УДК 547:54-3

А.Л. Перкель

НАУЧНАЯ ШКОЛА Б.Г. ФРЕЙДИНА ПО ИЗУЧЕНИЮ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Процессы жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом с целью получения ценных кислородсодержащих продуктов занимают ключевые позиции в промышленности органического синтеза. Среди них совместное получение фенола и ацетона на основе реакции окисления кумола, окисление парафина (смеси твёрдых или жидких углеводородов выделяемых из нефти) до синтетических жирных кислот (СЖК), окисление циклогексана до циклогексанола, циклогексанона и адипиновой кислоты (ключевые стадии в промышленных синтезах капролактама (найлона – 6) и нейлона (найлона – 6,6)) и многие другие. Кроме того, процессы окисления органических соединений, протекающие в природе и технике, могут иметь и крайне нежелательный характер и приводить к так называемой термоокислительной деструкции конструкционных материалов, смазочных масел, растворителей и др., особенно, в тех случаях, когда они эксплуатируются в присутствии кислорода и при повышенных температурах.

Доктор химических наук, профессор Б.Г. Фрейдин в 80-е годы

Реакции окисления органических соединений молекулярным кислородом за редким исключением протекают с низкой селективностью вследствие образования большого количества побочных кислородсодержащих продуктов. Для того, чтобы совершенствовать технологические процессы получения целевых продуктов, и разрабатывать меры для предотвращения термоокислительной деструкции необходимо изучить механизмы реакций, протекающих в ходе окислительных процессов. А это оказалось не очень простой задачей, несмотря на более чем вековой период работы многочисленных коллективов химиков во всём мире над указанной выше проблемой.

На кафедре технологии основного органического синтеза (ТООС) проблемами реакций жидкофазного окисления органических соединений занимаются более 30 лет. Поскольку по этой тематике подготовлено десять кандидатских и одна докторская диссертация, опубликовано более 230 научных работ, то можно говорить о функционировании на кафедре научной школы.

Создание и становление научной школы КузГТУ по изучению процессов жидкофазного окисления органических соединения молекулярным кислородом неразрывно связано с приходом на кафедру ТООС доктора химических наук Б.Г. Фрейдина.

Фрейдин Бениамин Григорьевич (19.05.1921-26.08.1993) родился в г. Петрограде. В 1939 г. поступил на химический факультет Ленинградского университета. В октябре того же года был призван в армию. До Великой Отечественной воины войны служил в стрелковой части. После учёбы в Авиационной школе, служил авиамехаником в учебных, а затем боевых авиаполках на Карельском фронте. После демобилизации в 1946 г. Фрейдин Б.Г. начал работать в качестве химика-исследователя в заводской лаборатории. В 1950 г. без отрыва от производства завершил высшее образование в Ленинградском государственном университете по специальности органическая химия и начал работу в Центральной научно-исследовательской лаборатории треста "Нефтемаслозаводы" в области жидкофазного окисления органических соединений, которую не прерывал после перевода в 1955 г. во Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтехимических процессов (ВНИИНефтехим). В это же время Б.Г.Фрейдин стал учеником проф. В.К. Цысковского – главного химика СССР по проблеме окисления парафина. В 1960 г. защитил кандидатскую диссертацию “О каталитических воздействиях в процессе окисления жидких парафинов”. На основе плодотворной работы во ВНИИНефтехиме Б.Г.Фрейдиным подготовлена и защищена в 1972 г. докторская диссертация “Исследования в области химизма процессов жидкофазного окисления насыщенных соединений”.

В 1973 году Б.Г. Фрейдин, будучи уже известным учёным в области процессов жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом, переехал в г. Кемерово и был принят на должность заведующего кафедрой органической химии недавно созданного КемТИППа.

Весной 1977 года Б.Г. Фрейдин был избран заведующим кафедрой ТООС Кузбасского политехнического института и с начала нового учебного года приступил к работе. Вскоре на кафедру ТООС перешли из КемТИППа старший научный сотрудник Ваховская Л.А., аспирант Перкель А.Л. и стеклодув Балыбин Г.М. Началась кропотливая работа по созданию экспериментальной базы, необходимой для изучения процессов жидкофазного окисления. До Б.Г.Фрейдина на кафедре ТООС не работал ни один хроматограф, не было спектральных приборов. Поэтому он серьёзно занялся оснащением кафедры. Велика роль в этом процессе и заведующей лабораториями кафедры О.И.Хлебниковой, которую Фрейдин Б.Г. очень ценил. Уже к 1980 г. на кафедре ТООС была в основном создана экспериментальная база для изучения процессов жидкофазного окисления.

