

практике для каждого вещества этот вопрос решают эмпирическим методом.

В связи с этим, нами были проведены исследования и найдены эффективные инициаторы кристаллизации для тригидрата ацетата натрия, которые снижают величину переохлаждения до величины не более 5 °С. Записи кривых нагрева и охлаждения показали, что стабильность температуры плавления и кристаллизации при многократном цикле не нарушается, однако величина переохлаждения при этом изменяется. Это связано с тем, что при многократных циклах фазового перехода, из-за различной плотности веществ происходит частичное расслоение компонентов. Кроме того, при нагревании до 80-95 °С из-за частичного испарения кристаллизационной воды нарушается стабильность температуры плавления и кристаллизации.

В результате исследований было установлено, что если в тригидрат ацетата натрия с инициаторами кристаллизации вводить загуститель, то можно исключить расслоение и испарение кристаллизационной воды. Из всех испытанных загустителей эффективным оказался карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). По данным разработкам были получены патенты.

На основании этих исследований нами разработан теплоаккумулирующий материал (ТАМ) на основе тригидрата ацетата натрия. Кроме того, нами были проведены исследования на коррозионную стойкость конструктивных материалов к ТАМ. В результате было установлено, что этот материал коррозионно неактивен к меди, стали углеродистой, алюминий Д16 и других марок. Скорость коррозии для этих материалов не превышает 0,02 мм/год.

Эффективность использования данного материала проверена на тепловозах. Во время отстоя тепловоза в зимнее время двигатель оставляют включенным, чтобы избежать остывания двигателя. При этом расходуется значительное количество топлива. Использование данного материала в тепловозах позволяет поддерживать необходимую температуру двигателя после его выключения и при этом происходит значительная экономия топлива. Данный материал можно использовать и в других термостабилизирующих устройствах, а также для обогрева жилых помещений и полов, для создания комфортных жилетов монтажникам и другим работникам, работающим в экстремальных и аварийных условиях в зимнее время.

### Фундаментальные исследования

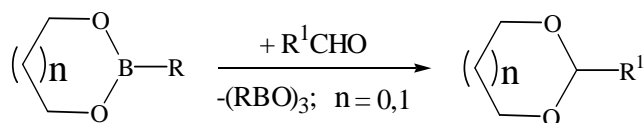
#### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА С 2-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОМ

Брусиловский Ю.Э.<sup>1</sup>, Кузнецов В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины

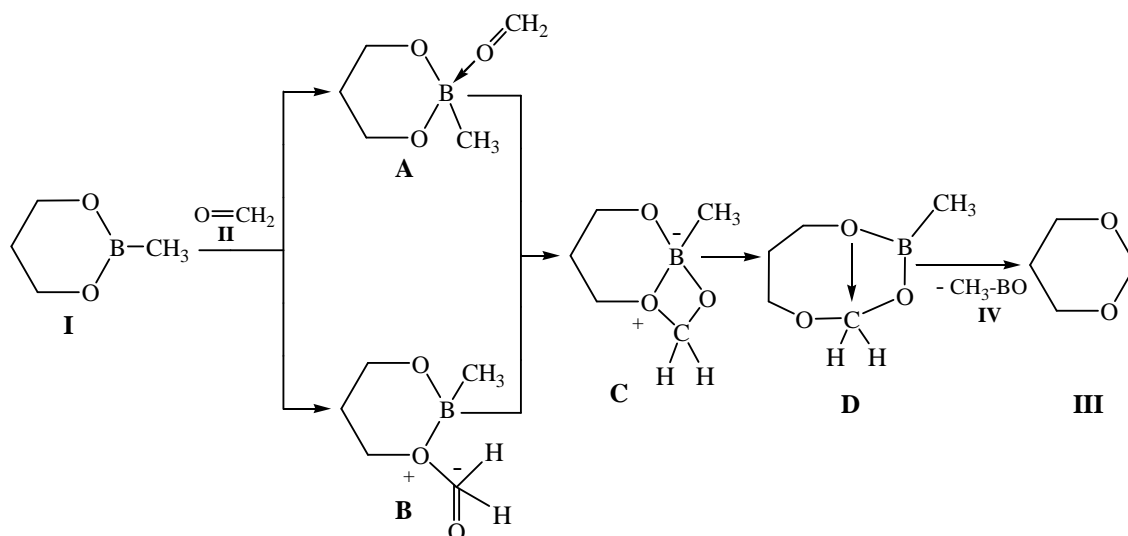
<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

Известно, что взаимодействие 1,3-диокса-2-борадициклоалканов с альдегидами приводит к соответствующим 1,3-диоксадициклоалканам [1-4].



