica 126, 256
silica gel 64
silicas 116
silicon carbide 56
single-atom alloy 421
sodium azide 33
sol-gel synthesis 200, 245

solid acid catalyst 78, 288
solid electrolyte 389
solid-state mobility 333
solution structure 231
Sonogashira cross-coupling 325
sorption 352
sphere packings 89
state standard 152
statistical processing 195
structural classes 89
structural descriptors 52
structure-directing agent 52
substitution solid solution 49
supercritical carbon dioxide 267
supercritical conditions 103, 209, 213, 333
supercritical fluid 352
supercritical water oxidation 17, 21
synchrotron radiation 407
synthesis gas 112, 121
tandem catalysis 325
tandem catalyst 130
targeted covalent inhibitors 74
targeted magnetic delivery systems 417
technical regulation 152
temperature fluctuations 385
thermal stability 139
thermoactivation 38
time-dependent density functional theory 275
tin oxide 68
titanium 404
titrimetry 316
TLF 329
torrefaction 365
TPR 245, 256
Trans-CNNi 147
transformation 191
transition metals 134, 147
transport ATPases 30
triazine framework 107
triplet-triplet annihilation 156
tungsten 179, 295
two-dimensional defects 116
two-photon absorption 275
ultrasonic emulsion 21
ultrasonic treatment 26
ultrasound velocity 231
upconversion 156
vanadium 295
vanadyl pyrophosphate 179
waste utilisation 361

wastewater 17
water-ethanol mixture 385
wine 152
xylan 288
zeolite catalysts 116, 256, 271, 291, 299, 311
zinc oxide 64, 256
zirconia 126
ZnO 64, 256
platinum 56,
α-pinene 93
β-cyclodextrin 64, 200
“Ametek-01” 338
“burdock”-like morphology 93

Предметный указатель

Каталитические реакции и процессы
адсорбционно-каталитическое окисление 289
альдольная конденсация 10, 22, 205
внутренняя конверсия 79
восстановительное гидрирование 166
восстановление CO_2 57
гидрирование 57, 356
гидрирование D-фруктозы 39
гидрирование диоксида углерода 189, 339
гидродехлорирование 300
гидролиз 285
гидротермальная карбонизация 362
гидротермальный синтез 90
дегидратация 75
дегидрирование пропана 252
дегидрирование пропана неокислительное 370
дегидрирование этана прямое 257
деполимеризация 98
изомеризация 90
каталитический крекинг 135, 296
каталитическое окисление 390
кросс-сочетание Соногаширы 322
обработка CO 370
окисление 268, 308, 353
окисление CO в присутствии водорода 122
окисление D-глюкозы 304
окисление L-сорбозы 390
окисление бутана 176
паровая конверсия этанола 196
парциальное окисление 34, 176
Сверхкритические среды, процессы, технологии
-околокритические условия 381
-сверхкритический ацетон 10, 22, 205
-сверхкритический диоксид углерода 263
-сверхкритические условия 98, 205, 210, 330
-сверхкритический флюид 348
-сверхкритическое водное окисление 14, 18
селективное гидрирование 46, 185, 322, 418
селективное гидрирование ацетилена 344
селективное каталитическое восстановление 292
синтез метанола 60
синтез олефинов 322
синтез Фишера–Тропша 57, 108
сопиролиз 201
сорбция 348
углекислотная конверсия метана 117
электрохимическая реакция синтеза аммиака 104

этерификация 276

Катализаторы и носители

CeO_2 60
Cu 189
CuO 60
Me-FER 223
Mo-V-содержащие катализаторы 34
Ni 189
Pd-Au сплавные катализаторы 344
PdCu 322
Pt 189
PtCrZr/SiO2 370
Pt-ZnO/SiO_2 252
ZnO 60
ZSM-5, платина 53
активированный уголь 300
ацетатный комплекс платины 268
безметальный катализ 104
биметаллические кластеры 157
биметаллический катализатор 46
биокатализатор 94
бифункциональный катализатор 127
ванадий 292
гетерогенные катализаторы 390
гетерогенный катализ 176, 205, 304
диоксид кремния 122, 252
диоксид церия 122
диоксид циркония 122
допирование 196
железосодержащий катализатор 57
иммобилизация 94, 171
ингибитор 334
катализ 117, 189, 268, 308
катализатор $CaSn(OH)_6$, ультразвуковая обработка 22
катализатор $CaSnO_3$ 257, 330
катализатор Pt/Al_2O_3 304
катализатор $Pt/CaSnO_3/Al_2O_3$ 257
катализатор Pt/SiO_2 304
катализатор Ru/СПС 39
катализатор Ru-Cu/СПС 39
каталитическая активность 90, 296
керамометаллические катализаторы конверсии CO 366
кобальтовые катализаторы 108
медные катализаторы 356
медь 65
медьсодержащий катализатор 31
металл-цеолитный катализатор 223
модифицирование платиной 370
нанокомпозиты 366

наноразмерный цеолит 53
нанотрубки 90
наноцеолит 296
никель-графеновый катализатор 399
оксидные катализаторы 292
палладий-серебряные катализаторы 418
силикагель 60
станнат кальция $CaSnO_3$, катализатор 257, 330
тандемный катализ 322
твёрдый кислотный катализатор 75, 285
углеродные нанотрубки 300
углеродные наночешуйки 300
феррит кобальта 10, 205
цеолит ZSM5, платина 308
цеолит ферриерит 223
цеолит MFI 113
цеолитные катализаторы 268, 289, 296
церийсодержащие носители 356

Молекулярные системы. Биологические объекты

K-Ras 69
мембранные белки 27
пероксидаза 94
фермент 171
флуоресцентная РНК 280
флуороген 280

Молекулярные системы. Растворы и смеси

бинарная система «CO_2-ацетон» 214
водно-этанольная смесь 381
- температурные флуктуации 381
водные растворы N,N-диметилформамида 317
водные растворы неэлектролитов 227
водные тернарные растворы 227
кластеры ацетонитрил-хлорбензол 246

Неорганические соединения

азид натрия 31
водород 268, 386, 418
вольфрам 176, 292
гибридные галогенидные комплексы 50
диоксид углерода 57, 210, 214
железо 399
закись азота N_2O 223
индий 157
Интерметаллиды 46, 87, 369, 399
-высокоэнтропийные оксиды 405
-гидриды 180
- кристаллохимические аспекты 87
классификация кристаллов 87

