

Облікова картка ДіР



I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0213U001965

Державний реєстраційний номер: 0111U009943

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 18-03-2013

II. Етап виконання ДіР

Номер етапу: 1

Назва етапу: Дослідження реакцій окислення тіоефірів активованими формами пероксиду водню

Початок етапу: 01.2012

Закінчення етапу: 12.2012

Вид звітного документа: Проміжний звіт

III. Відомості про виконавця ДіР

Повне найменування юридичної особи (або ПІБ фізичної особи): Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка

Код за ЄДРПОУ: 05420735

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Розмір організації:

Телефон: 3116830, 3116830

IV. Відомості про співвиконавців ДіР

V. Відомості про замовника ДіР

VI. Джерела, напрями та обсяги фінансування ДіР

Підстава для проведення ДіР:

Напрямок фінансування: 2.1 - фундаментальні дослідження

Джерела фінансування

7713 - кошти держбюджету

Код програмної класифікації видатків і кредитування (КПКВК): 6541030

Фактичний обсяг фінансування (тис. грн.): 1530.9

VII. Відомості про ДіР

Назва роботи українською:

Дослідження каталітичних реакцій вуглеводнів та інших продуктів коксохімії з метою пошуку нових шляхів їх застосування

Назва роботи англійською:

Studies of the catalytic reactions of hydrocarbons and other cokechemistry products for the search of new ways of their use

Реферат українською:

Об'єкт дослідження: реакції діетилсульфіду (Et_2S) з пероксидом водню (H_2O_2) та його активованими формами у водних і водно-спиртових розчинах ($\text{H}_2\text{O} / \text{ROH}$) змінного складу. Мета дослідження: вивчення впливу складу розчинника вода-спирт на кінетику й механізми окислення Et_2S активованими формами H_2O_2 ; пошук оптимальних умов активації H_2O_2 борною $\text{B}(\text{OH})_3$ та кремнієвою кислотами в реакціях селективного окислення тіоефірів. Методи досліджень: кінетичні методи, ГРХ, рН - метрія, квантово-хімічні розрахунки. Встановлено, що добавки $\text{B}(\text{OH})_3$ приводять до значного зростання швидкості окислення Et_2S пероксидом водню у воді й у водно-спиртових середовищах $\text{H}_2\text{O}/\text{ROH}$ ($\text{ROH} = \text{EtOH}, i\text{-PrOH}, t\text{-BuOH}, \text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$). Каталітичний ефект $\text{B}(\text{OH})_3$ обумовлено проміжним рівноважним утворенням аніонів монопероксоборату (MPB) й дипероксоборату (DPB). Перехід від водних до водно-спиртових розчинів приводить до помітного збільшення розчинності Et_2S . Константи швидкості як некаталітичних, так і каталітичних (kMPB і kDPB) маршрутів окислення Et_2S знижуються у ряді $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH} > \text{EtOH} > i\text{-PrOH} > t\text{-BuOH}$ й зі збільшенням концентрації спирту в розчині, при цьому у всіх середовищах $k\text{DPB} \gg k\text{MPB} \gg k\text{OON}$. Найбільший інтерес має система етиленгліколь/вода, для якої зниження констант швидкості в порівнянні з водними розчинами найменше, а каталітичний ефект борату є високим. Методом DFT встановлено, що окислення диметилсульфіду (Me_2S) пероксидами (XOOH) в залежності від природи X може перебігати за двома механізмами. В реакції Me_2S з пероксидом водню ($\text{X}=\text{H}$) безпосереднім реагентом є молекула HOOH , а у реакціях з моно- ($\text{X}=\text{B}(\text{OH})_3$) і дипероксоборатом ($\text{X}=\text{B}(\text{OH})_2\text{OOH}$) - реагент, що містить фрагмент "оксиду води" $\text{X}-(+\text{OH})-\text{O}-$. Теоретичне відношення констант швидкості реакцій Me_2S з H_2O_2 , MPB й DPB дорівнює 1:4:80, що практично збігається з експериментальним значенням для реакцій окислення Et_2S . Встановлено, що добавки метасиліката натрію приводять до зростання швидкості окислення Et_2S пероксидом водню у водних розчинах. Отримані дані узгоджуються з механізмом, що включає рівноважне утворення активного пероксополісилікату та його взаємодію з Et_2S . Визначено константу стійкості пероксополісилікату ($K=1,4$ л/моль) й константу швидкості його реакції з Et_2S ($k = 0,15-0,3$ л/моль с). Знайдено, що в реакціях з Et_2S пероксополісилікат відповідно в 6 та 3 рази активніший за H_2O_2 та MPB, але приблизно в 20 разів поступається пероксокарбонату. Отримані результати мають значення для розробки нових вискоєфективних систем для знесірчення рідких продуктів коксування, утилізації сірковмісних екотоксикантів (пестицидів, отруйних речовин) та пошуку нових застосувань компонентів коксохімічних фракцій.

