

Министерство образования и науки России  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»



ВСЕРОССИЙСКАЯ МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«ИННОВАЦИИ В ХИМИИ:  
ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ»

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

Казань  
Издательство КНИТУ  
2 0 1 2

Всероссийская молодежная конференция «Инновации в химии: достижения и перспективы»: сборник материалов / М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 174 с.

ISBN 978-5-7882-1303-3

Содержание сборника отражает основные результаты научных исследований студентов, аспирантов и молодых ученых в области органической, полимерной химии, а также синтеза и инновационных подходов к коммерциализации проектов.

Подготовлен к печати при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках гос. контракта № 12.741.11.0258 от 28 июня 2012 г..

Ответственные редакторы:

д-р хим. наук, проф. *Е.Н. Черезова*

канд. хим. наук, доц. *В.Ф. Шкодич*

канд. техн. наук, доц. *С.В. Наумов*

Материалы сборника печатаются в авторской редакции.

ISBN 978-5-7882-1303-3

© Казанский национальный  
исследовательский  
технологический университет, 2012

*Всероссийская молодежная конференция  
«Инновации в химии: достижения и перспективы»*

## **СЕКЦИЯ 1**

### **ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИННОВАЦИИ В НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ**

НАНЕСЕНИЕ ПЛЕНОК СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕ-  
НА  
И ВАНАДИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКОГО  
МЕТОДА

Антонова\*А.А., Свиридова\*Т.В., Свиридов\*Д.В., Кокорин\*\*А.А.

\* *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

\*\* *Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия*

Индивидуальные и смешанные оксиды переходных металлов широко используются в качестве катализаторов во многих химических процессах, лежащих в основе технологических схем нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Стандартным способом получения оксидных катализаторов в настоящее время является высокотемпературный твердофазный синтез, в основу которого положен процесс разложения аммонийных солей оксокислот переходных металлов. Перспективной альтернативой данному способу можно считать сольвотермический синтез, основанный на проведении спонтанной или термостимулированной поликонденсации оксокислот переходных металлов в водной среде, предполагающий возможность осуществления строгого контроля протекания поликонденсационных процессов путем предварительного выбора и последующего варьирования условий синтеза (таких как температурный и концентрационный режимы, pH среды, соотношение прекурсоров и т.д.). Как показывает практика, использование сольвотермического синтеза позволяет получать оксидные катализаторы в виде частиц со строго заданными размерными и морфологическими характеристиками [T.V. Sviridova, L.I. Stepanova, D.V Sviridov. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis In: *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications* / Ed. by M. Ortiz et al. Nova Sci. Publishers. NY, 2012. – 57 p.]. В то же время сольвотермический синтез позволяет получать не только твердофазные порошки, но и открывает широкие перспективы по нанесению оксидных пленок на поверхность носителей различной природы, вне зависимости от их химического состава, электропроводности, геометрических размеров и других характеристик, что, очевидно, является актуальным в связи со снижением себестоимости получаемого катализатора, вследствие снижения в нем доли дорогостоящих соединений переходных металлов. Преимуществом

нанесенных катализаторов по сравнению с порошкообразными является также отсутствие стадий последующей подготовки (отжиг порошкообразных катализаторов, прессование таблеток и др.), а также строгий контроль пористости получаемого катализатора (очевидно, что в случае нанесенных катализаторов пористость будет во многом задаваться характеристиками поверхности используемой подложки).

Ранее [А.А. Антонова, Т.В. Свиридова, А.И. Кокорин, Д.В. Свиридов. Сольвотермический синтез смешанно-оксидных молибден-ванадиевых катализаторов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 8. – Минск, 2012. – С.4] авторами была продемонстрирована возможность сольвотермического синтеза как индивидуальных, так и смешанных оксидов молибдена и ванадия в виде золь, суспензий и порошков, в состав которых входили частицы с размером от десятков нанометров до десятков и даже сотен микрометров в зависимости от их морфологии (ламеллярные конгломераты, аморфные образования, мультимикронные усы, иглоподобные частицы, микрометровые четкоограниченные кристаллы и др.). В рамках настоящего исследования изучена возможность нанесения как индивидуальных, так и смешанных оксидов молибдена и ванадия на подложки различной природы. В качестве подложек были выбраны вспученные при высокой температуре (400-700 °С) мезопористые силикатные гранулы, характеризующиеся развитой поверхностью, химической инертностью, а также устойчивостью при высокой температуре.

