

ции включает в себя образование координационного комплекса катионов металлов на аминогруппах хитозана в нейтральных средах. Процесс сорбции можно проводить, используя хитозановый сорбент в виде гранул, порошков, пленок.

Цель данной работы состояла в получении органо-неорганических материалов хитозан/диоксид кремния и в исследовании влияния количества тетраэтоксисилана, формирующего неорганическую фазу, и глутарового альдегида, сшивающего молекулы хитозана, на сорбционную способность гибридных пленок по отношению к ионам Cu^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} .

Объектами исследования являлись: хитозан, со степенью деацетилирования 70,6% и $\text{MM}=440000$; тетраэтоксисилан (ТЭОС); 25%-ный раствор глутарового альдегида (ГА).

Органо-неорганические материалы получали золь-гель методом: 10 мл 1%-ного раствора хитозана в 2%-ной уксусной кислоте перемешивали при 40 °С в течение 40 минут с заданным количеством ТЭОС. Содержание последнего изменяли от 0,05 (1 атом кремния на 2,5 звена хитозана) до 0,25 мл (5 атомов кремния на 1 звено хитозана). Затем в образовавшийся гель при интенсивном перемешивании добавляли заданное количество ГА, варьируя степень сшивки макромолекул хитозана по аминогруппам от 20% до 100%. Полученные гели отливали на полиэтиленовые подложки и сушили при 25 °С в термостате. Затем отмывали полученные пленки водой от этилового спирта (получающегося при образовании силоксановой сетки), а потом от остатков кислоты 1М раствором NaOH и снова водой до нейтральной реакции среды.

Электрохимическим методом исследована сорбционная способность по отношению к ионам Cu^{2+} пленок, полученных с разным содержанием неорганической фазы и степенью сшивки. По кинетическим кривым сорбции судили о скорости и равновесном количестве ионов, поглощаемых пленками. Количество сорбированных ионов Cu^{2+} оценивали также гравиметрически; результаты обоих методов удовлетворительно совпадали.

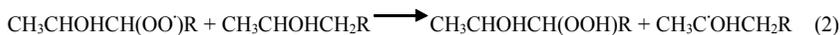
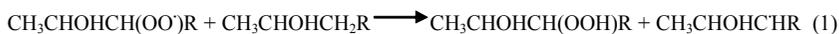
МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАДИЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПРОДОЛЖЕНИЯ ЦЕПИ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Шамсетдинова И.Ф., Борисов И.М., Хурсан С.Л.
Башкирский государственный университет, Уфа

На основании экспериментальных данных в [1] предложена схема окислительной деструкции и окислительной функционализации поливинилового спирта (ПВС) в водной среде.

В настоящей работе квантовохимическим методом (Gaussian, V3LYP/6-311+G(d,p), QST2, QST3 [2]) проведено моделирование реакций пероксирадикалов в межмолекулярном продолжении цепи окисления с молекулой ПВС (влияние растворителя не рассматривалось). Молекулу ПВС представили в виде линейных олигомеров с двумя, тремя и четырьмя структурными звеньями.

Найдены оптимальное геометрическое строение и термодинамические параметры для участников реакций, что позволило рассчитать диапазон изменения тепловых эффектов ($\Delta H_1 = (70,8 \pm 1,2)$; $\Delta H_2 = (41,6 \pm 1,4)$; $\Delta H_3 = (72,3 \pm 3,4)$; $\Delta H_4 = (44,8 \pm 1,8)$ кДж/моль). Строение реакционного центра вносит решающий вклад в значение энтальпий, в то время как число структурных звеньев влияет незначительно.



При расчете энергий активации использовались пероксильные радикалы с четырьмя и пятью атомами углерода в цепи; а вместо макромолекул ПВС применялись бутанол-2 и пропанол-2. Для разных моделей были получены близкие значения E_a ($E_{a(1)} = 83,1 \pm 4,0$; $E_{a(2)} = 47,7 \pm 4,2$; $E_{a(3)} = 74,8 \pm 4,5$; $E_{a(4)} = 42,4 \pm 5,8$ кДж/моль), что также подтверждает определяющую роль ближайшего окружения реакционного центра.

Рассчитанные величины тепловых эффектов и энергий активации показывают, что α - и β -гидроксипероксильные радикалы реагируют с ПВС преимущественно по третичной С-Н связи. По литературным данным [3] полярное влияние гидроксильной группы приводит к уменьшению энергии активации и образованию нелинейной структуры переходного состояния.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке госконтракта 2005-РП-16/007 «Научно-образовательный центр «Химия»» и АВЦП Министерства образования науки РФ «Развитие научного потенциала Высшей школы» на 2006-2008 г., код проекта РНП 2.2.1.1.6332.

1. Зимин Ю.С. и др. Окисление поливинилового спирта в водной среде. II. Кинетическая схема процесса // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49, Вып. 2. С. 58-62.
2. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry.–Chichester: John Wiley & Sons, 1999.–429p.

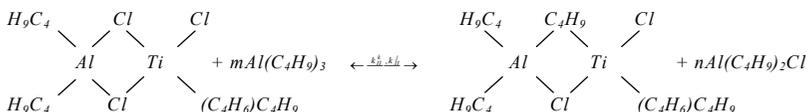
3. Денисова Т.Г. Денисов Е.Т. Геометрия переходного состояния и полярный эффект в реакциях пероксильных радикалов с кислородсодержащими соединениями // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 3. – С. 325-330.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ПЕРЕХОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Хусаинова Ю.Т., Гиззатова Э.Р., Абдулова Э.Н.
Башкирский государственный университет, Уфа

Кинетическая неоднородность активных центров полимеризации часто влечет за собой изменение кинетической активности всей каталитической системы в целом. Одной из возможных причин такого изменения является переход одного активного центра в другой. В предлагаемой работе рассматриваются активные центры полимеризации для каталитической системы $TiCl_4$ -ДИБАХ.

Проведенные исследования показали, что наиболее вероятный переход реализуется следующей схемой [1]:



В этом случае необходимо рассчитать параметры, характеризующие возможность протекания реакции перехода: k_i – константы скоростей реакций перехода, ΔG – вероятность перехода, ΔE – общую энергию.

Константы k_i определяются по формуле Аррениуса:

$$k_i = A_i \cdot \exp(-\Delta E/RT),$$

где $A_i = 10^{10} \text{ см}^3/\text{с}$, $T = 298 \text{ К}$, $R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

Используя квантово-химические методы расчета, рассчитываются энтальпия (ΔH), энтропия (ΔS) и энергия молекул, которые при подстановке в соответствующие формулы выдают значения других параметров[2]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta E = E_{\text{II}} + E_{\text{ZPE}} - E_{\text{I}} + E_{\text{ZPE}}$$

Приводимая здесь методика расчета констант скоростей реакций перехода позволяет в дальнейшем уточнять кинетическую схему процесса и решать обратную кинетическую задачу поиска значений кон-