кристаллизация 312, 330, 334
полиморфизм 326
структурные классы 87
твёрдый раствор замещения 46
фазовые переходы 113, 405
фазы внедрения 87
шаровые упаковки 87
-описание 87
калий 57
карбид кремния 53
карбид молибдена 232
карбиды металлов 87
кобальт 268, 289, 300
комплексные соединения 408
комплексы Cu(II) 326
композитные материалы 348
кремнезёмы 113
лантан 408
магнетит 339, 374, 413
моноокисид углерода 268, 308
монооксид углерода 418
никель 117
озон 289, 292
оксид марганца 122
оксид олова 65
оксид церия 65
оксид цинка 252
палладий 46, 157, 185
переходные металлы 131, 144
пероксид водорода 18, 353
пирофосфат ванадила 176
редкоземельные элементы 180
Сплавы 46, 344, 366, 399
-высокоэнтропийные сплавы 180
-многокомпонентные сплавы 180
-сплав 399
-single-atom alloy 418
силикат лантана 196
слоистый двойной гидроксид магния-алюминия 117
сульфат кальция 334
титан 399
феррит кобальта 10, 205
церий 308
шпинель 127
$LaCoO_3$ 240
NO_x 292

Органические соединения

1,4-диоксан 330
2-метил-3-бутин-2-ол 185

3,5-динитробензойная кислота 276
4-йоданизол 31
5-фторурацил 413
6(4метоксифенил)1,5диазабицикло[3.1.0]гексан 394
BODIPY-красители 79
α-пинен 90
β-циклодекстрин 60, 196
азиридинофуллерены 166
акриловая кислота 34
акролеин 34
аминокислоты 140
ацетилен 157, 418
ацетон 10, 14, 22, 205, 214
ацетонитрил 98, 246
бета-аланин 326
бискаликс[4]аренсульфокислота 386
высшие углеводороды 108
гваякол 353
гидриды фуллеренов 166
глюконовая кислота 304
диизононилфталат 236
диклофенак 300
диметилформамид 317
инулин 285
каликс[4]аренсульфокислота 386
ксилан 285
левулиновая кислота 75
лигнин 98
лигноцеллюлоза 171
малеиновый ангидрид 176
маннит 39
метанол 127
оксадиазолы 83
оксидоредуктазы 94
олеиновая кислота 18
олефины 57
полифениленсульфон 219
ПЭТФ 201
сложные эфиры 162
сложные эфиры 3,5-динитробензойной кислоты 276
сложные эфиры жирных кислот; вторичное сырье 360
углеводороды 57
фенол 14
флуфенамовая кислота 263
фруктоза 75
фуллерены 166
фуроксаны 83
фурфуриловый спирт 356
фурфурол 356
хиноны 353

хлорбензол 246
хлорорганические соединения 42
целлюлаза 171
целлюлоза 285
этилен 157, 257, 418
этилолеат 210
этилпальмитат 210

Природные материалы

биомасса 135, 201, 362
галлуазит 108
гидротальки т 362
гипс 312
каолинит 90
лигнин 98
магнитный песок 339, 374
рапсовое масло 53
растительное сырьё 162
рисовая шелуха 252
опилки сосны 201
шунгит 353
экологическая химия 104

Промышленные продукты

авиационный керосин 53
асфальтены 162
биодизель 360
бионефть 135
- стабилизация 135
биопрепараты 140
биотопливо 360
биоуголь 362
винный напиток 148
вино 148
деэмульгатор 162
ингибитор кристаллизации «Аметек 01» 334
моторное топливо 53
нефтешламовые эмульсии 162
нефтешламы 162
пигментная паста 236
пластизоль 236
полимеры 201, 236
- пористая структура 219
- пористые аморфные ароматические полимеры 185
половолоконные мембраны 219
сверхсшитый полистирол 31, 39, 75, 285
синтез-газ 108, 117
смолы 162
сточные воды 14

Расчётные методы и машинное обучение
Android 192
CatBoost 144
DFT 157б 166, 246, 272, 413
RdKit 144
большие языковые модели (LLM) 50
датасет 50
квантово-химические расчеты 83, 263
КМ/ММ 69
количественные корреляции «структура–свойство» (QSPR) 50
коническое пересечение 79
машинное обучение 50, 131, 144
межмолекулярные взаимодействия 227
метод функционала плотности 157, 166, 246, 413
- теория функционала плотности нестационарная 272
молекулярная динамика 69, 317
однофотонное поглощение 272
параметр надёжности 192
перенос электрона 280
статистическая обработка 192
структурные дескрипторы 50
теория Маркуса 280

Физико-химические свойства
абсолютная энтропия 394
адиабатическая сжимаемость 227
адсорбция 42, 113, 157, 300
адсорбционно-индуцированная сегрегация 46, 370
биологическая активность 276
водородсорбционные свойства 180, 399
изотерма адсорбции 42
катодное выделение водорода 232
кинетика 18, 312, 334
кинетический контроль 166
константы нестойкости 408
коэффициент диффузии 27
коэффициент объемного теплового расширения 227
механизм кристаллизации 334
низкотемпературная адсорбция азота 22, 113, 252
основные термодинамические функции 394
плотность 227
реологические свойства 236
синхротронное излучение 405
скорость ультразвука 227
температурные флуктуации 381
теплоемкость 394
теплообмен 381
термическая стабильность 135
ТПВ (термопрограммируемое восстановление) 240, 250
фазовое равновесие 214

физическая химия поверхностных явлений 42
флуоресценция 79
фотолюминесценция 50
химический сдвиг 144
химический сдвиг ЯМР 131
ширина запрещённой зоны 50

Экспериментальные методы синтеза и исследования структуры

DRIFT спектроскопия адсорбированного CO 344
in situ дифракция 405
антистоксова люминесценция 153
апконверсия 153
высокотемпературная ячейка 405
ВЭЖХ 140
двухфотонное поглощение 272
золь-гель синтез 196, 240
калориметрия 394
кондуктометрия 312
магнитометрия 374
масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой 339, 374
мёссбауэровская спектроскопия 374
метод вращающегося дискового электрода 232
метод Печини 10, 240
механизм Декстера 153
мехактивация MeAl порошков 366
механический размол 296
микроволовый синтез 223
ожижение (термическое растворение) 362
потенциометрический сенсор 386
просвечивающая электронная микроскопия 113
рентгенофазовый анализ 104, 113, 339, 374
рентгено-флуоресцентная спектроскопия 339, 374
РФЭС 252
сканирующая электронная микроскопия 257
спектроскопия ИК 263, 326, 408, 413
спектроскопия ЯМР 144, 263
спектры поглощения 140
титриметрия 312
флуоресцентная микроскопия 27
хроматография 148
экстракция 210
электронные спектры поглощения 408
ЯМР спектроскопия 348

Оглавление

Лунин Валерий Васильевич 3

II Лунинские чтения 11 февраля 2026 г. 4

Статьи по материалам пленарных и стендовых докладов II Лунинских чтений 11 февраля 2026 г. 9