В ходе выполненного исследования были изучены особенности совместного соосаждения оксидов молибдена и ванадия в водной среде и оптимизированы условия (температурный, концентрационный режим, а также стадийность процесса осаждения) нанесения оксидных и смешаннооксидных пленок на поверхность силикатного носителя.

Установлено, что плотная, беспористая смешаннооксидная пленка, на поверхности которой не различимы дефекты и трещины, может быть получена по сольвотермической технологии при использовании водного раствора индивидуальных или смешанных оксокислот молибдена и ванадия концентрации 0,2 моль/л уже в течение трех циклов осаждения, длительностью по 10 мин (рис. 1)

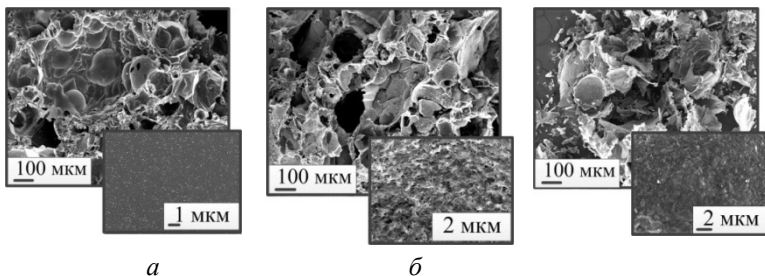


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности силикатных гранул до (а) и после нанесения оболочки смешанного оксида молибдена и ванадия по сольвотермической технологии из водного раствора смешанной оксоислоты молибдена и ванадия (мольное соотношение 1:1) концентрации 0,2 моль/л в течение трех циклов по 10 мин (б, в), без (б) и с последующим прокаливанием в динамической атмосфере при 400 °С (в)

По результатам электронно-микроскопического исследования, смешаннооксидная пленка, сформированная по сольвотермической технологии на поверхности силикатных гранул, представляет собой сращенные хаотично ориентированные игольчатые кристаллы длиной 500-1000 нм.

Показано, что полученная пленка смешанного оксида характеризуется повышенной механической и термической устойчивостью, что открывает широкие перспективы ее практического использования в качестве катализатора. Действительно, при прокаливании силикатных гранул с нанесенным на их поверхность смешаннооксидным катализатором в динамической атмосфере, как свидетельствуют экспериментальные данные, не происходит каких-либо видимых нарушений целостности оксидной пленки, а лишь некоторое ее сглаживание и выравнивание ее микрорельефа.

## ИЗУЧЕНИЕ МИГРАЦИИ ВЕЩЕСТВ ИЗ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ РЕЗИНОВЫХ ПРОБОК

Гужова С.В., Ликумович А.Г., Симонова Н.Н.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, РФ, e-mail: sepa\_19\_90@mail.ru*

Фармацевтические резиновые пробки, используемые для укупорки стерильных форм лекарственных препаратов, относятся к первичной упаковке и используются в комбинации с лекарственными препаратами, являясь их составной частью.

Производства пробок на основе бутил и галобутилкаучуков для фармацевтической промышленности в настоящее время осуществляется на предприятиях России с использованием Тиурама Д, как ускорителя вулканизации и не конкурентоспособны. Рецептуры резиновых смесей на основе бутил- и галобутилкаучука были разработаны и разрешены для производства МЗ СССР в 1985 г [1].

Литературный и патентный поиск данных по комплексным исследованиям миграции веществ из стерильных пробок на основе бутил- и галобутилкаучуков показал полное отсутствие таких данных.

Анализ публикаций в отечественной и зарубежной литературе по исследованиям миграции органических и газообразных веществ из медицинских резин, особенно из фармацевтических пробок, показал, что данная тема практически не изучена. Основной пик исследований приходится на 1965-1980 гг. и посвящен частным сторонам некоторых проблем, относящихся к пищевой промышленности.

Исходные компоненты, вводимые в каучуки и резиновые смеси, а также получающиеся при вулканизации новые соединения, хорошо растворяются в каучуках, но не образуют с ними связи на молекулярном уровне. Все эти вещества в процессе эксплуатации резиновых изделий постепенно диффундируют на поверхность изделий или контактирующие среды.

Но, в основном, самый главный воздействующих фактор на увеличение мигрирующих веществ из пробок – это влияние агрессивных средств методов санитарно-гигиенических обработок: мойка, кипячение в щелочных и кислотных растворах, дезинфекция и стерилизация острым водяным паром в автоклавах при повышенных температурах и давлении.