Настоящая работа посвящена моделированию механизма взаимодействия 2-метил-1,3,2-диоксаборинана (I) с формальдегидом с помощью полуэмпирического квантово-химического приближения PM3 в рамках про-

граммного обеспечения HyperChem [5]. Исследуемую реакцию можно рассматривать как цепь последовательных элементарных стадий, начиная от исходного эфира I и до конечного 1,3-диоксана III.



Относительная энергия интермедиатов и переходных состояний (ккал/моль)

Параметры	Реагенты, продукты и интермедиаты						Переходные состояния		
	I + II	A	B	C	D	III + IV	AC	BC	CD
-E	1934.1	1928.4	1936.7	1931.8	1935.6	1905.9	1907.3	1908.0	1929.9
$\Delta E^*$	2.6	8.3	0	4.9	1.1	30.8	29.4	28.7	6.8

\*Относительно интермедиата **B**

Полученные данные (см. таблицу) показывают, что исследуемая реакция должна быть эндотермичной: сумма энергий изолированных молекул реагентов (**I** + **II**) меньше суммы энергий изолированных продуктов (**III** + **IV**) на 28.2 ккал/моль. Таким образом, исходные соединения стабильнее конечных веществ. В молекуле циклического борного эфира имеется два реакционных центра: электронодонорные атомы кислорода (частичный заряд  $\delta = -0.286$ ) и электронодефицитный атом бора ( $\delta = 0.226$ ). В молекуле формальдегида таких центров тоже два: карбонильный атом углерода ( $\delta = 0.297$ ) и кислород ( $\delta = -0.310$ ). Поэтому логично предположить образование на первой стадии процесса двух альтернативных аддуктов – **A** и **B**, изомеризующихся в дальнейшем в цвиттерионный комплекс **C**. Последний через промежуточное восьмичленное соединение **D** превращается в сумму конечных продуктов **III** и **IV**.

Расчетный энергетический профиль исследуемого взаимодействия свидетельствует о том, что наиболее стабильным формированием в приближении РМЗ является ассоциат **B**, а наиболее лабильным, не считая конечных продуктов – аддукт **A** (таблица). Тем не менее, энергия переходных состояний из **A** в **C** и из **B** в **C** (**AC** и **BC** соответственно) сравнимы друг с другом. Поэтому в рамках использованного расчетного приближения можно полагать, что

реакция между циклическим борным эфиром и формальдегидом может в принципе проходить через образование обоих комплексов.

Использованный подход упрощен, поскольку моделирует исследуемое взаимодействие в разряженной газовой фазе, в то время как реальный процесс происходит при смешении жидкого борного эфира с параформальдегидом [1-4]. Вместе с тем полученные результаты дают возможность выделить основные стадии реакции и перейти к углубленному исследованию особенностей механизма с использованием неэмпирических квантово-химических методов расчета.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В.В., Грень А.И. *ЖОХ*. – 1983. Т. 53, вып.6. – С.1432.
2. Кузнецов В.В., Брусиловский Ю.Э. *XX Украинская конференция по органической химии. Тезисы докладов*. – Одесса, 2004. – С.235.
3. Кузнецов В.В., Брусиловский Ю.Э. *Современные наукоемкие технологии*. – 2006. № 2. – С.74.
4. Кузнецов В.В. *Автореферат дисс. докт. хим. наук*. Уфа, 2002. – 48 с.
5. HyperChem 7.01. Trial version. [www.hyper.com](http://www.hyper.com).