Синтез катализатора феррита кобальта методом Печини и его использование в конденсации ацетона
Абарина В.А., Мащенко Н.В., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. 10

Сверхкритическое водное окисление модельной системы, имитирующей сточные воды производства бисфенола-А
Аетов А.У., Мазанов С.В., Соловьев В.О., Левицков В.В., Маннанова А.А. 14

Кинетическое исследование окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода в сверхкритической воде
Аетов А.У., Мазанов С.В., Соловьев В.О., Закирова Л.Л. 18

Катализатор $CaSn(OH)_6$, полученный в условиях ультразвуковой активации, в альдольно-кротоновой конденсации ацетона
Азаров К.В., Богдан Т.В., Мащенко Н.В., Богородский С.Э., Богдан В.И. 22

Влияние окислительного стресса как модулятора активности Na+/K+-АТФазы: исследование методами микроскопии сверхвысокого разрешения
Айтмухамбетова И.Р., Коркунов Р.Ю. 27

Пути превращения 4-йоданизола в присутствии азида натрия и полимерных медьсодержащих каталитических систем
Бахвалова Е.С., Неметц В., Матвеева В.Г., Никошвили Л.Ж. 31

Влияние состава атмосферы прокаливания на свойства Mo-V-содержащих катализаторов парциального окисления акролеина
Блажко А.А., Чесноков Е.А., Никифоров А.И. 34

Гидрирование фруктозы на металлосодержащих катализаторах, синтезированных с использованием сверхсшитого полистирола
Богданова А.М., Сульман М.Г., Григорьев М.Е. 39

Термодинамика адсорбции хлорпроизводных ароматических кислот на микропористых углях: тестирование моделей и оценка энергии взаимодействия
Булкин С.А., Шарифуллина Л.Р. 42

Адсорбционно-индуцированная сегрегация как способ управления составом поверхности и свойствами биметаллических катализаторов
Бухтияров А.В., Панафидин М.А., Машковский И.С., Зубавичус Я.В., Просвирин И.П., Бухтияров В.И., Стахеев А.Ю. 46

Дизайн органо-неорганических галогенометаллатов с использованием методов ML и DL
Быков А.В., Шевельков А.В. 50

Pt/«нано»ZSM-5/SiC новый эффективный катализатор гидроконверсии рапсового масла в «зелёные» компоненты топлив
Вагапова М.Н., Локтев А.С., Чередниченко К.А., Садовников А.А., Дедов А.Г. 53

Гидрирование CO_2 на FeK-катализаторе, нанесенном на углеродный носитель Сибунит
Васькова Д.В., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Минаев Н.В., Богдан В.И. 57

Гидрирование CO_2 в метанол на катализаторах $CuO-ZnO/SiO_2$, CuO/CeO_2-SiO_2, $CuO-ZnO/CeO_2-SiO_2$: влияние состава и метода синтеза
Васюта Е.А., Ашурбеков К.Т., Фёдорова А.А., Капустин Г.И., Кустов А.Л., Морозов И.В. 60

Медь-церий-оловянные катализаторы предпочтительного окисления CO в потоке водорода: влияние методики приготовления
Вахрушев А.Д., Каплин И.Ю., Локтева Е.С. 65

Исследование конформационных переходов K-Ras(G12D) и K-Ras(G12C) в комплексе с YK-8S – новым ковалентным ингибитором онкогенных форм K-RAS
Вдовина М.В., Хренова М.Г. 69

Синтез левулиновой кислоты из фруктозы с использованием полимерных твёрдых кислотных катализаторов
Гаврилова Е.П., Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г. 75

Исследование фотофизических свойств флуоресцентных красителей на основе BODIPY
Галикберова М.Р., Клещина Н.Н., Боченкова А.В. 79

Оценка структурных параметров и термохимических свойств 3-ацетил-4-аминофуроксана с помощью квантово-химических расчётов
Галкин А.С., Степанова А.В., Лобанов Н.В. 83

Систематическое описание структур фаз внедрения
Гаранин Д.К., Засурская Л.А. 87

Синтез каолинитовых наноструктур с новой “репейнико”-подобной морфологий, обладающих высокой каталитической активностью в реакции изомеризации α-пинена
Голубева О.Ю., Сидоренко А.Ю., Парих К.А. 90

Синтез магнитных биокатализаторов на основе ферментов класса оксидоредуктаз
Гребенникова О.В., Несрин Ю.А., Сульман А.М., Матвеева В.Г. 94

Трансформация гидролизного лигнина в ацетонитриле
Деменин А.К., Абарина В.А., Мащенко Н.В., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. 98

Безметальный катализ в электрохимическом способе получения аммиака
Дмитриев Д.А., Кузнецова И.И., Захаров В.Н., Культин Д.Ю., Лебедева О.К., Чернышев В.В., Асланов Л.А., Кустов Л.М. 104

Галлуазитные трубки – «нанореакторы» синтеза углеводородов из CO и H_2
Елисеев О.Л., Мазурова К.М., Казанцев Р.В., Смирнова Е.М., Демихова Н.Р., Ставицкая А.В. 108

Планарные дефекты как фактор подвижности каркаса в кремнезёмах с топологией MFI
Енбаев З.С., Николаенко Я.И., Костюков И.А., Касьянов И.А., Никифоров А.И. 113

Особенности структуры и каталитические свойства в углекислотной конверсии метана каталитического материала на основе никельсодержащего слоистого двойного гидроксида магния-алюминия
Ермаков Е.В., Локтев А.С., Садовников А.А., Дедов А.Г. 117

Каталитические свойства MnO_x/CeO_2-SiO_2 и MnO_x/ZrO_2-SiO_2 в селективном окислении CO в избытке H_2
Ефименко Л.А., Каплин И.Ю., Локтева Е.С. 122

Гидрирование CO_2 на бифункциональном катализаторе в зависимости от компонентного состава
Иванов Г.К., Маерле А.А., Иванова И.И. 127

Прогнозирование химических сдвигов ^{93}Nb, ^{95}Mo, ^{205}Tl ЯМР для комплексов редких и переходных металлов с помощью машинного обучения
Исаев Я.И., Ковалев А.Е., Ходов И.А. 131

Каталитический крекинг бионефти, стабилизированной различными растворителями
Калинина Н.А., Кузнецов П.С., Дементьев К.И. 135

Оценка спектральных характеристик дериватов аминокислот с дабсилхлоридом на примере разработанной аналитической методики определения аминокислот в белковых препаратах
Калмыкова А.А., Кустова Т.П., Калмыков П.А. 140