Сравнительная оценка действия методов санитарной обработки показали, что они увеличивают миграцию не только всех введенных ингредиентов в каучуки и резины, но и способствуют образованию новых, а также оказывают деструктивное действие, что было установлено по увеличению миграции углеводородных радикалов и других веществ. Наибольшая деструкция была установлена для пробок, изготовленных из резиновых смесей на основе 100% хлор- и бромбутилкаучуков, на смеси каучуков (80% БК +20%ХБК), подвергнутых санитарно-гигиенической обработке с использованием моющего раствора на основе ПАВ (ОП-7).

Мойка пробок в растворе ОП-7 при температуре 50<sup>0</sup>С и кипячение в течение 5 минут перед стерилизацией оказывают значительное действие на переход в водные вытяжки ионов металлов: цинка, кальция, кремния и полимерной серы. Можно предположить, что такое деструктивное действие происходит за счет проникающего действия моющего раствора на основе ПАВ (ОП-7), имеющих более низкие поверхностные натяжения. Данные растворы, по-видимому, более эффективно растворяют и вымывают примеси углеводородных растворителей из ХБК, ослабляют полимерную матрицу и вымывают вещества, не связанные с полимером на молекулярном уровне и из наполнителя. А также растворяют и вымывают примеси углеводородных растворителей (бензинов), жирные кислоты и вещества на их основе [Абрамзон А.А. «Поверхностно-активные вещества» Л.: Химия, 1979.].

Проведенные качественные и количественные определения мигрирующих газообразных веществ из пробок в замкнутый объем показали, что из пробок мигрируют газообразные вещества, в виде многокомпонентной смеси и максимум миграции газообразных веществ не было достигнуто по истечении 120 суток хранения в закупоренном состоянии.

Теоретические, практические методы комплексной стабилизации, используемые в шинной промышленности не пригодны для медицинских пробок, изготовленных на основе бутил- и галобутилкаучуков, так как пробки в большей степени подвержены термогидролитической деструкции. Гидролиз идет не по радикальному, а по ионному механизму. Это лишает возможности использовать антиоксиданты, которые предназначены, в основном, для предотвращения термоокислительной деструкции, а не для предотвращения процесса гидролиза.



Существующие рекомендации по предотвращению старения полимеров не учитывают действия агрессивных сред и режимов подготовки пробок перед укупоркой тех или иных форм лекарственных препаратов, так как после их воздействия происходит усиление процессов деструкции полимерной основы, а также и процессов миграции компонентов каучуков и резиновых смесей, сопутствующих их примесей, и вновь образованных продуктов взаимодействий и превращений, в контактируемые среды.

Поэтому работы по созданию специального каучука и разработке новых составов резин, с целью исключения не только канцерогенных и химически активных ингредиентов из их состава, но и других процессов, влияющих на миграции веществ и деструкцию полимерной основы, являются для отечественных предприятий, производящих пробки является очень актуальной.

*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы ГК № 14.740.11.0383.*

## ПОВЫШЕНИЕ РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ ПУТЕМ РАЗРАБОТКИ МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ

Петрова А.А.

*Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет, Томск, Россия,  
petrova-a@sibmail.com*

Задачи оптимального управления процессом компаундирования приводят к необходимости отдельно оценивать детонационную стойкость его различных фракций. Углеводороды, которые содержатся во фракциях, значительно различаются по детонационной стойкости (имеют разные значения октанового числа). Оценка их детонационной стойкости на основе расчета энергии диссоциации молекул позволяет надежно рассчитать октановое число смешения для оптимизации процесса компаундирования с целью получения высококачественной продукции.

Целью данной работы является разработка методики определения октановых чисел индивидуальных углеводородов на основе

расчета энергий диссоциации молекул с использованием квантово-химических методов расчета.

В ходе работы были рассчитаны энтальпии молекул углеводородов, входящих в состав товарных бензинов. По энтальпии можно определить энергию диссоциации молекул, которая является показателем детонационной стойкости, а, следовательно, и качества бензина. Для оценки и прогнозирования величины энергии диссоциации были проведены расчеты энтальпий (энергий диссоциации) молекул углеводородов, входящих в состав товарных бензинов. Расчет был произведен методом DFT базис DGDZVP, с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian и Chemcraft при  $T = 900 \text{ K}$  и  $P = 8,883 \text{ атм.} = 9 \text{ бар}$ . Зависимость энергии диссоциации молекул *n*-алканов от числа атомов углерода представлена на рисунке 1.

