ГХ на хроматографе ЛХМ-80. Образцы модифицированных катализаторов получены обработкой их HCl различной концентрации и NH_4Cl с дальнейшей отмывкой от ионов Cl^-, сушкой и прокаливанием. Полученные образцы охарактеризованы методами РФА, ТПВ водородом и ТПД аммиака.

Установлена корреляция между кислотностью носителя и выходом водорода. Выявлено, что с увеличением концентрации кислоты ускоряется процесс коксообразования, что приводит к снижению числа активных кислотных центров. Наличие в составе катализатора S^{+6} приводит к увеличению количества отложившегося кокса до 0,26 г. Для замедления процесса коксообразования в состав катализатора были введены щелочные металлы.

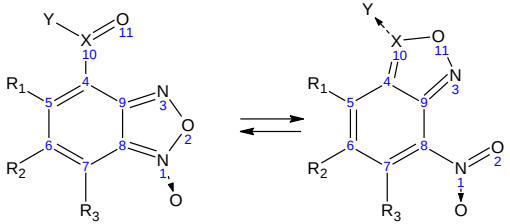
Полученные результаты позволяют заключить, что каталитическая активность модифицированных форм клиноптилолита зависит не только от способа модифицирования, влияющего на химический состав и структуру минерала, но и от наличия на их поверхности сильных кислотных центров.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ БОУЛТОНА-КАТРИЦКОГО

Рыбин Т.В., Белик А.В.
Челябинский государственный университет

Своеобразие химии фуроксанов, как это следует из [1], тесно связано с их строением. Поэтому следует расширять знания о геометрическом и электронном строении таких соединений в рамках квантовохимических приближений.

Цель данного исследования – найти простой способ оценки возможности протекания перегруппировки Боултона-Катрицкого для бензофуроксанов. В общем виде перегруппировку можно представить следующей схемой [1,2]:



R_1=R_2=R_3=H, CH_3-, Ph-, H_3CO-, O_2N-, CH_3O-; X=C, N; Y= O, H.

Для исследования были выбраны 9 пар соединений класса бензофуроксанов. Из них 5 пар – прямая перегруппировка, 4 – обратная. Была

произведена минимизация полной энергии молекул с целью определения равновесных длин валентных связей и углов методом DFT B3LYP/6-31G. Для первой пары сравнили расчетные параметры с экспериментальными [3], полученными из анализа рентгеноструктурных данных. Отмечено их удовлетворительное согласие. Затем изучались заряды на атомах N_3, O_2 и O_{11}, непосредственно принимающих участие в перегруппировке. Для всех пар соединений была составлена таблица с зарядами на атомах и вычислен объединенный заряд на центрах с N_3, O_2 и O_{11} (под объединенным зарядом понимается сумма собственного заряда атома и зарядов на атомах, связанных с ним валентной связью).

В итоге обнаружена связь между объединенными зарядами на атомах кислорода и направлением реакции. Объединенные заряды (как и собственные заряды на О) на обоих атомах отрицательные для исходных и конечных продуктов перегруппировки. В ходе прямой перегруппировки происходит понижение объединенного заряда на атоме O_{11} свободной группы и повышение заряда на атоме O_2 фуроксанового кольца. Эта закономерность действительна и для обратной перегруппировки – понижается объединенный заряд на атоме O_2 и повышается суммарный заряд на атоме O_{11}.

1. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. Химия фуроксанов (Строение и синтез). М.: Наука, 1996. 383 с.

2. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. Химия фуроксанов (Реакции и применение). М.: Наука, 1996. 430 с.

3. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органических веществ. Данные структурных исследований. 1920-1970. М.: Наука, 1980. 647 с.

РЕАКЦИИ МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМОГО $C_{sp2}H$–$C_{sp2}H$-СОЧЕТАНИЯ 2,9-ДИМЕТИЛ-1,10-ФЕНАНТРОЛИНА, КООРДИНИРУЮЩЕГОСЯ К Pd^{2+}

Савинова А.И., Потапов П.Ю., Демидов В.Н.
Санкт-Петербургский государственный технический университет

Реакции металлопромотируемого $C_{sp2}H$–$C_{sp2}H$-сочетания составляют основу новой, оригинальной методологии синтеза электронизбыточных хромофорных 1,10-фенантроцианинов d-элементов. В случае С–С-сочетания 2,9-диметил-1,10-фенантролина смешаннолигандные 2,9-диметил-1,10-фенантроцианины d-элементов формируются в бинарных расплавах ʻ2,9-диметил-1,10-фенантролина полугидрат ($2,9\text{-}Me_2$-1,10-phen·$0,5H_2O$) – комплексный галогенид металлаʼ. В настоящей работе исследовано С–С-сочетание $2,9\text{-}Me_2$-1,10-phen, координирующего-