Разработка модели с использованием машинного обучения для предсказания химических сдвигов ядер ^{55}Mn и ^{57}Fe
Ковалев А.Е., Исаев Я.И., Ходов И.А. 144

Качественный и количественный состав органических кислот в вине как показатель петиотизации
Ковалёва А.М., Липатова Л.П. 148

Свойства антистоксовых люминофоров и механизмы антистоксовой люминесценции
Кожаткин И.Д., Щербинин А.В. 153

Квантово-химическое моделирование адсорбции ацетилена и этилена на малых биметаллических кластерах InPd
Коляденков А.Р., Пичугина Д.А., Марков П.В., Машковский И.С., Стахеев А.Ю. 157

Разработка деэмульгатора на основе сложных эфиров растительного происхождения для разрушения нефтешламовых эмульсий
Космынина Т.А., Буров Е.А. 162

Моделирование восстановительного гидрирования $C_{70}[NCO_2Me]$
Кочеров С.А., Горюнков А.А. 166

Иммобилизация как метод повышения устойчивости целлюлолитических ферментных препаратов в процессах получения биоэтанола
Кравцова О.А., Соколова А.В., Панькова Д.А., Сульман М.Г., Ожимкова Е.В., Сульман А.М., Матвеева В.Г. 171

Влияние способа введения W-содержащей промотирующей добавки на свойства VPO катализаторов парциального окисления н-бутана
Кравченко В.Д., Зорина А.А., Воробкало В.А., Никифоров А.И. 176

Структура и водородсорбционные свойства ряда многокомпонентных редкоземельных сплавов
Крот П.А., Вербецкий В.Н. 180

Аморфные ароматические полимеры как носители наночастиц палладия – катализаторов селективного гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола
Кунарева А.А., Бахвалова Е.С., Матвеева В.Г., Никошвили Л.Ж. 185

Особенности образования формальдегида и его производных в процессе гидрирования диоксида углерода на поверхности катализатора $Pt\text{-}Ni\text{-}Cu/SiO_2$
Курагин А.А., Цветков Д.Ю., Петрова А.И., Лакина Н.В., Долуда В.Ю. 189

Разработка мобильного приложения для статистической обработки результатов эксперимента на базе ОС Android
Лобанов М.В., Лобанов В.Н., Лобанов Н.В. 192

Допированные хромом силикаты лантана как катализаторы паровой конверсии этанола
Лопатин М.Ю., Фёдорова А.А., Морозов И.В., Казаков С.М., Фёдорова Ю.Е., Кнотько А.В., Ларина Т.В., Маслаков К.И., Беззубов С.И., Садыков В.А. 196

Совместный пиролиз отходов полимеров и древесной биомассы
Луговой Ю.В., Чалов К.В., Монжаренко М.А., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г. 201

Каталитические свойства феррита кобальта в реакции конденсации ацетона в сверхкритических условиях
Лукьянов П.С., Богдан Т.В., Мащенко Н.В., Купреенко С.Ю., Богдан В.И. 205

Экстракция эфиров жирных кислот в сверхкритических флюидных условиях
Мазанов С.В., Аетов А.У., Монахов И.И., Соловьева А.О., Исаев А.Д. 210

Фазовое равновесие бинарной смеси «CO_2-ацетон» в СКФ области состояния за пределами бинодали
Мазанов С.В., Накипов Р.Р., Зарипов З.И., Гумеров Ф.М. 214

Влияние различных осадителей на морфологию пористых половолоконных мембран из полифениленсульфона
Макжанова Д.Т., Сторчун А.Р., Матвеев Д.Н. 219

Влияние металла (Fe, Co, Cu) на активность катализатора Me-FER в реакции разложения N_2O
Макова А.С., Кустов Л.М. 223

Объёмно-упругие свойства тройных растворов вода–ацетонитрил–диметилформамид
Малышева А.Е., Абрамович А.И. 227

Синтез и исследование электрокаталитических свойств Mo_2C
Мартынова Н.А., Кузнецова Н.Н. 232

Применение диизононилфталата в пластизолях
Мартынова Т.А., Чалов К.В., Луговой Ю.В., Долуда В.Ю. 236

Оптимизация метода синтеза перовскитного катализатора на основе $LaCo_{(1-x)}M_xO_3$ (M = Mn, Fe, Ni)
Матвиевич Д.В., Баева Г.Н., Парамошин И.В., Машковский И.С., Стахеев А.Ю. 240

Структура кластеров $(MeCN \cdot PhCl)_n$ n=1–4 (расчеты методом теории функционала плотности)
Мисатюк Ф.С., Богдан Т.В., Фирсов Д.А., Абрамович А.И. 246

Pt-ZnO/SiO_2 для неокислительного дегидрирования пропана: влияние метода синтеза на каталитические свойства
Михайлюк Я.Б., Каплин И.Ю. 252

Сравнение структурных и каталитических свойств объемного и нанесенного катализаторов на основе $CaSnO_3$ в прямом дегидрировании этана
Мишанин И.И., Мащенко Н.В., Богдан Т.В., Федосеев Т.В., Азаров К.В., Богдан В.И. 257

Идентификация структуры продукта присоединения диоксида углерода к флуфенамовой кислоте на основе данных спектроскопии ядерного магнитного резонанса
Мололина А.А., Опарин Р.Д., Белов К.В., Дышин А.А., Крестьянинов М.А., Киселев М.Г., Ходов И.А. 263

Влияние условий синтеза на активность PtCo/ZSM в селективном окислении CO в присутствии водорода
Монина Т.С., Гараева А.Т., Кротова И.Н., Удалова О.В., Дворяк С.В., Шилина М.И. 268

Применимость TD-DFT для расчета спектральных характеристик нейтральной формы хромофора зеленого флуоресцентного белка
Никитин К.Ю., Щербинин А.В. 272

Получение и теоретическая оценка биологической активности сложных эфиров 3,5-динитробензойной кислоты
Норкина Д.Д., Путис С.М. 276

Фотоиндуцированный перенос электрона снижает яркость флуоресцентной РНК
Одинцов К.В., Домрачева Т.М. 280

Гидролиз растительных полисахаридов с использованием сульфированного сверхсшитого полистирола
Панскова Л.Д., Гаврилова Е.П., Манаенков О.В., Кислица О.В., Сульман М.Г. 285

Адсорбционно-каталитическое удаление ЛОС в присутствии озона на ионообменном Co-Beta
Парамошин И.В., Бокарев Д.А., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. 289

O_3-промотированное NH_3-СКВ оксидов азота на VW/TiO_2 нанесенном на сотовый носитель
Парамошин И.В., Бокарев Д.А., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. 292