Следующей и основной по значимости в создании научной школы Б.Г. Фрейдина стала задача подготовки научных кадров. В 1979 г. на кафедре ТООС была открыта аспирантура по специальности 02.00.03 – «Органическая химия», а затем и по специальности 05.17.04 – «Технология органических веществ». Аспиранты Б.Г.Фрейдина, поступившие в очную аспирантуру по специальности 02.00.03 – «Органическая химия» в Кемеровский государственный университет (Перкель А.Л., Цехина Н.Н.), начали работать на кафедре ТООС с 1977 г. и 1978 г. соответственно. В 1979 г. они были переведены в аспирантуру КузПИ. В аспирантуре обучались как выпускники КузГТУ, так и других ВУЗов. Кроме того, подготовка научных кадров велась в рамках хоздоговорных работ, которые в большинстве своем проводились по тематике связанной с процессами окисления. Б.Г.Фрейдин автор более 250 научных работ.

Заметный вклад в теорию и практику реакций жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом внесли:

Ваховская Людмила Александровна, выпускница Томского политехнического института, была ответственным исполнителем ряда хоздоговорных тем, в том числе, связанных с изучением процессов окисления циклогексана и *м*-ксилола, заключёнными с химическими предприятиями г. Кемерово ПО «Азот» и АКЗ соответственно. Ею были получены очень интересные результаты по подбору каталитических систем для процессов окисления циклогексана и *м*-ксилола. Разработаны способы получения катализаторов – нафтенатов металлов переменной валентности. По проблемам реакций окисления опубликовано 10 научных работ и получено 5 авторских свидетельств СССР.

Ваховская Л.А.

Перкель А.Л.

Цехина Н.Н.

Богомольный Г.М.

Негинская Р.В

Фокин А.А.

Гордиенок Н.И.

Воронина С.Г.

Перкель Александр Львович окончил Ленинградский технологический институт холодильной промышленности в 1971 г. Вопросами жидкофазного окисления органических соединений занимается с 1975 г. Стал первым аспирантом Б.Г.Фрейдина кемеровского периода. После окончания аспирантуры остался работать на кафедре ТООС и продолжил научную работу под руководством Б.Г.Фрейдина. В 1981 г. защитил кандидатскую диссертацию «Образование и превращение 2-оксициклогексанона и адипинового ангидрида в процессе окислительной деструкции циклогексана». Результатом развития

научных исследований стала докторская диссертация «Деструкция кислородных производных алифатических и алициклических углеводородов в процессах окисления» (1992 г.). После смерти Б.Г.Фрейдина возглавил научную школу. С 1995 г. профессор, а с 2001 заведующий кафедрой ТООС. Научные интересы А.Л.Перкеля связаны с актуальными проблемами изучения кинетики и механизмов реакций жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом, лежащих в основе промышленных процессов основного органического синтеза, химией пероксидных соединений, а также с анализом сложных смесей кислородсодержащих органических веществ. Полученные А.Л.Перкелем результаты внесли существенный вклад в представления о механизмах деструкции углеродной цепи и образования сложных эфиров в процессах жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом. Перкелем А.Л. автор 134 научных работ и авторского свидетельства СССР.

Цехина Наталья Николаевна, выпускница кафедры ТООС 1971 г., второй аспирант Б.Г.Фрейдина кемеровского периода. В аспирантуре занималась вопросами изучения реакции окисления 2-этилгексанола до 2-этилгексановой кислоты в присутствии солей металлов переменной валентности. В 1982 г. она успешно защитила кандидатскую диссертацию «Окисление 2-этилгексанола в присутствии солей хрома и кобальта». В настоящее время доцент кафедры органической химии КемТИППа. Среди научных интересов Н.Н.Цехиной вопросы автоокисления природных жиров и масел, а также влияния на эти процессы природных антиоксидантов. Цехина Н.Н. автор 100 научных и научно-методических работ, а также 7 авторских свидетельств СССР и патентов РФ. При этом 60 научных работ касаются вопросов жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом.