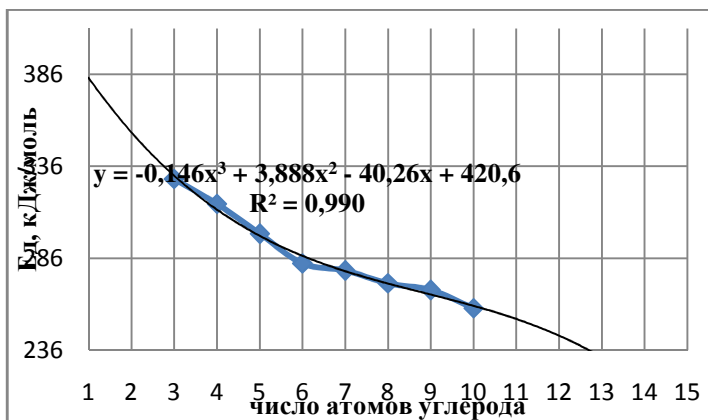


Рисунок 1 - Зависимость энергии диссоциации от числа атомов углерода для *n*-алканов

С использованием рассчитанных и спрогнозированных значений энергий диссоциации была установлена количественная зависимость октановых чисел *n*-алканов от значений их энергий диссоциации (рис. 2).

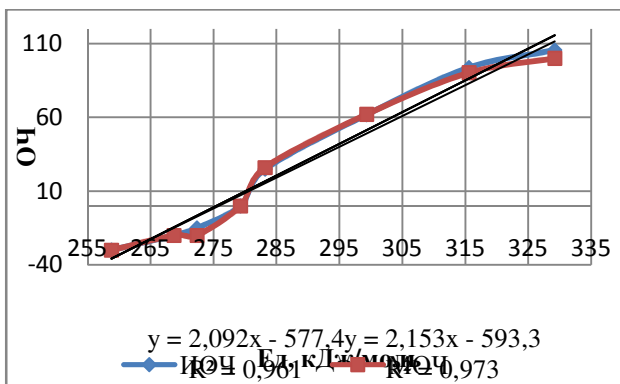


Рисунок 2 - Зависимость октанового числа от энергии диссоциации для n-алканов

Установленная зависимость позволила рассчитать и уточнить октановые числа углеводородов в ряду n-алканов.

Аналогичные зависимости были установлены в ряду других углеводородов.

С использованием установленных зависимостей был рассчитан новый набор октановых чисел индивидуальных углеводородов, который может быть использован в формализованной модели расчета октановых чисел смешения бензинов.

Для проверки нового, уточненного набора октановых чисел индивидуальных углеводородов были проведены расчеты октановых чисел смешения базовых компонентов высокооктановых бензинов различных установок. Результаты расчета на новом наборе октановых чисел были сопоставлены с экспериментальными значениями. Октановое число потоков на новом наборе стало ближе к эксперименту для семи потоков из одиннадцати. Данная методика расчета октановых чисел индивидуальных углеводородов может быть применена для расчета октановых чисел веществ, значения которых неточны, либо даже неизвестны. Так как тенденция в области нефтепереработки идет в сторону утяжеления сырья, актуально применение этой методика для расчета октановых чисел тяжелых компонентов бензина  $C_{9+}$ ,  $C_{10+}$ .

Таким образом, разработанная методика расчета октановых чисел индивидуальных углеводородов позволяет повысить точность расчетов октановых чисел базовых компонентов товарных

бензинов и тем самым повысить эффективность процесса компаундирования за счет точного и оперативного расчета рецептур смешения бензинов, что позволит свести на нет риск получения некондиционных партий бензинов и снизить расход дорогостоящих и высокооктановых компонентов.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ В ПРОЦЕССЕ КОМПАУНДИРОВАНИЯ БЕНЗИНОВ

Петрова А.А.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия, petrova-a@sibmail.com*

Одним из основных показателей качества товарного бензина служит его детонационная стойкость, оцениваемая октановым числом. Существующие математические методы расчета детонационной стойкости бензинов основаны на покомпонентном и групповом углеводородном составе топливной смеси. Учитывая многокомпонентность бензинов, прогнозирование октановых чисел индивидуальных углеводородов является затруднительным. На сегодняшний момент детонационная стойкость многих индивидуальных углеводородов остается неизвестной, а имеющиеся данные различаются.