Получение высокоактивных наноцеолитов для глубокой переработки сырья различного типа
Перепечаева В.Б., Кузнецов П.С., Дементьев К.И. 296

Адсорбционно-каталитическая очистка воды от диклофенака: влияние природы углеродного материала
Песоцкий М.Д., Локтева Е.С., Харланов А.Н. 300

Исследование эффективных условий каталитического окисления D-глюкозы
Петрова А.И., Цветков Д.Ю., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман М.Г. 304

Синергизм церия и платины в окислении CO на Pt-Ce-модифицированных цеолитах ZSM-5
Петрова С.А., Кротова И.Н., Максимов С.В., Удалова О.В., Шилина М.И. 308

Возникновение двойного электрического слоя в системе $NaCl-CaSO_4-H_2O$ и его влияние на результаты аналитического контроля процесса кристаллизации гипса кондуктометрическим методом
Поликуров П.И., Почиталкина И.А. 312

Исследование ассоциации молекул N,N-диметилформамида в водных растворах методом молекулярной динамики
Пронкевич С.А., Фирсов Д.А., Богдан Т.В., Абрамович А.И. 317

Тандемный синтез замещенных олефинов в присутствии PdCu биметаллического катализатора
Рассолов А.В., Патиль Е.Д., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. 322

Полиморфизм β-аланината Cu(II)
Саварец А.Р., Карманов А.Д., Новикова Е.А., Долженко В.Д. 326

Физико-химическое превращение станната кальция при конверсии 1,4-диоксана в сверхкритических условиях
Саварец А.Р., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И. 330

Исследование влияния ингибитора на процесс и механизм кристаллизации $CaSO_4$
Самохин Н.А., Почиталкина И.А. 334

Применение магнитного песка Халактырского пляжа в гидрировании CO_2
Скиба М.А., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Гордиенко Ю.А., Жолобенко В.Л., Богдан В.И. 339

Исследование «корочковых» $PdAu_x/Al_2O_3$ катализаторов в условиях фронтального гидрирования ацетилена в этилен
Смирнова Н.С., Машковский И.С., Ваулина А.Е., Мельников Д.П., Марков П.В., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. 344

Установление сорбционных и структурных характеристик композитных материалов на основе аэрогеля НКЦ, импрегнированного фенаматами, на основе данных спектроскопии ЯМР
Соборнова В.В., Белов К.В., Дышин А.А., Толстой П.М., Муллоярова В.В., Киселев М.Г., Ходов И.А. 348

Окисление гваякола пероксидом водорода в мягких условиях
Соколова А.В., Бородкина П.М., Акинчиц М.В., Маркова М.Е., Степачёва А.А. 353

Влияние содержания оксидов меди(II) и церия(IV) на эффективность реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта на кремниевых носителях
Солнцева А.В., Фёдорова А.А., Кнотько А.В., Сорокина Н.М., Шестеркина А.А. 356

Исследование влияния эфиров жирных кислот на физико-химические характеристики дизельного топлива
Степанов Е.Д., Буров Е.А. 360

Получение компонентов экологически чистых топлив прямым и двухстадийным ожижением биоуглей
Сулейманов Х.А., Куликова М.В. 362

Порошкообразные MeAl сплавы как прекурсоры керамометаллических катализаторов и носителей
Тихов С.Ф. 366

Влияние адсорбционно-индуцированной сегрегации на активность модифицированного платиной катализатора CrO_x-ZrO_2/SiO_2 неокислительного дегидрирования пропана
Ужуев И.К., Голубина Е.В. 370

Элементный и фазовый состав магнитного песка Уреки
Фадеев А.Д., Скиба М.А., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Чернавский П.А., Панкратов Д.А., Зедгинидзе Р.Ш., Гордиенко Ю.А., Жолобенко В.Л., Богдан В.И. 374

Флуктуации температуры водно-этанольной смеси в проточной системе при высоких параметрах состояния
Федосеев Т.В., Богдан Т.В., Богородский С.Э., Богдан В.И. 381

Влияние твёрдого электролита на работу потенциометрических сенсоров на водород в сухом воздухе
Фрейман В.М., Стариков А.С., Талагаева Н.В., Леонова Л.С., Винюков А.В. 386

Изучение влияния физико-химических параметров реакции на полноту каталитического окисления L-сорбозы до 2-кето-L-гулоновой кислоты
Цветков Д.Ю., Петрова А.И., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман М.Г. 390

Низкотемпературная теплоемкость 6-(4-метоксифенил)-1,5-диазабицикло[3.1.0]гексана
Чумаков А.А., Кузнецов В.В., Дружинина А.И. 394

Водородсорбционные характеристики модифицированных интерметаллидов TiFe и их композитов
Шамов И.Д., Санин В.В., Арбузов А.А., Лотоцкий М.В., Тарасов Б.П. 399

Высокотемпературная реакторная ячейка с контролируемой атмосферой для «in situ» синхротронных рентген-дифракционных исследований
Шептун И.Г., Серегин А.Ю., Грапенко О.Ю., Шуваева В.А., Тер-Оганесян Н.В. 405

Синтез, спектральные характеристики и профиль возможной биологической активности комплексных соединений лантана (III), содержащих N- и O-донорные органические лиганды
Шубина А.А., Орлова Т.Н. 408

Взаимодействие оксида железа с 5-фторурацилом. Экспериментальное и расчетное исследование
Шумилкин А.С., Ермилов А.Ю., Верная О.И., Шабатина Т.И. 413

Селективное гидрирование примесей ацетилена в этилене на Pd–Ag катализаторах в условиях фронтальной схемы
Якубов К.Ш., Ваулина А.Е., Баева Г.Н., Смирнова Н.С., Машковский И.С., Стахеев А.Ю. 418

Авторский указатель 422
Author Index 428
Указатель ключевых слов 434
Keyword Index 443

Предметный указатель 452

Table of Contents

Synthesis of a cobalt ferrite catalyst by the Pechini method and its use in acetone condensation
Abarina V.A., Mashchenko N.V., Bogdan T.V., Koklin A.E., Bogdan V.I. 10

Supercritical water oxidation of a model system simulating wastewater of bisphenol-A production
Aetov A.U., Mazanov S.V., Solovyov V.O., Levitskov V.V., Mannanova A.A. 14

A Kinetic Study of Oleic Acid Oxidation with Hydrogen Peroxide in Supercritical Water
Aetov A.U., Mazanov S.V., Soloviev V.O., Zakirova L.L. 18

$CaSn(OH)_6$ catalyst obtained under ultrasonic activation conditions in aldol-croton condensation of acetone
Azarov K.V., Bogdan T.V., Mashchenko N.V., Bogorodskiy S.E., Bogdan V.I. 22