Богомольный Григорий Михайлович, был третьим аспирантом Б.Г. Фрейдина. Им были получены интересные результаты по механизмам окисления алифатических кетонов и сложных эфиров. На примере реакций окисления этилацетата и изопропилацетата Г.М. Богомольным впервые установлено образование ангидридов карбоновых кислот при окислении сложных эфиров. В настоящее время Г.М.Богомольный - координатор исследовательского отдела фирмы «Teva Pharmaceutical Industries Ltd.», Israel. По проблемам окисления он опубликовал 14 научных работ и получил авторское свидетельство СССР.

Негинская Раиса Васильевна была четвёртым аспирантом Б.Г.Фрейдина в КузПИ. Её задачей стало изучение деструкции углеродной цепи на стадии радикально-цепного окисления вторичных спиртов и при окисления кетонов гидропероксидами. Она защитила диссертацию «Влияние условий на направленность процесса окисления циклогексанола в жидкой фазе» в 1986 г. Ныне Р.В. Негинская начальник отдела ООО "ЛУКОЙЛ-Волгоград НИПИморнефть". По тематике кандидатской диссертации Р.В. Негинской опубликовано 9 научных работ.

Фокин Андрей Алексеевич выпускник кафедры ТООС 1979 г. Во время обучения в аспирантуре (научный руководитель Б.Г.Фрейдин) занимался вопросами деструкции углеродной цепи в процессе окисления ароматических кетонов. В 1985 г. защитил кандидатскую диссертацию «Окисление ароматических кетонов в жидкой фазе молекулярным кислородом». В настоящее время работает в г. Екатеринбурге. В области жидкофазного окисления опубликовал 9 научных работ и получил авторское свидетельство СССР.

Гордиенок Наталья Ивановна, выпускница кафедры ТООС 1977 г., во время учёбы в аспирантуре (научный руководитель Б.Г.Фрейдин) занималась актуальными вопросами кинетики и механизмов окисления этиленгликоля и его олигомеров – продуктов производимых на ООО ПО «Химпром». Ею получены результаты, позволяющие прогнозировать сроки хранения этих важных химических продуктов. В 1987 г. защитила кандидатскую диссертацию «Жидкофазное окисление низших олигомеров этиленгликоля». В настоящее время Н.И.Гордиенок - доцент кафедры физики Кемеровского государственного университета. По вопросам реакций окисления ею опубликовано 12 научных работ и получено авторское свидетельство СССР.

Белков И.А.

Бунеева Е.И.

Шумкина Т.Ф.

Пучков С.В.

Непомнящих Ю.В.

Носачёва И.М.

Котельникова Т.С.

Боркина Г.Г.

Ревков О.А.

Акимов А.А.

Белков Игорь Анатольевич выпускник кафедры ТООС 1981 г. В аспирантуре (научный руководитель Б.Г.Фрейдин) продолжил работы Фокина А.А. по изучению механизма деструкции углеродной цепи при окислении ароматических кетонов на стадии превращения α-кетоспиртов и α-дикетонов. Получены интересные результаты по влиянию природы растворителя на скорость и механизмы реакций. Белковым И.А. опубликовано 11 научных работ и получено авторское свидетельство СССР.

Воронина Светлана Геннадьевна выпускница кафедры ТООС 1985 г. В 1988 г. поступила в аспирантуру (научный руководитель Б.Г.Фрейдин, научный консультант А.Л.Перкель). Занималась изучением механизмов окислительной деструкции простых и сложных эфиров. В 1992 г. успешно защитила кандидатскую диссертацию «Кинетика, реакционная способность и особенности механизма окислительной деструкции сложных эфиров». С октября 1993 г. работает на кафедре ТООС старшим научным сотрудником, старшим преподавателем, доцентом. Продолжает активно заниматься научно-исследовательской работой. Область научных интересов - реакции жидкофазного окисления органических соединений, химия пероксидных соединений и анализ органических веществ. С 2001 г. Воронина С.Г. руководит аспирантурой. Завершает работу над докторской диссертацией. Является автором 67 научных работ.

Бунеева Елена Ильинична, выпускница кафедры ТООС 1989 г., в том же году поступила в аспирантуру (научный руководитель Б.Г.Фрейдин). В 1994 г. защитила кандидатскую диссертацию «Влияние карбонильных соединений на кинетику и механизм окисления вторичных спиртов». После окончания аспирантуры Бунеева Е.И. осталась работать на кафедре ТООС в качестве научного сотрудника, старшего преподавателя, доцента. Была научным консультантом диссертационной работы Пучкова С.В. Бунеева Е.И. автор 38 научных работ.