Реферат англійською:

Object of research: the reaction of diethylsulfide (Et_2S) with hydrogen peroxide (H_2O_2) and its the activated forms in water and water-alcohol solutions ($\text{H}_2\text{O} / \text{ROH}$) variable composition. The aim of the research: the study of the influence of composition of the solvent water-alcohol on the kinetics and mechanisms of oxidation Et_2S by activated forms of H_2O_2 ; the search of optimal conditions of activation of H_2O_2 boric $\text{B}(\text{OH})_3$ and silicic acids in the reactions of selective oxidation of thioethers. Research methods: the kinetic methods, GLC, pH - metry, quantum-chemical calculations. Additions of $\text{B}(\text{OH})_3$ result in considerable accelerate of oxidation of Et_2S by H_2O_2 in water and in the water-alcohol solutions $\text{H}_2\text{O}/\text{ROH}$ ($\text{ROH} = \text{EtOH}, i\text{-PrOH}, t\text{-BuOH}, \text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$). A catalytic

effect $B(OH)_3$ is conditioned intermediate equilibrium formation of anions of monoperoxoborate (MPB) and diperoxoborate (DPB). A transition from water to aqueous-alcohol solutions results in the noticeable increase of solubility of Et_2S . The rate constants as uncatalytic as catalytic (k_{MPB} and k_{DPB}) routes of oxidation of Et_2S go down among $HOC_2H_4OH > EtOH > i-PrOH > t-BuOH$ and with growth of concentration of alcohol in solution, here in all environments of $k_{DPB} \gg k_{MPB} \gg k_{OOH}$. Most interest presents system ethyleneglycol/water, which the decline of rate constants by comparison to water solutions is the least for, and the catalytic effect of borate is high. DFT-method showed that oxidation of dimethylsulfide (Me_2S) by peroxides ($XOOH$) depending on nature X can flow on two mechanisms. In the reaction of Me_2S with the hydrogen peroxide ($X=H$) a direct reagent is a molecule of $HOOH$, and in reactions with mono- ($X=B(OH)_3$) and diperoxoborate ($(X=B(OH)_2OOH)$) - a reagent is contained by the fragment of "oxide of water" of ($X-(+OH)-O-$). Theoretical ratio of rate constants of reaction Me_2S with H_2O_2 , MPB and DPB is 1:4:80, that practically coincides with an experimental value for the reactions of oxidation of Et_2S . Additions of sodium metasilicate to accelerate of oxidation of Et_2S by H_2O_2 in water solutions. These data are consistent with a mechanism, including equilibrium formation of active peroxopolisilicate and its interaction with Et_2S . The constant of stability of peroxopolisilicate ($K=1,4 \text{ l/mol}$) and rate constant its reaction with Et_2S ($k = 0,15-0,3 \text{ l/mol c}$) were founded. Peroxopolisilicate in reactions with Et_2S accordingly in 6 and 3 times more active than H_2O_2 and MPB, however approximately in 20 times lower than peroxocarbonate. The results are of importance for the development of new high-efficiency systems for desulphurization of liquid products of coking, recycling of sulfur-containing ecotoxics (pesticides, toxic substances) and the search for new applications of the components of the cokechemistry fractions.