Oxidative stress as a modulator of Na+/K+-ATPase activity: investigation by super-resolution microscopy methods
Aitmukhambetova I.R., Korkunov R.Y. 27

Transformations of 4-iodoanisole in the presence of sodium azide and polymeric copper-containing catalytic systems
Bakhvalova E., Nemetz V., Matveeva V., Nikoshvili L. 31

The influence of the calcination atmosphere on the properties of Mo-V(-containing) catalysts for partial oxidation of acrolein
Blazhko A.A., Chesnokov E.A., Nikiforov A.I. 34

Hydrogenation of fructose on metal-containing catalysts synthesized using super cross-linked polystyrene
Bogdanova A.M., Sulman M.G., Grigoriev M.E. 39

Thermodynamics of adsorption of chlorinated derivatives of aromatic acids on microporous coals: model testing and evaluation of interaction energy
Bulkin S.A., Sharifullina L.R. 42

Adsorption-induced segregation as a tool for turning the surface composition and properties of bimetallic catalysts
Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Mashkovsky I.S., Zubavichus Y.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. 46

Design of organic-inorganic metal halides using ML and DL methods
Bykov A., Shevelkov A. 50

Pt/nano ZSM-5/SiC a new efficient catalyst for hydroconversion of rapeseed oil into "green" fuel components
Vagapova M., Loktev A., Cherednichenko K., Sadovnikov A., Dedov A. 53

Hydrogenation of CO_2 on a FeK catalyst supported on a Sibunit carbon carrier
Vaskova D.V., Koklin A.E., Bogdan T.V., Minaev N.V., Bogdan V.I. 57

CO_2 Hydrogenation to methanol on CuO-ZnO/SiO_2, CuO/CeO_2-SiO_2, CuO-ZnO/CeO_2-SiO_2 catalysts: influence of composition and synthesis method
Vasyuta E.A., Ashurbekov K.T., Fedorova A.A., Kapustin G.I., Kustov A.L., Morozov I.V. 60

Copper-cerium-tin catalysts for preferred oxidation of CO in the hydrogen stream: influence of the preparation method
Vakhrushev A.D., Kaplin I.Yu., Lokteva E.S. 65

Investigation of conformational transitions of K-Ras(G12D) and K-Ras(G12C) in complex with YK-8S, a novel covalent inhibitor of oncogenic K-RAS forms
Vdovina M.V., Khrenova M.G. 69

Synthesis of levulinic acid from fructose using polymeric solid acid catalysts
Gavrilova E.P., Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Matveeva V.G. 75

Study of the photophysical properties of BODIPY-based fluorescent dyes
Galikberova M.R., Kleshchina N.N., Bochenkova A.V. 79

Evaluation of structural parameters and thermochemical properties of 3-acetyl-4-aminofuroxan using quantum chemical calculations
Galkin A.S., Stepanova A.V., Lobanov N.V. 83

Systematic description of the structures of the interstitial phases
Garanin D.K., Zasurskaya L.A. 87

Synthesis of kaolinite nanostructures with a new “burdock”-like morphology possessing high catalytic activity in α-pinene isomerization reaction
Golubeva O.Yu., Sidorenko A.Yu., Parikh K.A. 90

Synthesis of magnetic biocatalysts based on oxidoreductase enzymes
Grebennikova O.V., Nesrin Yu.A., Sulman A.M., Matveeva V.G. 94

Transformation of hydrolyzed lignin in acetonitrile
Demenin A.K., Abarina V.A., Mashchenko N.V., Bogdan T.V., Koklin A.E., Bogdan V.I. 98

Metal-free catalysis in an electrochemical process for the production of ammonia
Dmitriev D.A., Kuznetsova I.I., Zakharov V.N., Kultin D.Yu., Lebedeva O.K., Chernyshev V.V., Aslanov L.A., Kustov L.M. 104

Halloysite tubes as "nanoreactors" for the synthesis of hydrocarbons from CO and H_2
Eliseev O.L., Mazurova K.M., Kazantsev R.V., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Stavitskaya A.V. 108

Planar defects as a factor of framework flexibility in MFI-type silicas
Enbaev Z.S., Nikolaenko Y.I., Kostyukov I.A., Kasyanov I.A., Nikiforov A.I. 113

Structural features and catalytic properties in carbon dioxide methane conversion of a catalytic material based on nickel-containing layered double magnesium-aluminum hydroxide
Ermakov E., Loktev A., Sadovnikov A., Dedov A. 117

Catalytic properties of MnO_x/CeO_2-SiO_2 and $MnOx/ZrO_2$-SiO_2 in selective CO oxidation in H_2-Rich Stream
Efimenko L.A., Kaplin I.Yu., Lokteva E.S. 122

Hydrogenation of CO_2 on a tandem catalyst depending on the component composition
Ivanov G., Maerle A., Ivanova I. 127

Prediction of ^{93}Nb, ^{95}Mo, ^{205}Tl NMR chemical shifts for complexes of rare and transition metals using machine learning
Isaev Y.I., Kovalev A.E., Khodov I.A. 131

Catalytic cracking of bio-oil upgraded with various solvents
Kalinina N.A., Kuznetsov P.S., Dement'ev K.I. 135

Evaluation of the Spectral Characteristics of Amino Acid Derivatives with Dabsyl Chloride Using a Developed Analytical Method for Determining Amino Acids in Protein Preparations
Kalmykova A.A., Kustova T.P., Kalmykov P.A. 140

Development of a machine learning model for predicting chemical shifts of 55Mn and 57Fe nuclei
Kovalev A., Isaev Y., Khodov I. 144

The qualitative and quantitative composition of organic acids in wine as an indicator of the petiotization
Kovaleva A.M., Lipatova L.P. 148

Properties of anti-Stokes phosphors and mechanisms of anti-Stokes luminescence
Kozhatkin I.D., Scherbinin A.V. 153

Quantum-chemistry simulation of acetylene and ethylene adsorption on small bimetallic clusters InPd
Kolyadenkov A.R., Pichugina D.A., Markov P.V., Mashkovsky I.S., Stakheev A.Yu. 157

Development of a deemulsifier based on plant-derived esters for breaking down oil sludge emulsions
Kosminina T.A., Burov E.A. 162

Simulation of reductive hydrogenation of $C_{70}[NCO_2Me]$
Kocherov S.A., Goryunkov A.A. 166

Immobilization as a method for increasing the stability of cellulolytic enzyme preparations in bioethanol production
Kravtsova O.A., Sokolova A.V., Pankova D.A., Sulman M.G., Ozhimkova E.V., Sulman A.M., Matveeva V.G. 171