Шумкина Татьяна Фёдоровна, выпускница кафедры ТООС 1992 г. В этом же году поступила в аспирантуру (научный консультант, а после смерти Б.Г.Фрейдина и научный руководитель А.Л.Перкель, научный консультант С.Г.Воронина). В диссертационной работе занималась изучением кинетики и механизма окисления циклогексанона пероксилауриновой кислотой. Получены полезные данные для понимания механизмов образования эфиров первичных спиртов и лактонов в процессах автоокисления. В 1997 г. Шумкина Т.Ф. защитила кандидатскую диссертацию «Влияние карбоновых кислот и соединений металлов переменной валентности на реакцию Байера-Виллигера». По материалам диссертационной работы опубликовано 11 научных работ.

Пучков Сергей Вениаминович, выпускник кафедры ТООС 1996 г., поступил в аспирантуру в 1997 г. (научный руководитель А.Л. Перкель, научный консультант Е.И. Бунеева). Занимался вопросами влияния спиртовой и сложноэфирной групп на реакционную способность СН-связей алкоксильных фрагментов циклогексанола и его ацетата. В 2001 г. защитил кандидатскую диссертацию « Реакционная способность СН-связей циклогексанола и его ацетата в процессе жидкофазного окисления» После

завершения учёбы в аспирантуре остался на кафедре ассистентом. В настоящее время доцент кафедры ТООС, активно занимается научно-исследовательской работой по проблемам реакций окисления карбонилсодержащих соединений. Пучков С.В. автор 37 научных работ.

Непомнящих Юлия Викторовна выпускница кафедры ТООС 2000 г. В том же году поступила в аспирантуру (научный руководитель А.Л. Перкель). Учёбу в аспирантуре совмещала с преподавательской деятельностью. Диссертационное исследование связано с выявлением особенностей окислительной деструкции карбонилсодержащих соединений по β-СН-связям. Полученны результаты, имеющие существенную научную новизну. В настоящее время ассистент кафедры ТООС Непомнящих Ю.В. завершает работу над кандидатской диссертацией. Ею опубликовано 22 научные работы.

Носачёва Ирина Михайловна выпускница кафедры ТООС 2000 г. В том же году поступила в аспирантуру (научный руководитель А.Л. Перкель). Учёбу в аспирантуре совмещала с преподавательской деятельностью. Научная работа Носачёвой И.М. касалась вопросов кинетики и механизмов образования пероксиэфиров в реакциях автоокисления органических веществ. Получены интересные результаты по соотношению гомолитических и гетеролитических каналов распада пероксиэфиров вторичных гидропероксидов. Диссертационная работа не была завершена. Носачёвой И.М. опубликовано 8 научных работ.

Котельникова Татьяна Сергеевна выпускница кафедры ТООС 2003 г. В том же году поступила в аспирантуру (научный руководитель С.Г.Воронина). Учёбу в аспирантуре совмещала с преподавательской деятельностью на кафедре ТООС. Диссертационная работа была посвящена оценке каналов образования побочных циклогексиловых эфиров моно- и дикарбоновых кислот в процессе окисления циклогексана и влияния на них муравьиной кислоты. Защитила диссертационную работу «Оценка путей образования побочных сложноэфирных продуктов в процессе жидкофазного окисления циклогексана» 20.02.2009 г. в учёном совете Кемеровского государственного университета. Старший преподаватель Котельникова Т.С. опубликовала по теме диссертации 17 научных работ.

Боркина Галина Глебовна выпускница кафедры ТООС 2004 г. В том же году поступила в аспирантуру (научный руководитель А.Л.Перкель). Учёбу в аспирантуре совмещала с преподавательской деятельностью на кафедре ТООС. Г.Г. Боркиной была поставлена задача изучить реакционную способность и механизм окисления α,β-ненасыщенных карбоновых кислот. При выполнении диссертационной работы столкнулась с непредвиденными затруднениями, связанными с отсутствием надёжных методов газохроматографического определения этих соединений. Для решения последней задачи Г.Г.Боркина разработала новый метод определения α,β-ненасыщенных карбоновых кислот в виде их морфолиновых производных. В настоящее время инженер кафедры ТООС Боркина Г.Г. продолжает работу над кандидатской диссертацией. Она автор 10 научных работ.