В большинстве методик расчета октановых чисел не учитываются неаддитивность октановых чисел смешения и межмолекулярные взаимодействия, возникающие между компонентами в бензиновой смеси. Ранее была разработана математическая модель для расчета октановых чисел товарных бензинов, основанная на анализе причин отклонения октановых чисел смешения от аддитивности [Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т. Учет интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси при математическом моделировании процесса компаундирования товарных бензинов, *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*, № 9, С. 9–14, 2010].

Целью данной работы является разработка методики определения октановых чисел индивидуальных углеводородов на основе

расчета энергий диссоциации молекул с использованием квантово-химических методов расчета.

Для оценки и прогнозирования величины энергии диссоциации были проведены расчеты энтальпий (энергий диссоциации) молекул углеводородов, входящих в состав товарных бензинов. Расчет был произведен методом DFT базис DGDZVP, с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian и Chemcraft. С использованием установленных зависимостей был рассчитан новый набор октановых чисел индивидуальных углеводородов (таблица 1), который может быть использован в формализованной модели расчета октановых чисел смешения бензинов.

Таблица 1 – Рассчитанные значения октановых чисел

углеводород	ИОЧ углеводорода		
	ИОЧ справочное	ИОЧ расчетное	$\Delta$
н-пропан	105,7	115,66	9,96
н-бутан	93,6	86,32	7,28
н-пентан	61,7	51,27	10,43
н-гексан	20,00	16,9	3,1
н-гептан	0	0	0
н-октан	-15	-6,74	8,26
н-нонан	-20	-14,63	5,37
и-бутан	102,00	104,4	2,4
и-пентан	95,5	101,3	5,8
2-метил-пентан	73,4	62,22	11,18
2-метил-гексан	42,4	48,89	6,49
2-метил-гептан	21,7	22,11	0,41
3-метил-пентан	74,30	73,78	0,52
3-метил-гексан	52,00	51,86	0,14
3-метил-гептан	26,80	27,14	0,34
2,2-диметилбутан	91,80	91,6	0,2
2,2-диметилпентан	92,80	92,5	0,3
2,2-диметилгексан	72,50	73,0	0,5
2,4-диметил-пентан	83,1	83,05	0,05
2,4-диметил-гексан	65,2	65,22	0,02
2,4-диметил-гептан	64	64,03	0,03
циклопентан	101,00	101,15	0,15

метилциклопентан	91,30	91,24	0,06
этилциклопентан	67,20	67,12	0,08
толуол	116,00	116,0	0

Анализ результатов показал, что разработанная методика на основе учета энергий диссоциаций молекул позволяет рассчитывать октановые числа с приемлемой погрешностью, что позволит уточнить известные октановые числа углеводородов и тем самым повысить точность расчетов.

Для проверки нового, уточненного набора октановых чисел индивидуальных углеводородов были проведены расчеты октановых чисел смешения базовых компонентов высокооктановых бензинов различных установок. Результаты расчета на новом наборе октановых чисел были сопоставлены с экспериментальными значениями. Октановое число потоков на новом наборе стало ближе к эксперименту для семи потоков из одиннадцати. Данная методика расчета октановых чисел индивидуальных углеводородов может быть применена для расчета октановых чисел веществ, значения которых неточны, либо даже неизвестны. Так как тенденция в области нефтепереработки идет в сторону утяжеления сырья, актуально применение этой методика для расчета октановых чисел тяжелых компонентов бензина  $C_{9+}$ ,  $C_{10+}$ .

Таким образом, разработанная методика расчета октановых чисел индивидуальных углеводородов позволяет повысить точность расчетов октановых чисел базовых компонентов товарных бензинов и тем самым повысить эффективность процесса компаундирования за счет точного и оперативного расчета рецептур смешения бензинов, что позволит свести на нет риск получения некондиционных партий бензинов и снизить расход дорогостоящих и высокооктановых компонентов.