Effect of the method for introducing a W-containing promoting additive on the properties of VPO catalysts for partial oxidation of n-butane
Kravchenko V.D., Zorina A.A., Vorobkalo V.A., Nikiforov A.I. 176

Structure and hydrogen sorption properties of a number of rare-earth multi-principal element alloy
Krot P.A., Verbetskiy V.N. 180

Amorphous aromatic polymers as supports for palladium nanoparticles – catalysts of selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol
Kunareva A.A., Bakhvalova E.S., Sidorov A.I., Nikoshvili L.Zh. 185

Formaldehyde and its derivatives formation particularities for carbon dioxide hydrogenation process over Pt-Ni-Cu/SiO_2 catalysts
Kuragin A.A., Tsvetkov D.Yu., Petrova A.I., Lakina N.V., Doluda V.Yu. 189

Development of Android-based mobile application for statistical processing of experimental results
Lobanov M.V., Lobanov V.N., Lobanov N.V. 192

Cr-doped lanthanum silicates as ethanol steam reforming catalysts
Lopatin M.Y., Fedorova A.A., Morozov I.V., Kazakov S.M., Fedorova Y.E., Knotko A.V., Larina T.V., Maslakov K.I., Bezzubov S.I., Sadykov V.A. 196

Co-pyrolysis of polymer waste and wood biomass
Lugovoy Yu.V., Chalov K.V., Monzharenko M.A., Kosivtsov Yu.Yu., Sulman M.G. 201

Catalytic properties of cobalt ferrite in the acetone condensation reaction under supercritical conditions
Lukyanov P.S., Bogdan T.V., Mashchenko N.V., Kupreenko S.Y., Bogdan V.I. 205

Extraction of fatty acid esters under supercritical fluid media
Mazanov S.V., Aetov A.U., Monakhov I.I., Solovyova A.O., Isaev A.D. 210

Phase equilibrium of the binary mixture "CO_2-acetone" in the SCF region of state beyond the binodal
Mazanov S.V., Nakipov R.R., Zaripov Z.I., Gumerov F.M. 214

Selection of the composition of dope solutions and spinning conditions for obtaining porous hollow fiber membranes from polyphenylene sulfone
Makzhanova D.T., Storchun A.R., Matveev D.N. 219

Effect of metal (Fe, Co, Cu) on the activity of the Me-FER catalyst in the N_2O decomposition reaction
Makova A.S., Kustov L.M. 223

Volumetric elastic properties of water–acetonitrile–dimethylformamide ternary solutions
Malysheva A.E., Abramovich A.I. 227

Synthesis and study of electrocatalytic properties of Mo_2C
Martynova N.A., Kuznetsova N.N. 232

Use of diisononyl phthalate in plastisols
Martynova T.A., Chalov K.V., Lugovoy Yu.V., Doluda V.Yu. 236

Optimization of the Synthesis Method for Perovskite Catalysts Based on LaCo(1-x)MxO3 (M = Mn, Fe, Ni)
Matvievich D.V., Baeva G.N., Paramoshin I.V., Mashkovsky I.S., Stakheev A.Yu. 240

Structure of the clusters (MeCN·PhCl)n, n=1-4 (Density Functional Theory Calculations)
Misatyuk F.S., Bogdan T.V., Firsov D.A., Abramovich A.I. 246

Pt-ZnO/SiO_2 for non-oxidative dehydrogenation of propane: the effect of the synthesis method on catalytic properties.
Mikhaylyuk Ya., Kaplin I. 252

Comparison of structural and catalytic properties bulk and deposited $CaSnO_3$-based catalysts in direct ethane dehydrogenation
Mishanin I.I., Mashchenko N.V., Bogdan T.V., Fedoseev T.V., Azarov K.V., Bogdan V.I. 257

Identification of the Structure of the Carbon Dioxide Addition Product to Flufenamic Acid Based on Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
Mololina A.A., Oparin R.D., Belov K.V., Dyshin A.A., Krestyaninov M.A., Kiselev M.G., Khodov I.A. 263

Influence of synthesis conditions on the activity of PtCo/ZSM in the preferential CO oxidation in H_2-rich mixture
Monina T.S., Garaeva A.T., Krotova I.N., Udalova O.V., Dvoryak S.V., Shilina M.I. 268

Applicability of TD-DFT to the calculation of spectral characteristics of the neutral form of the green fluorescent protein chromophore
Nikitin K.Yu., Scherbinin A.V. 272

The preparation and theoretical evaluation of the biological activity of 3,5-dinitrobenzoic acid esters
Norkina D.D., Putis S.M. 276

Photoinduced Electron Transfer Reduces Brightness of Fluorescent RNA
Odintsov K.V., Domratcheva T.M. 280

Hydrolysis of plant polysaccharides using sulfonated hypercrosslinked polystyrene
Panskova L.D., Gavrilova E.P., Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Sulman M.G. 285

Adsorption-catalytic removal of VOCs in the presence of ozone on ion-exchange Co-Beta
Paramoshin I.V., Bokarev D.A., Baeva G.N., Stakheev A.Yu. 289

O_3-assisted NH_3-SCR over VW/TiO_2 monolith catalyst
Paramoshin I.V., Bokarev D.A., Baeva G.N., Stakheev A.Yu. 292

Production of Highly Active Zeolites for Catalytic Cracking of Hydrocarbon Feedstock and Rapeseed Oil
Perepechaeva V.B., Kuznetsov P.S., Dement'ev K.I. 296

The influence of the nature of the carbon material
Pesotskiy M.D., Lokteva E.S., Kharlanov A.N. 300

Study of the effective conditions for catalytic oxidation of D-glucose
Petrova A.I., Tsvetkov D.Yu., Lakina N.V., Doluda V.Yu., Sulman M.G. 304

Synergistic effect of the catalytic action of platina and cerium in oxidation of carbon monoxide on modified Pt-Ce/ZSM-5 zeolites
Petrova S.A., Krotova I.N., Maksimov S.V., Udalova O.V., Shilina M.I. 308

The appearance of a double electric layer in the NaCl-$CaSO_4$-H_2O system and its effect on the results of analytical control of the gypsum crystallization process by the conductometric method
Polikurov P.I., Pochitalkina I.A. 312

A study of the association of N,N-dimethylformamide molecules in aqueous solutions using molecular dynamics
Pronkevich S.A., Firsov D.A., Bogdan T.V., Abramovich A.I. 317

Substituted olefins tandem synthesis in the presence of PdCu bimetallic catalyst
Rassolov A.V., Patil E.D., Baeva G.N., Stakheev A.Yu. 322

Polymorphism of Cu(II) β-Alaninate
Savarets A.R., Karmanov A.D., Novikova E.A., Dolzhenko V.D. 326