Ревков Олег Анатольевич, выпускник кафедры ТООС 2004 г., дипломант Всероссийского конкурса студенческих научных работ 2004 г. Ещё во время обучения в университете показал недюжинные способности к математическому моделированию химических реакций. Поступил в аспирантуру в 2005 г. (научный руководитель А.Л. Перкель). Хотя по семейным обстоятельствам Ревков О.А. не завершил обучение в аспирантуре и ушёл из КузГТУ, он продолжает активно сотрудничать с научной школой. Ревков О.А. автор 18 научных работ.

Акимов Александр Александрович выпускник кафедры ТООС 2007 г. В том же году поступил в аспирантуру (научный руководитель А.Л.Перкель). Тема его диссертационного исследования – изучение реакционной способности α-кетоспиртов – важнейших предшественников деструкции углеродной цепи.

Помимо вышеперечисленных представителей научной школы вопросами жидкофазного окисления занимались доцент Крутская Л.В.; ассистент Орлова Т.И.; аспиранты (по тем или иным причинам не завершившие обучение): Бадебкина Е.М., Андронова И.М., Черяпкин А.Б., Вдовенко О.В., Караваева А.В., а также ряд студентов кафедры ТООС (имеющих научные публикации по тематике научной школы): Абдулова О.В., Альфонсова О.Ю., Белов С.А., Бородина О.В., Бундина И.В., Волосатова Г.И., Ворошилов В.А., Ворошилова Н.М., Гинтер С.В., Гольдман О.В., Гумбрис Е.Г., Гусева И.В., Гущина Е.А., Долгих В.В., Елунина Е.Н., Иванова Л.Е., Ивко Е.В., Калемасова Г.А., Миранцова Н.А., Москвин И.Е., Новокрещёнова Л.Ф., Пинтегова Н.Н., Полудина Н.В., Скороходов А.В., Смирнова Т.Я., Столянкова С.П., Чижевская Я.Г., Хапилова О.М., Холошина Г.А., Чуйко Л.П., Шимко Е.И., Ярыш О.Н.

Исследования школы Б.Г.Фрейдина, можно условно разделить на три основных направления:

- изучение кинетики и механизмов радикально-цепных и нецепных реакций, происходящих в процессе жидкофазного окисления различных классов органических соединений;
- совершенствование технологических процессов жидкофазного окисления с точки зрения повышения их селективности;
- разработка методов аналитического определения кислородсодержащих соединений в продуктах окисления органических веществ.

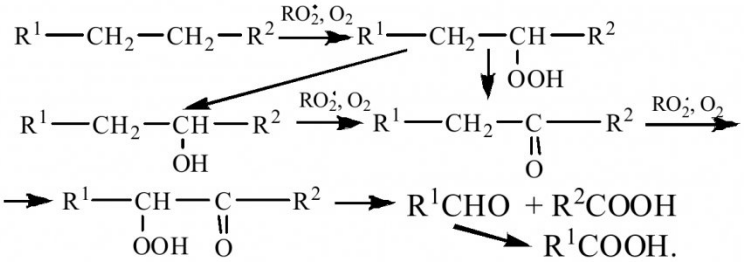
В рамках первого направления изучались окислительные превращения углеводородов и их кислородных производных: спиртов, альдегидов, кетонов, α-кетоспиртов, α-дикетонов, простых эфиров,

сложных эфиров, насыщенных и α,β-ненасыщенных карбоновых кислот.

Характерной особенностью научной школы Б.Г.Фрейдина является широкое использование в качестве объектов исследования модельных соединений. Это позволяло даже в сложных случаях получать однозначные результаты. И хотя практически во всех случаях полученные результаты имели существенную научную новизну, к вершине теоретических достижений школы Б.Г.Фрейдина необходимо, прежде всего, отнести обоснование механизмов окислительной деструкции углеродной цепи, приводящих к ангидридам карбоновых кислот.

Руководители родственных научных школ на VI Всесоюзной научной конференции по окислению органических соединений в жидкой фазе (22-26 сентября 1986 г., г. Львов).Слева направо: проф.Фрейдин Б.Г, проф.Александров Ю.А., проф. Денисов Е.Т.; первый справа – проф. Черняк Б.И.