Індекс УДК: 544, 541.127 : 541.128 : 541.19 : 547.21

Коди тематичних рубрик: 31.15

Керівники роботи

Власне Прізвище Ім'я По-батькові: Лобачов Володимир Леонідович

Науковий ступінь:

Вчене звання:

Ідентифікатор ORCID ID:

Додаткова інформація:

VIII. Наукова (науково-технічна) продукція (НТП)

Назва НТП українською: Нові каталітичні системи розкладу сірковмісних екотоксикантів

Назва НТП англійською: New catalytic systems of destruction of sulphur-containing ecotoxics

НТП, яку передбачалося створити:

Причини, через які НТП не було створено:

Отримані результати:

Галузь застосування:

Реєстраційний номер картки технології:

Опис НТП: Запропоновані каталітичні системи, що можуть бути використані в пошуку нових шляхів знесірчення нафтових фракцій, рідких продуктів коксування та розкладу сірковмісних екотоксикантів, складаються з водних та водно-спиртових розчинів пероксида водню, активованого борною кислотою H_3BO_3 або метасилікатом натрію Na_2SiO_3 . Встановлено, що каталітичний ефект в окисленні діетилсульфіду обумовлено проміжним утворенням монопероксоборату, дипероксоборату (у випадку H_3BO_3) та пероксополісилікату (Na_2SiO_3).

Соціально-економічна спрямованість НТП:

Вплив НТП на довкілля:

Впровадження НТП: Не впроваджено

Практична реалізація НТП

Початок етапу: Не визначено

Закінчення етапу:

Споживачі продукції: Підприємства коксохімічної промисловості

Перспективні ринки: Україна

Характер співробітництва з інвестором

Потрібний обсяг інвестицій, тис. грн.: 0

Права, що надаються інвестору після завершення роботи:

Наявність бізнес-плану: Ні

Техніко-економічне обґрунтування: Ні

Потенціальний обсяг продажу, тис. грн.: 0

Очікуваний термін окупності (років): Не визначено

Додаткова інформація: За договорами

IX. Бібліографічний опис

1. Лобачев, В. Л. Кинетика окисления диэтилсульфида пероксидом водорода и пероксиборатами в водно-спиртовых растворах [Текст] / В. Л. Лобачев, Л. М. Дятленко, Г. П. Зимцева // Теорет. и эксперим. химия. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 168 – 173; 2. Лобачев, В. Л. Кинетика окисления диэтилсульфида в водных растворах H_2O_2 – Na_2SiO_3 [Текст] / В. Л. Лобачев, Л. М. Дятленко, Г. П. Зимцева // Теорет. и эксперим. химия. – 2012. –

Т. 48, № 5. - С. 322 - 227; 3. Митченко, С. А. Структура и термодинамическая стабильность нового алкилвинильного производного платины(IV) - возможного интермедиата $C(sp^2) - C(sp^3)$ сочетания [Текст] / С. А. Митченко, О. В. Хазипов, Т. В. Краснякова // Теорет. и эксперим. химия. - 2012. - Т. 48, № 4. - С. 230 - 234; 4. Необычная региоселективность иодплатинирования тройной C - C связи метилпропиолата в системе $MeI - Pt(II) - NaI$ - ацетон [Текст] / С. А. Митченко, О. В. Хазипов, М. Ю. Зубрицкий, Т. В. Краснякова, Н. С. Силина // Теорет. и эксперим. химия. - 2012. - Т. 48, №5. - С. 315 - 321. 5. Литвиненко, С. Л. Механизм хлорирования метана в системе $HOCl - H_2O$ и синглет - триплетная преактивация реагента. Анализ методом DFT [Текст] / С. Л. Литвиненко, Е. С. Рудаков // Теорет. и эксперим. химия. - 2012. - Т. 48, №4. - С. 212 - 216.

Х. Заключні відомості

Керівник юридичної особи

Попов Анатолій Федорович

Перелік осіб-виконавців

Анікеева Н. М.

Безбожна Т. В.

Волкова Л. К.

Жихарев І.В.

Зарайський А. П.

Зубрицький М. Ю.

Карпічев Є. А.

Краснякова Т. В.

Литвиненко С. Л.

Мітченко С. А.

Редько А. М.

Рудаков Є. С.

Фролова І. Б.

Хазіпов О. В.

Янатєва Н. С.

Відповідальний за підготовку

облікових документів

Телефон

Реєстратор

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**