Physico-chemical transformation of calcium stannate during conversion of 1,4-dioxane under supercritical conditions
Savarets A.R., Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. 330

Study of the effect of inhibitor on the process and mechanism of $CaSO_4$ crystallization
Samkhin N.A., Pochitalkina I.A. 334

Application of magnetic sand from Khalaktyrsky beach in CO_2 hydrogenation
Skiba M.A., Koklin A.E., Bogdan T.V., Gordienko Yu.A., Zholobenko V.L., Bogdan V.I. 339

Study of egg-shell PdAux/Al_2O_3 catalysts in the front-end hydrogenation of acetylene to ethylene
Smirnova N.S., Mashkovsky I.S., Vaulina A.E., Melnikov D.P., Markov P.V., Baeva G.N., Stakheev A.Yu. 344

Establishment of sorption and structural characteristics of composite materials based on NCC aerogel impregnated with fenamates, based on NMR spectroscopy data
Sobornova V.V., Belov K.V., Dyshin A.A., Tolstoy P.M., Mulloyarova V.V., Kiselev M.G., Khodov I.A. 348

Guaiacol oxidation with hydrogen peroxide at mild conditions
Sokolova A.V., Borodkina P.M., Akinchits M.V., Markova M.E., Stepacheva A.A. 353

The effect of copper(II) and cerium(IV) oxide content on the efficiency of furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over silica-based supports
Solntseva A.V., Fedorova A.A., Knotko A.V., Sorokina N.M., Shesterkina A.A. 356

Studies of the effect of fatty acid esters on physicochemical characteristics of diesel fuel
Stepanov E.D., Burov E.A. 360

Production of Sustainable Fuel Components via Direct and Two-Stage Liquefaction of Biochars
Suleimanov Kh.A., Kulikova M.V. 362

Powdered MeAl alloys as precursors of ceramometal catalysts and supports
Tikhov S.F. 366

Platinum-modified CrOx-ZrO_2/SiO_2 catalysts for nonoxidative propane dehydrogenation
Uzhuev I.K., Golubina E.V. 370

Elemental and phase composition of Ureki magnetic sand
Fadeev A.D., Skiba M.A., Koklin A.E., Bogdan T.V., Chernavsky P.A., Pankratov D.A., Zedginidze R.Sh., Gordienko Yu.A., Zholobenko V.L., Bogdan V.I. 374

Temperature fluctuations of a water-ethanol mixture in a flow system at high parameters of state
Fedoseev T.V., Bogdan T.V., Bogorodskiy S.E., Bogdan V.I. 381

The effect of the solid electrolyte on the operation of potentiometric sensors for hydrogen in dry air
Freiman V.M., Starikov A.S., Talagaeva N.V., Vinyukov A.V. 386

Study of the effect of the physical and chemical parameters of the reaction on the completeness of the catalytic oxidation of L-sorbose to 2-keto-L-gulonic acid
Tsvetkov D.Yu., Petrova A.I., Lakina N.V., Doluda V.Yu., Sulman M.G. 390

Low-temperature heat capacity of 6-(4-methoxyphenyl)-1,5-diazabicyclo[3.1.0]hexane
Chumakov A.A., Kuznetsov V.V., Druzhinina A.I. 394

Hydrogen absorption characteristics of modified TiFe intermetallides and their composites
Shamov I.D., Sanin V.V., Arbuzov A.A., Lototsky M.V., Tarasov B.P. 399

High-Temperature Reactor Cell with Controlled Atmosphere for In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Studies
Sheptun I.G., Seregin A.Yu., Grapenko O.Yu., Shuvaeva V.A., Ter-Oganessian N.V. 405

Synthesis, spectral characteristics, and profile of possible biological activity of lanthanum (III) complex compounds containing N- and O-donor organic ligands
Shubina A., Orlova T. 408

Interaction of Iron Oxide with 5-Fluorouracil. Experimental and Computational Study
Shumilkin A.S., Ermilov A.Yu., Vernaya O.I., Shabatina T.I. 413

Selective hydrogenation of acetylene impurities in ethylene over Pd–Ag catalysts under front-end conditions
Yakubov K.Sh., Vaulina A.E., Baeva G.N., Smirnova N.S., Mashkovsky I.S., Stakheev A.Yu. 418

Научное издание

НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА
МГУ имени М.В. Ломоносова
Выпуск 2
ЛУНИНСКИЕ ЧТЕНИЯ
11 февраля 2026 г.

Сборник статей

Редколлегия

Карлов Сергей Сергеевич – доктор химических наук, и.о. декана химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.
Богдан Виктор Игнатьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва.
Абрамович Анна Ивановна – доктор физико-математических наук, доцент, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.
Богдан Татьяна Вениаминовна – кандидат химических наук, доцент, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.
Горюнков Алексей Анатольевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.
Кузнецова Наталья Николаевна – кандидат химических наук, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.
Локтева Екатерина Сергеевна – доктор химических наук, профессор, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.
Миняйлов Владимир Викторович – кандидат химических наук, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.
Ненайденко Валентин Георгиевич – доктор химических наук, чл.-корреспондент РАН, заведующий кафедрой органической химии, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.
Фирсов Денис Аркадьевич – кандидат химических наук, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.
Шевельков Андрей Владимирович – доктор химических наук, чл.-корреспондент РАН, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.

Рецензенты

Боченкова Анастасия Владимировна – кандидат физико-химических наук, заведующая лабораторией квантовой фотодинамики кафедры физической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.
Голубева Елена Николаевна – доктор химических наук, профессор, заведующая Межкафедральной лабораторией Центр сверхкритических флюидов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.
Гумеров Фарид Мухамедович – доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Республики Татарстан, заведующий кафедрой "Теоретические основы теплотехники" Казанского национального исследовательского технологического университета, Казань.
Кустов Леонид Модестович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией экологической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова; заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва.
Мартьянов Олег Николаевич – доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск.
Матвеева Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, Тверь.
Паренаго Ольга Олеговна – кандидат химических наук, и.о. заведующего лабораторией сверхкритических флюидных технологий, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва.
Тарасов Борис Петрович – доктор химических наук, руководитель комплексом лабораторий ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка.
Успенская Ирина Александровна – доктор химических наук, профессор, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.

Фотография на обложке Засурская Л.А.
Электронное издание сетевого распространения.
Публикуется в авторской редакции.
Адрес в сети Интернет https://bookonlime.ru/node/85975.
Объем данных 15,0 Мб. Опубликовано 12.05.2026.

Издательство «КДУ»: +7(495) 638-57-34. www.kdu.ru
www.bookonlime.ru