В.Лангенбеком и В.Притцковым в 50-е годы прошлого века была предложена схема (механизм) деструкции углеродной цепи предполагающий последовательное образование моногидропероксида, кетона, α-кетогидропероксида, распадающегося затем на эквимолярные количества карбоновой кислоты и альдегида; последний в окислительной среде превращался в карбоновую кислоту (схема (1)):

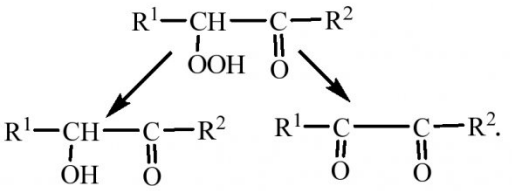


(1)

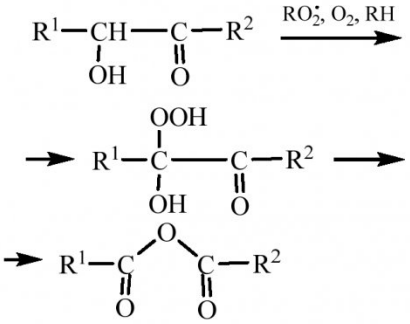
И хотя схема Лангенбека-Притцкова в 60-е годы являлась общепринятой, стали накапливаться экспериментальные данные, которые она не могла объяснить.

В 1978 г. А.Л. Перкелем в составе продуктов окисления циклогексана, циклогексанона и 2-оксициклогексанона впервые обнаружен ангидрид адипиновой кислоты.

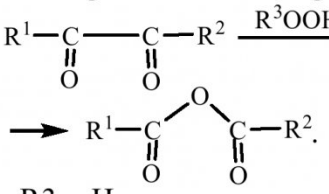
Позднее образование ангидридов карбоновых кислот установлено при окислении алифатических кетонов (Г.М.Богомольный) и ароматических кетонов (А.Л.Перкель, А.А.Фокин, С.Г.Воронина). Было впервые показано (А.Л.Перкель), что первичные продукты окисления кетонов - α-кетогидропероксиды распадаются преимущественно без деструкции углеродной цепи с образованием α-кетоспиртов и α-дикетонов.


(2)

Оказалось, что ангидриды карбоновых кислот образуются при радикально цепном окислении α-кетоспиртов:


(3)

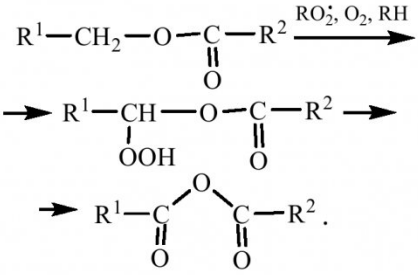
и нецепном окислении α-дикетонов пероксикислотами, пероксидом водорода и гидропероксидами:


(4)

R3 = H, алкил, ацил

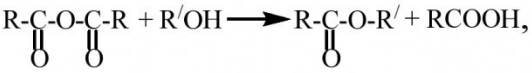
Более подробно вопросы деструкции углеродной цепи рассмотрены в обзорной статье [1].

Образование ангидридов карбоновых кислот возможно и при окислении сложных эфиров (Г.М.Богомольный, С.Г.Воронина, А.Л.Перкель):

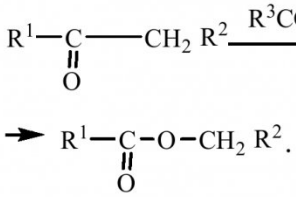

(5)

Более подробно работы научной школы, касающихся вопросов окисления сложных эфиров, рассматривается в обзорной статье [2].

Ещё одним важным достижением научной школы Б.Г.Фрейдина явилось выяснение каналов образования сложных эфиров в процессах окисления органических соединений (А.Л.Перкель, С.Г.Воронина, Т.Ф.Шумкина, Т.С.Котельникова). Впервые было показано, что в зависимости от строения сложные эфиры образуются либо путём ацилирования спиртов ангидридами, образующимися по реакциям (3)-(5):


(6)

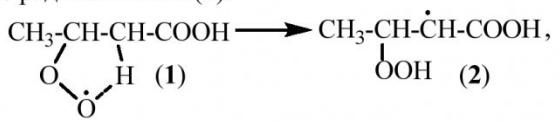
либо при окислении кетонов пероксикислотами по Байеру-Виллигеру:


(7)

Вопросы образования сложных эфиров рассмотрены в обзорах [1,3], а более поздние сведения, касающиеся участия в процессе эфирообразования муравьиной кислоты в работе [4].