*Всероссийская молодежная конференция  
«Инновации в химии: достижения и перспективы»*

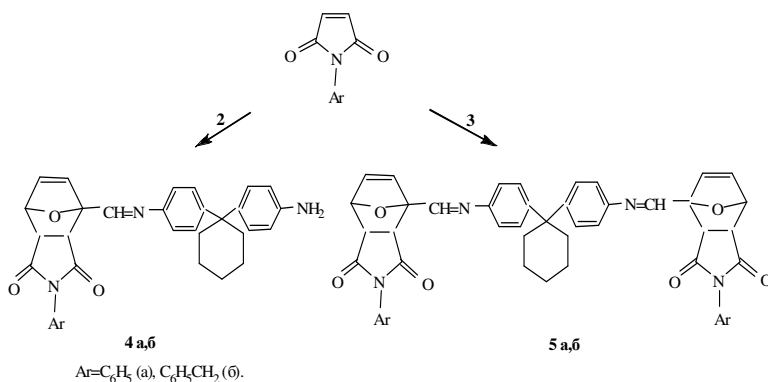
**СЕКЦИЯ 2**

**ИННОВАЦИИ И ДОСТИЖЕНИЯ ХИМИИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИ  
АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

РЕАКЦИИ N-АРИЛМАЛЕИНИМИДОВ С МОНО- И *гем*-ДИ(4- $\alpha$ -ФУРФУРИЛИДЕНАМИНОФЕНИЛ)ЦИКЛОГЕКСАНАМИ  
Авруйская А.А., Митрасов Ю.Н., Кондратьева О.В., Садикова Л.М.,  
Яшкильдина С.П.

*Чувашский государственный педагогический университет  
им. И.Я. Яковлева, Чебоксары, Россия, [angelka20093@rambler.ru](mailto:angelka20093@rambler.ru)*

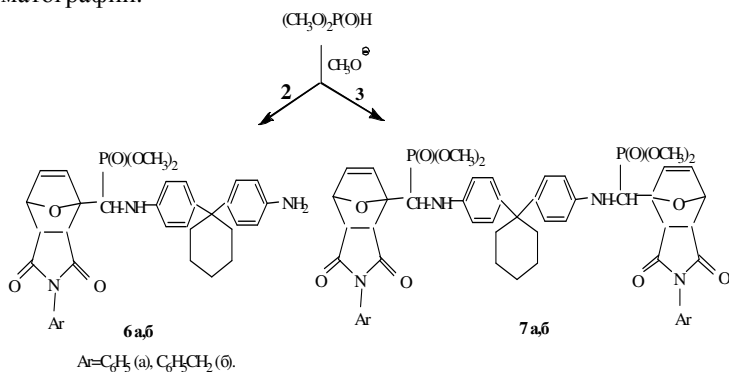
Ранее нами было изучено взаимодействие в системе «фурфурол – диметилфосфит – N-фенилмалеинимид» [Митрасов Ю.Н., Кондратьева О.В., Гордеева И.В. и др., *Мат. шестой междунар. науч. школы «Наука и инновации – 2011»*, МарГУ, Йошкар-Ола (2011), 291]. В продолжение этих работ повышенный интерес представляло вовлечение в эту реакцию оснований Шиффа, содержащих фурановый цикл, качество которых использовали моно- и *гем*-ди(4- $\alpha$ -фурфурилиденаминофенил)циклогексаны (**2**, **3**). Исходные имины были синтезированы взаимодействием свежеперегнанного фурфурола с 1,1-ди(4-аминофенил)циклогексаном (**1**) при мольном соотношении реагентов 1:1 или 2:1 в среде этанола или бензола с азеотропной отгонкой воды. В качестве имидов применяли N-фенил- и бензилмалеинимиды, которые были получены по известной методике [Колямшин О.А., Данилов В.А., Васильева С.Ю., *Малеинимиды: синтез, свойства, биологическая активность*, Деп. ВИНТИ, №250-В2010 от 06.05.2010] на основе анилина, бензиламина и малеинового ангидрида.



Соединения (**2**, **3**) вступают в реакцию диенового синтеза с



N-фенил- (или бензил)малеинимидами. Процесс осуществляли в среде абсолютного бензола или 1,4-диоксана при эквимольном соотношении реагентов при комнатной температуре. Контроль за окончанием реакций осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии.



Аддукты диенового синтеза (**4 а,б**, **5 а,б**) содержат различные по природе двойные связи и поэтому представляют повышенный интерес в качестве исходных объектов для фосфорилирования диалкилфосфитами. Нами показано, что в присутствии оснований диметилфосфит присоединяется по иминогруппе.

Такое течение процесса подтверждается методом встречного синтеза, заключающегося в конденсации N-фенил- (или бензил) малеинимидов с фосфонатами (**8**, **9**), полученными присоединением диметилфосфита по Пудовику [Пудовик А.Н., Гурьянова И.В., Ишмаева Э.А., *Реакции и методы исследований органических соединений*, **19**, Химия, Москва (1968)] к иминам (**2**, **3**).