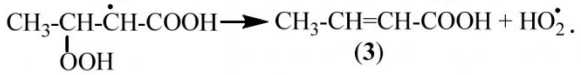
Среди работ последнего десятилетия существенную научную новизну имеют данные по деструкции

β-кетопероксильных радикалов (Ю.В.Непомнящих, И.М.Носачёва, С.В.Пучков, А.Л.Перкель). Оказалось, что образующиеся при окислении карбонилсодержащих соединений по β-СН-связям пероксильные радикалы типа (**1**) не превращаются в гидропероксиды (как это обычно имеет место в случае других пероксильных радикалов), а подвергаются внутримолекулярной изомеризации в углеродцентрированные радикалы типа (**2**):



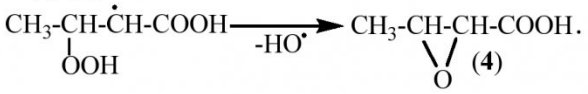
(8)

На примере реакции окисления бутановой кислоты показано, что радикал (**2**) распадается в двух направлениях с образованием α,β-ненасыщенной кислоты (**3**)



(9)

или α,β-эпоксикислоты (**4**) [5]:



(10)

Дальнейшие превращения α,β-ненасыщенных кислот и α,β-эпоксикислот предстоит ещё изучить.

Работы прикладного характера, **направленные на совершенствование технологических процессов**, проводились в рамках хоздоговорных, госбюджетных и диссертационных работ. Важнейшая из них как с прикладной, так и с научной точки зрения была посвящена поиску селективных катализаторов окисления циклогексана (руководитель Б.Г.Фрейдин, ответственный исполнитель Л.А.Ваховская). Было установлено, что смесь нафтенатов хрома и никеля позволяет не только повысить селективность, но и изменить направленность процесса окисления циклогексана. Этот катализатор в отличие от традиционно применяемого в промышленности нафтената кобальта приводит к значительному увеличению отношения циклогексанон/циклогексанол, что позволяло существенно снизить затраты на дегидрирование последнего. Катализатор прошёл опытно-промышленные испытания, но внедрить его не удалось.

Прикладная направленность была и у диссертационной работы Н.Н. Цехиной. В ней были разработаны катализаторы для селективного окисления 2-этилгексанола в 2-этилгексановую кислоту, используемую в промышленности для производства пластификаторов. Прикладные элементы были и у диссертационных работ Н.И.Гордиенок и И.А.Белкова. Результаты первой позволяли прогнозировать допустимые сроки хранения олигомеров этиленгликоля, а одной из задач второй являлась разработка новых низкотемпературных инициирующих систем для реакций полимеризации на основе α-дикетонов и гидропероксидов.

К сожалению, более пятнадцати последних лет хоздоговорные работы, связанные с проблемами окисления, на кафедре ТООС не выполнялись. Однако в последнее время наметились определённые перспективы сотрудничества с ООО ПО «Химпром» по проблеме предотвращения термоокислительной деструкции этилцеллозольва – растворителя, выпускаемого этим предприятием.

Важнейшей составляющей работы научной школы Б.Г.Фрейдина является **разработка методов количественного определения кислородсодержащих соединений**. Продукты окисления даже относительно простых органических веществ содержат в своём составе большое число индивидуальных кислородсодержащих соединений, причём концентрации большинства из них, как правило, невелики. Задача их количественного определения осложняется также тем, что присутствующие в составе реакционных смесей пероксидные и другие лабильные соединения способны распадаться в ходе аналитического определения и искажать его результаты. Поэтому значительное число диссертационных исследований (особенно, последних лет) включают разработку методов определения истинного содержания тех или иных продуктов. По результатам разработки аналитических методов опубликованы 22 научные работы (в том числе и 13 статей в «Журнале аналитической химии») и получено авторское свидетельство СССР. Подробно с возникающими проблемами при определении продуктов окисления органических веществ и путями их устранения можно ознакомиться в обзорной статье [6].

Научная школа Б.Г.Фрейдина продолжает успешно функционировать и после смерти её основателя в 1993 г. Характерной особенностью работы в последние годы является применение расчетных методов для обработки результатов эксперимента. При изучении кинетики химических реакций в существенно большей степени стали применяться методы, основанные на решении обратной кинетической задачи (О.А.Ревков, С.В.Пучков). В арсенал методов научного исследования химических реакций вошли также квантово-химические расчёты (С.В.Пучков). Настораживает лишь то, что, чем больше мы узнаём о процессах жидкофазного окисления, тем явственнее проступает глубина и необъятность стоящих перед исследователем проблем. Поэтому можно не волноваться – их хватит на всех исследователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г.* Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений // Успехи химии. 1994. Т.63. №9. С.793–809

2. *Перкель А.Л., Воронина С.Г.* Реакционная способность и каналы образования продуктов деструкции в реакциях жидкофазного окисления насыщенных сложных эфиров // Журн. прикл. химии. 1999. Т.72. №9. С.1409–1419

3. *Perkel A.L., Buneeva E.I., Voronina S.G.* The pathways of eater formation in the liquid-phase oxidation of saturated hydrocarbons and their oxygen-containing derivatives //Oxid. Commun. 2000. V.23. No1. P.12-28.

4. *Перкель А.Л., Воронина С.Г., Шумкина Т.Ф. Котельникова Т.С* Исследования научной школы Б.Г.Фрейдина в области механизмов образования сложных эфиров в реакциях автоокисления // Вест. Кузбасского гос. тех. ун-та. 2009. №2. С.64-70.

5. *Перкель А.Л., Боркина Г. Г., Воронина С.Г., Котельникова Т.С., Непомнящих Ю.В.,. Пучков С.В, Ревков О.А.* Реакции, снижающие селективность процессов жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом //Ползуновский вестник. 2008. №3. С.113-117

6. *Перкель А.Л. Воронина С.Г.* Устранение искажающего влияния пероксидных соединений при определении кислородсодержащих продуктов окисления органических веществ //Журн. аналит. химии. 1998. Т.53. №4. С.343–363.

Автор статьи:

Перкель
Александр Львович,
докт. хим. наук, проф.,
зав.каф. технологии основного
органического синтеза КузГТУ
email: pal.toos@kuzstu.ru

УДК 504.064.47:628.4.045+504.064.45

И.А. Ощепков, З.А. Худоносова

НАУЧНО – ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (ОНИЛ-4)

Лаборатория создана в 1964 году распоряжением-приказом СНХ Кузбасского экономического района и Минвуза РСФСР. Первый научный руководитель лаборатории доцент Цельм Н.К., с 1973 года профессор Эльберт Э.И., заведующим был Ефремов А.И., которого в 1978 году сменил Ощепков И.А..

Основные направления выполняемых хоздоговорных работ:

- Разработка методов очистки и утилизации сточных вод
- Совершенствование отдельных стадий технологических процессов с целью снижения загрязнения окружающей среды.

Финансирование работ осуществлялось централизованно по планам и программам работ, согласованным с химическими предприятиями, отраслевыми НИИ, проектными институтами, главками – «Союзазот», «Союзхлор», «Союзхимпласт», «Союзхимволокно», «Союзанилпром», Управлениями по науке и технике министерств Минхимпрома и Минудобрений, хозрасчетным научным объединением (ХНО) Росминвуза и контролировались Всесоюзным НИИ «Химавтоматика», из средств Минудобрений и Минхимпрома, по договорам с химическими предприятиями г. Кемерово.

Для выполнения работ по тематике лаборатории привлекался научно-педагогический персонал факультетов КузГТУ: ХТФ, ШСФ, ИЭФ, ГФ и других вузов: КГМА, КемГУ, КемТИПП, а также специализированная токсикологическая лаборатория Западно-Сибирского филиала Международного Центра Экспериментальных медико-биологических исследований при Кемеровской ГМА. Фактическая численность с привлеченными сторонними соисполнителями составляла более 150 человек.

В 1983 году тематику работ, выполняемых в лаборатории, разделили между вновь созданным «Специализированным конструкторско-технологическим бюро промышленной экологии Сибири – СКТБ «Природа», которое возглавил Эльберт Э.И. и непосредственно лабораторией. Научным руководителем лаборатории назначили Ощепкова И.А., а заведующим сначала Жирова В.В., затем Кошелева Е.А., а в 1984 году Худоносову З.А., в настоящее время являющуюся ответственным исполнителем НИОКР по хоздоговорной тематике лаборатории.